

Reversible 1,1-Hydroborierung: Borylininsertion in eine C-N-Bindung und konkurrierende Eliminierung von entweder HBR₂ oder R-H**

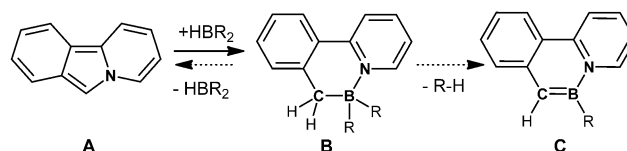
Deng-Tao Yang, Soren K. Mellerup, Xiang Wang, Jia-Sheng Lu und Suning Wang*

Abstract: Borane der allgemeinen Struktur HBR₂ reagieren leicht mit Pyrido[1,2-a]isoindol (**A**) in Form einer 1,1-Hydroborierung. Hierbei kommt es durch die Insertion einer BR₂-Einheit in eine C-N-Bindung zur Ausbildung eines BN-Heterocyclus. Die Untersuchung der Thermoreaktivität des BN-Heterocyclus zeigte, dass die thermische Eliminierung über zwei getrennte, miteinander konkurrierende Routen verläuft: HBR₂-Eliminierung (auch Retrohydroborierung) oder R-H-Eliminierung, abhängig vom jeweiligen Rest R am Boratom und vom Chelatgerüst. Der Mechanismus dieser höchst außergewöhnlichen Reaktionen wurde experimentell und durch quantenmechanische Rechnungen untersucht. Die Adduktbildung zwischen HBR₂ und **A** ist hierbei das entscheidende Zwischenprodukt in der 1,1-Hydroborierung von **A**.

Organoborverbindungen sind eine wichtige Molekülklasse, die in einer Reihe von Gebieten Anwendung finden,^[1] z.B. Wasserstoffspeicherung,^[2] optoelektronische Geräte,^[3–4] Sensoren^[5] und in der organischen Synthese.^[6] Unter den vielzähligen Spezies wurden vor allem Borane (speziell die des Typs HBR₂) auf ihre Anwendung in der Funktionalisierung von Alkenen und Alkinen durch 1,2-Hydroborierung hin untersucht. Diese Reaktivität war ursprünglich von Herbert C. Brown entdeckt worden.^[7] Trotz der vielen Beispiele^[8] von 1,2-Hydroborierungen ist die verwandte 1,1-Hydroborierung weitgehend unerforscht geblieben. Basierend auf der bahnbrechenden Arbeit von Wrackmeyer^[9] berichteten Erker und Mitarbeiter kürzlich über eine 1,1-Carbaborierung^[10] durch einfache Aktivierung der C-C-Bindung infolge der Umsetzung eines internen Alkins mit verschiedenen elektrophilen Boranen (z.B. B(C₆F₅)₃). Diese einzigartige Reaktivität wurde sowohl um die Aktivierung bzw. Insertion einer BR₂-Einheit in eine C=C-Doppelbindung^[11] als auch um die Bildung von Borolderivaten erweitert,^[12] wodurch die potenti-

elle Nützlichkeit einer solchen chemischen Umlagerung aufgezeigt wird. Obwohl einige wenige Beispiele einer formalen 1,1-Hydroborierung an Alkinen unter Anwendung von Aktivierungsreagentien bekannt sind,^[13] ist die direkte 1,1-Hydroborierung von Alkenen oder Alkinen mit gewöhnlichen Boranen, wie HBR₂, äußerst selten.

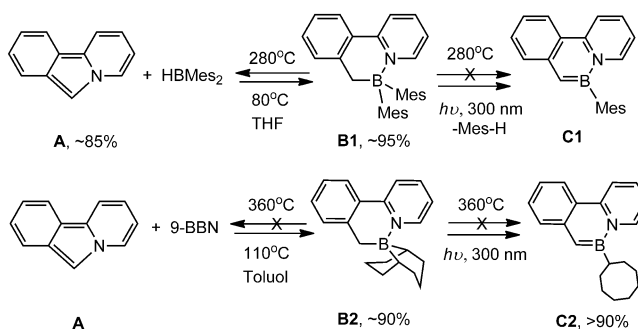
Hier berichten wir über die erste Beobachtung einer einfachen 1,1-Hydroborierung, die durch Addition einer Vielzahl verschiedener HBR₂-Elemente in die C-N-Bindung von Pyrido[1,2-a]isoindol erfolgt (Schema 1, **A**). Auf diese



Schema 1. Reversible Boran-Insertion (**A**→**B**) sowie Photo- und thermische Eliminierungsreaktionen von **B**.

Weise gelingt die Synthese von bekannten^[14] und auch neuartigen BN-Heterocyclen. Des Weiteren haben wir bei der Untersuchung des BN-Heterocyclus **B** entdeckt, dass in Abhängigkeit vom Rest R am Boran und vom Ligandengerüst in **B** das 1,1-Hydroborierungsprodukt entweder thermisch zurück in das entsprechende Boran und **A** reagiert oder unter Eliminierung von R-H ein BN-Phenanthren **C** bildet. Diese bisher beispiellose konkurrierende thermische Eliminierungsreaktion wird ebenfalls dargelegt.

Verbindung **A** wurde aus der thermischen Reaktion von **B1** erhalten, unter dem ursprünglichen Vorsatz, **B1** in die zuvor berichtete und stark lumineszierende Verbindung **C1** (Schema 2)^[14] umzuwandeln, jedoch unter der Verwendung von Hitze anstelle von Licht. Beim Erhitzen von **B1** in Ge-



Schema 2. 1,1-Hydroborierung von **A** mit HBMe₂ und 9-BBN sowie thermische und Photoreaktivität von **B1** und **B2**.

[*] D.-T. Yang, S. K. Mellerup, X. Wang, Prof. Dr. S. Wang
Department of Chemistry, Queen's University
Kingston, Ontario, K7L 3N6 (Kanada)
E-Mail: suning.wang@chem.queensu.ca

Dr. J.-S. Lu, Prof. Dr. S. Wang
Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials, School of Chemistry
Beijing Institute of Technology, 5 South Zhongguancun Street,
Beijing (P.R. China)

[**] Wir danken dem kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) für finanzielle Unterstützung. S.K.M. dankt NSERC für ein Canada Graduate Scholarship (CGS-M). S.W. dankt dem Canada Council for the Arts für das Killam Research Fellowship.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500487> zu finden.

genwart einer kleinen Menge Mineralöl für ca. eine Stunde auf 280 °C, konnten hellgrün-gelblich fluoreszierende Dämpfe beobachtet werden, die sich als grün fluoreszierender Feststofffilm am oberen Rand des Reaktionsgefäßes niederschlugen. Dieser Feststoff wurde isoliert und mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse^[15] als Pyrido[1,2-*a*]isindol (oder auch Isocarbazol) identifiziert, welches leicht auf Grundlage von bekannten, unabhängigen Verfahren im Grammaßstab synthetisiert werden kann.^[16] Die NMR-spektroskopischen Daten zeigten, dass ausgehend von **B1** in einer thermischen Reaktion **A** und HBMe_2 quantitativ gebildet wurden, während die Entstehung von **C1** nicht beobachtet wurde.^[15] Bei **C1** handelt es sich nicht um ein Zwischenprodukt der Umwandlung von **B1** zu **A**, da es zu keiner Veränderung kommt, wenn **C1** in Gegenwart von Mesitylen unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie für die thermische Reaktion von **B1** auf 280 °C erhitzt wird. Die Umwandlung von **B1** zu **A** kann formal als Retro-1,1-hydroborierung beschrieben werden. Um mechanistische Einblicke in diese äußerst ungewöhnliche Eliminierungsreaktion zu erhalten, haben wir die gegenläufige Reaktion, die 1,1-Hydroborierung von **A** mit HBMe_2 , untersucht.

Verbindung **A** regierte, sehr zu unserer Verwunderung, in THF bei 80 °C nach drei Tagen mit HBMe_2 zu **B1** in einer Ausbeute von 95 % (Schema 2). Die Tatsache, dass die 1,1-Hydroborierung von **A** bei einer deutlich niedrigeren Temperatur stattfindet, als die umgekehrte Retro-1,1-hydroborierung von **B1**, weist darauf hin, dass entweder die Aktivierungsbarriere der Reaktion von **A** und HBMe_2 zu **B1** niedriger ist als die der Retro-1,1-hydroborierung von **B1**, oder dass die Reaktion von **A** und HBMe_2 zu **B1** über ein zugängliches Zwischenprodukt verläuft. Obwohl keine Zwischenprodukte in der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung der 1,1-Hydroborierung von **A** beobachtet wurden, werden wir im Folgenden den Nachweis erbringen, dass ein Zwischenprodukt an der Umformung beteiligt ist. Der scheinbare Widerspruch, dass **A** und HBMe_2 in quantitativem Maßstab aus **B1** erhalten werden können, bei deutlich höheren Temperaturen, als für die Bildung von **B1** aus **A** und HBMe_2 erforderlich sind, kann durch die Tatsache erklärt werden, dass **A** kontinuierlich aus der Reaktionslösung sublimiert wird und sich an der kälteren oberen Oberfläche des Reaktionsgefäßes niederschlägt.

Um den Umfang dieser neuartigen 1,1-Hydroborierung zu testen, wurde außerdem die Reaktion von **A** mit kommerziell erhältlichem 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) untersucht. Nach 10 Stunden in Toluol bei 110 °C reagiert Molekül **A** mit 9-BBN unter Bildung eines neuen BN-Heterocyclus **B2** in einer Ausbeute von 90 %. Es konnte erneut kein Zwischenprodukt in der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Umsetzung beobachtet werden.^[15] Die Kristallstruktur von **B2** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt und ist in Abbildung 1 dargestellt. **B2** ist ein einzigartiger Vertreter der BN-heterocyclischen Verbindungen (Schema 2), mit einer an das Boratom gebundenen chelatisierenden Cyclooctylgruppe. Die Photoreaktivität von **B2** wurde untersucht, um zu prüfen, ob die Cyclooctylgruppe die zuvor bei ähnlichen Molekülen wie z.B. **B1** gezeigte

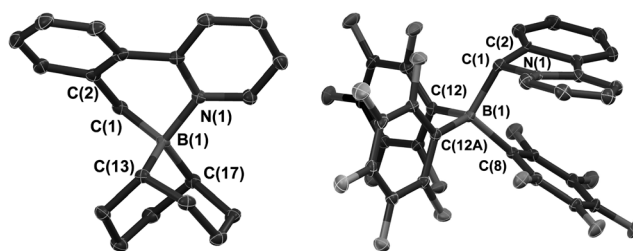


Abbildung 1. Die Kristallstrukturen von **B2** (links) und **D4** (rechts). H-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **B2**: B(1)–C(1) 1.635(2), B(1)–N(1) 1.651(1), B(1)–C(13) 1.637(2), B(1)–C(17) 1.632(2); C(1)–B(1)–N(1) 100.33(8), C(13)–B(1)–C(17) 104.94(9); für **D4**: B(1)–C(1) 1.718(3), B(1)–C(8) 1.662(3), B(1)–C(12) 1.653(2), C(1)–C(2) 1.506(9), C(1)–N(1) 1.504(7); C(1)–B(1)–C(8) 102.8(2), C(1)–B(1)–C(12) 112.9(1).

Photoeliminierung hindert. Es wurde festgestellt, dass **B2** sich unter Bestrahlung mit UV-Licht (300 nm) in C_6D_6 durch intramolekulare R-H-Eliminierung quantitativ in das BN-Phenanthren **C2** umwandelt (Schema 2). Wie **C1** hat auch **C2** eine energetisch niedrig gelegene Absorptionsbande mit gut aufgelösten Schwingungseigenschaften bei 400–500 nm und ist stark fluoreszierend mit einem Emissionsmaximum λ_{max} bei 520 nm.^[15]

Des Weiteren wurde festgestellt, dass **A** direkt mit stark Lewis-sauren Boranen wie z.B. $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ reagiert. Wie dem ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 2 zu

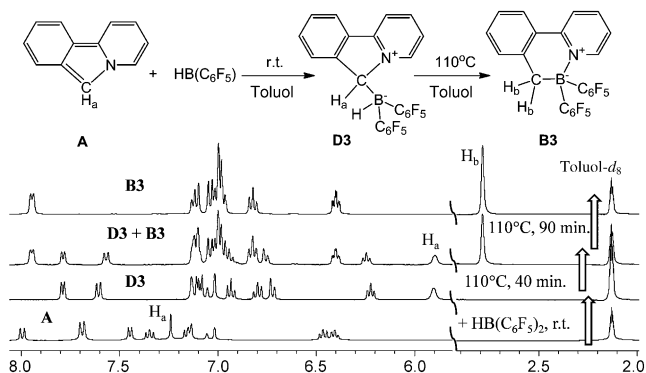


Abbildung 2. Unten: Die ^1H -NMR-Spektren zeigen die saubere Bildung von **D3** aus **A** und $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in $[\text{D}_8]$ Toluol bei Raumtemperatur und die anschließende saubere Umwandlung von **D3** in **B3** bei 110 °C. Oben: Struktur des Zwischenproduktes **D3** und seine Umwandlung in **B3**.

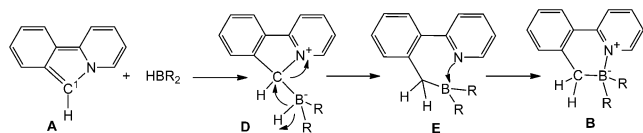
entnehmen ist, findet die Reaktion von **A** mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ unmittelbar bei Raumtemperatur statt. Anstatt der Bildung des BN-Heterocyclus **B3** wurde die neue Spezies **D3** in quantitativem Maßstab erhalten. Statt zur Bildung des BN-Heterocyclus **B3** kam es zur quantitativen Bildung der neuen Spezies **D3**. Basierend auf den NMR-spektroskopischen Daten wurde die Struktur von **D3** als ein Addukt aus **A** und $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ bestimmt, wie in Abbildung 2 dargestellt. Am bedeutendsten ist die Beobachtung, dass **D3** bei Erhitzen (80 °C in Benzol oder 110 °C in Toluol) quantitativ in Ver-

bindung **B3** umgesetzt wird, einen neuartigen BN-Heterocyclus, der in Ausbeuten von 98 % isoliert und vollständig mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.^[15] Formal kann die Umwandlung von **D3** zu **B3** als Hydridmigration und Borylininsertion in eine C-N-Bindung beschrieben werden. Dies zeigt, dass das Addukt **D3** als entscheidendes Zwischenprodukt an der 1,1-Hydroborierung von **A** mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beteiligt ist. Ausgehend von diesem Ergebnis vermuten wir, dass die entsprechenden Addukte von **A** sowohl mit HBMe_2 als auch mit 9-BBN an der Reaktion zu **B1** bzw. **B2** beteiligt sind.

Es ist nicht verwunderlich, dass die Reaktion von **A** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ genau dasselbe Verhalten wie mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ aufweist und das luftempfindliche und farblose Addukt **D4** quantitativ bildet. Wie in Abbildung 1 gezeigt, hat Verbindung **D4** eine kristallographisch erzwungene Spiegelebene, infolgedessen sind die C(2)- und N(1)-Atome in **D4** ungeordnet. Die B(1)-C(1)-Bindung (1.718(3) Å) ist aufgrund der sterischen Überlastung am Boratom deutlich länger. Die Ph-Py-Einheit in **D4** wechselwirkt über π - π -Wechselwirkungen mit einem C_6F_5 -Ring (C(8)-Ring), wie durch die kurzen Abstände (2.92–3.21 Å) angedeutet. Die Strukturen von **D3** und **D4** zeigen, dass Pyrido[1,2-*a*]isoindol ein gutes Nukleophil ist, das imstande ist, über sein C(1)-Atom an ein dreifach-kordiniertes Borzentrum zu binden. Das Erhitzen einer Lösung von **D4**, entweder in THF oder Toluol, verursacht einen Farbumschlag der Lösung hin zu einer tiefblauen Färbung, begleitet von einer komplizierten Veränderung des NMR-Spektrums, welches gelöst und zur gegebenen Zeit gezeigt wird. Für weniger Lewis-saure und sterisch gehinderte Borane, wie z.B. BPh_3 , wurde keine Reaktion mit **A** beobachtet.

Die oben erwähnten Beispiele beweisen, dass die 1,1-Hydroborierung von **A** ein allgemeines Phänomen von Boranen des Typs HBR_2 ist. Aus präparativer Sicht ist dies eine sehr nützliche und praktische Reaktion für die Synthese von BN-heterocyclischen Verbindungen, die entweder nur schwer oder überhaupt nicht durch andere Methoden zugänglich sind.^[14]

Mit dem Beweis, dass die Verbindungsklasse **D** ein Schlüsselzwischenprodukt ist, verläuft der zu erwartende Reaktionsmechanismus von **A** und HBR_2 zu **B** in folgender Reihenfolge (Schema 3): 1) Bildung des vierfach-kordinier-

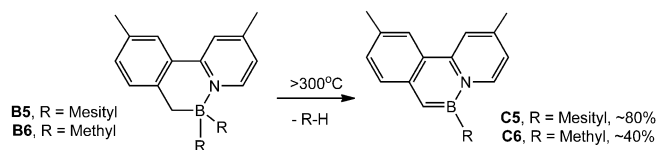


Schema 3. Der vorgeschlagene Mechanismus der 1,1-Hydroborierung.

ten Boranaddukts **D**, 2) Bildung des Zwischenprodukts **E** durch Wasserstoffumlagerung vom Boratom auf das Kohlenstoffatom und Bruch der C-N-Bindung in **D**, was durch die positive Ladung des Stickstoffatoms und der negativen Ladung des Boratoms in **D** begünstigt wird, 3) Bildung des Chelatprodukts **B** durch Anlagerung des Stickstoffatoms an das elektronenarme Boratom in **E**. Mechanistisch weist die

hier beschriebene 1,1-Hydroborierung Ähnlichkeiten mit der von Erker und Mitarbeitern beschriebenen 1,1-Carbaborierung eines Aminohydropentalenderivats mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{R}$ auf.^[10] Die Tatsache, dass das Boranaddukt von **A** weder mit HBMe_2 noch mit 9-BBN bei Raumtemperatur zu beobachten war, lässt sich mit der geringen Lewis-Azidität von HBMe_2 und 9-BBN begründen, die eine Adduktbildung bei Raumtemperatur verhindert. Bei erhöhten Temperaturen können die entsprechenden Addukte gebildet werden, sie sind jedoch kurzlebig und vollziehen aufgrund der geringen Lewis-Azidität des Borzentrums eine schnelle Wasserstoffumlagerung.

Um zu bestimmen, ob die reversible 1,1-Hydroborierung allgemein auch für andere BN-Heterocyclen funktioniert, untersuchten wir die thermische Reaktionen der Verbindungen **B2**, **B3**, **B5** und **B6** (Schema 4) unter denselben Reakti-



Schema 4. Thermische Eliminierung der zuvor beschriebenen Verbindungen **B5** und **B6**.

onsbedingungen wie für **B1**. Die Moleküle **B2** und **B3** zeigen keine chemische Veränderung bei Temperaturen unterhalb von 360 °C, während sie bei Temperaturen oberhalb von 360 °C zu einer undefinierbaren Spezies zerfallen. Dies allein ist seltsam genug, das Erhitzen von **B5** und **B6** auf 310 °C bzw. auf 360 °C endet nicht in einer Retrohydroborierung, sondern produziert stattdessen die BN-Phenanthren-Produkte **C5** bzw. **C6** (Schema 4).^[15] Basierend auf diesen Beobachtungen ist es eindeutig, dass es zwei konkurrierende thermische Eliminierungsreaktionen für die BN-Heterocyclen gibt, genauer die R-H- gegenüber der HBR_2 -Eliminierung, wobei die Substituenten des Ph-Py-Gerüsts und des Borzentrums eindeutig vorgeben, welche bevorzugt wird.

Um die beiden unterschiedlichen thermischen Eliminierungsreaktionen der BN-Heterocyclen aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Vorrangig um den Reaktionsverlauf darstellen zu können, wurde die nukleophile Natur des C(1)-Atoms in **A** mittels Mulliken-Populationsanalyse bestätigt, wobei eine negative Ladung und deren eindeutige Verteilung im HOMO-Niveau gefunden wurde.^[15] Die thermischen Eliminierungsreaktionen von **B1** sind in Abbildung 3 dargestellt, während sich die der anderen BN-Heterocyclen in den Hintergrundinformationen befinden. Der berechnete mechanistische Verlauf ist übereinstimmend mit unserem vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 3), wobei die berechnete Aktivierungsenergie der HBR_2 -Eliminierung (E_{a1}) ca. 100 kJ mol⁻¹ niedriger ist als die R-H-Eliminierungsbarriere (E_{a2} , Abbildung 3). Dies weist nicht nur darauf hin, dass die HBR_2 -Eliminierung für **B1** bevorzugt ist, es hilft auch bei der Erklärung, warum bei der 1,1-Hydroborierung von **A** mit HBMe_2 weniger Energie benötigt wird als bei der umgekehrten Reaktion, da das Zwischenprodukt **D1** sowohl

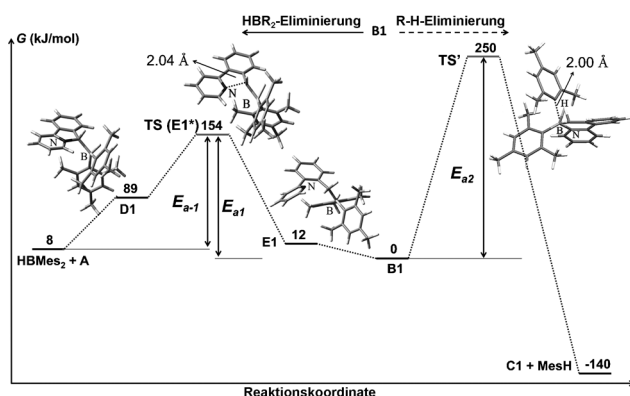


Abbildung 3. Relative freie Gibbs-Energien und Strukturen im Grundzustand (B3LYP/6-31g*) der Reaktanten, Zwischenprodukte, Übergangszustände und Produkte der beiden thermischen Eliminierungsreaktionen von **B1**.

energetisch als auch geometrisch dem Übergangszustand **E1*** ähnelt. Die Tatsache, dass dieses Zwischenprodukt experimentell nicht beobachtbar ist, ist bei der Nähe der Energieniveaus von **B1** und **E1*** nicht weiter überraschend. Es ist interessant zu beobachten, dass zwischen den beiden Produkten der unterschiedlichen thermischen Eliminierungsreaktionen ein großer Energieunterschied auftritt, wobei die R-H-Eliminierung zu dem thermodynamisch begünstigten Produkt führt. Wie bereits zuvor argumentiert, vermuten wir, dass die Sublimation von **A** aus der Reaktionslösung die Bildung dieses kinetisch bevorzugten Produktes erlaubt. Obwohl wir die Übergangszustände zwischen **A** + **HBMe₂** → **D1** und **B1** → **E1** vermuten, konnten sie wahrscheinlich deshalb nicht gefunden werden, weil sie energetisch sehr nah bei den Produkten der jeweiligen Umformung liegen.

Basierend auf den berechneten Reaktionsverlaufsdaten der einzelnen Spezies von **B** (Tabelle 1) würde man andere Reaktivitäten aufgrund der R-Gruppen am Borzentrum und

Tabelle 1: Übersicht der Aktivierungsbarrieren und der relevanten Grundzustandsenergien (kJ mol⁻¹) relativ zu den berechneten Energien von **B1**–**B6**.

Verb.	A(A') + HBR ₂	E _{a1}	E _{a-1}	E _{a2}	D	C + RH
B1	8	154	146	250	89	–140
B2	95	205	110	287	137	1
B3	139	206	107	277	99	7
B5	54	154	100	256	92	–142
B6	118	227	109	288	145	–29

der Ph-Py-Einheit erwarten. Für alle anderen Systeme liegen die berechneten Energien des HBR₂-Moleküls und **A** (oder **A'**, 2,9-Dimesitylpyrido-[1,2-*a*]isoindol) deutlich höher als die Energien von **HBMe₂** und **A**. Im Falle von **B5** und **B6** ist dies höchst wahrscheinlich der Grund dafür, dass die HBR₂-Eliminierung von **B5** und **B6** nicht beobachtet wurde, da die Produkte thermodynamisch instabil sind. Es ist wichtig anzumerken, dass **A'** bis heute nicht synthetisiert wurde, was unsere Behauptung zusätzlich stützt. Da diese Reaktionen bei hohen Temperaturen durchgeführt wurden, könnte der

Überschuss an kinetischer Energie eine Überschreitung der E_{a2}-Barriere für **B5** und **B6** bewirken, sodass die Reaktion in das thermodynamische Minimum verläuft, welches das R-H-Eliminierungsprodukt ist. Für **B2** und **B3** ist die berechnete E_{a-1}-Barriere ca. 40 kJ mol⁻¹ niedriger als für **B1**, was gut mit den verschiedenen Reaktionszeiten bzw. Temperaturen dieser drei Hydroborierungsreaktionen übereinstimmt. In beiden Fällen führt keine der konkurrierenden Eliminierungsreaktionen zur Bildung eines thermodynamisch stabilen Produkts, weshalb das Erhitzen von **B2** und **B3** keine dieser Reaktivitäten hervorruft. Letztlich ist es interessant zu erwähnen, dass die NMR-spektroskopischen Beobachtungen für **D3** ebenfalls mit den berechneten Ergebnissen übereinstimmen, da das Addukt **D3** thermodynamisch stabiler ist als ein Gemisch aus **A** und **HB(C₆F₅)₂**.^[15] Nachfolgendes Erhitzen von **D3** führt dem Reaktionsgemisch genügend Energie zu, um die Aktivierungsbarriere E_{a-1} zu überwinden und schlussendlich **B3** zu bilden.

Zusammenfassend wurde eine ungewöhnliche 1,1-Hydroborierungsreaktion von verschiedenen Boranen und Molekül **A** etabliert, die eine effiziente Synthesemethode für eine Vielzahl an BN-heterocyclischen Verbindungen bietet. Es ist vorstellbar, dass diese Reaktion um Systeme mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften wie **A** erweitert werden kann, was wir nun anfangen werden als Syntheseroute für neue BN-Heterocyclen zu untersuchen. Zwei konkurrierende thermische Eliminierungsreaktionen von BN-heterocyclischen Verbindungen wurden eingeführt, und eine davon könnte für die Synthese von bestimmten BN-Phenanthrenverbindungen in großen Mengen genutzt werden. Es wurde herausgefunden, dass Verbindung **B2** eine intramolekulare R-H-Photoeliminierung vollzieht, wobei der 1,5-Cyclooctyligand in einen 1-Cyclooctyliganden umgewandelt und die neue BN-Phenanthrenverbindung **C2** gebildet wird. Mechanistische Erkenntnisse der 1,1-Hydroborierung von **A** und den beiden berechneten thermischen Eliminierungsreaktionen von **B** konnten durch übereinstimmende experimentelle und theoretische Studien erhalten werden.

Stichwörter: 1,1-Hydroborierung · BN-Heterocyclen · Borylinsertion · Thermische Eliminierung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5498–5501
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5588–5592

- [1] *Boron Science New Technologies and Applications* (Hrsg.: N. S. Hosmane), CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, **2012**.
- [2] a) W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19326–19329; b) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.
- [3] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; b) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585; c) A. Wakamiya, T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3170–3173; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3242–3245; d) P. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7994–7998; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8118–8122; f) A. Lorbach, A. Hübner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6048–6063.

- [4] a) Y.-L. Rao, H. Amarne, S.-B. Zhao, T. M. McCormick, S. Martić, Y. Sun, R.-Y. Wang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12898–12900; b) K. Nagura, S. Saito, R. Fröhlich, F. Glorius, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7762–7766; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7882–7886; c) Y.-L. Rao, H. Amarne, S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 759–770.
- [5] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958–3984.
- [6] a) H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117–138; b) R. M. Mikhalov, *Organoboron Compounds in Organic Synthesis*, Harwood Academic, **1984**; c) H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1972**.
- [7] a) H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York, **1962**; b) H. C. Brown, C. F. Lane, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6660–6661; c) J. V. B. Kanth, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5359–5365.
- [8] a) M. Scheideman, G. Wang, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8669–8676; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308; c) H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985; d) C. D. Entwistle, A. S. Batsanov, J. A. Howard, M. A. Fox, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2004**, 702–703.
- [9] a) B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125–156, zit. Lit.; b) B. Wrackmeyer, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 188–208, zit. Lit.
- [10] C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13594–13595.
- [11] B. H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3480–3491.
- [12] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 68–71.
- [13] a) J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622–2625; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2662–2665; b) A. Boussonnière, X. Pan, S. J. Geib, D. P. Curran, *Organometallics* **2013**, *32*, 7445–7450.
- [14] J.-S. Lu, S. B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4544–4548; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4642–4646.
- [15] Siehe Hintergrundinformationen für Details.
- [16] S. Kajigaeshi, S. Mori, S. Fujisaki, S. Kanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3547–3551.

Eingegangen am 18. Januar 2015

Online veröffentlicht am 20. März 2015