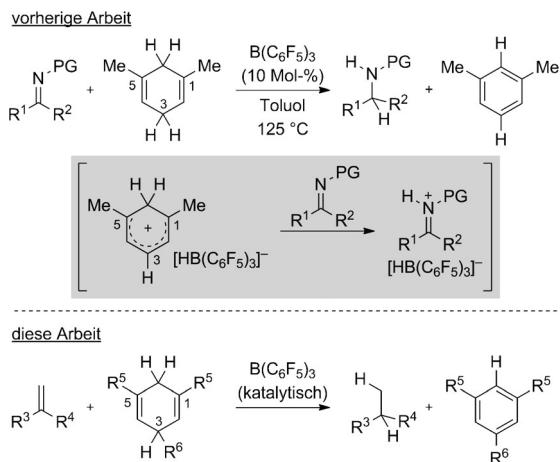


B(C₆F₅)₃-katalysierter Diwasserstofftransfer von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff auf einen anderen

Indranil Chatterjee, Zheng-Wang Qu, Stefan Grimme* und Martin Oestreich*

Abstract: Es wird über eine übergangsmetallfreie Transferhydrierung von 1,1-disubstituierten Alkenen berichtet, in der ein Cyclohexa-1,4-dien die formale Diwasserstoffquelle darstellt. Der Prozess beginnt mit einer B(C₆F₅)₃-vermittelten Hydridabstraktion vom Diwasserstoffsurrogat unter Bildung eines Brønsted-sauren Wheland-Komplexes sowie [HB(C₆F₅)₃]⁻. Eine Abfolge aus Protonen- und Hydridübertragungen auf das Alkensubstrat liefert dann das Alkan. Obwohl mehrere Carbeniumionenzwischenstufen beteiligt sind, werden konkurrierende Reaktionswege, beispielsweise Diwasserstofffreisetzung und kationische Dimerisierungen von Reaktanten, weitgehend unterdrückt. Dies wird durch den Einsatz von Cyclohexa-1,4-dienen mit Methylgruppen an den C1- und C5-Positionen sowie am C3-Kohlenstoffatom, an dem die Hydridabstraktion stattfindet, ermöglicht. Die Konzentration an Alken ist eine weitere entscheidende Einflussgröße. Die unterschiedlichen Reaktionspfade wurden berechnet, woraus sich ein mechanistisches Bild ergibt, das mit den experimentellen Beobachtungen vollständig in Einklang ist.

Die heterolytische Bindungsspaltung von Diwasserstoff durch die starke Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ zieht weiterhin Aufmerksamkeit auf sich.^[1–3] Die H-H-Bindungsaktivierung führt normalerweise zur Bildung von [HB(C₆F₅)₃]⁻ und einem Oniumion, das entweder direkt dem Substrat oder einer weiteren Lewis-Base entstammt. Es handelt sich daher um eine FLP-artige Chemie (FLP = frustriertes Lewis-Paar).^[3] Diese Systeme sind auf Reduktionen, d.h. übergangsmetallfreie Hydrierungen, einer Vielzahl an Substraten anwendbar.^[4–9] Wir hatten jüngst gezeigt, dass dasselbe Gesamtergebnis durch Einsatz von Cyclohexa-1,4-dienen als Diwasserstoffsurrogate erreicht wird (Schema 1, oben).^[10] B(C₆F₅)₃ ist in der Lage, ein Hydrid von geeignet substituierten Cyclohexa-1,4-dienen zu abstrahieren.^[10–12] Das resultierende



Schema 1. B(C₆F₅)₃-katalysierte Transferhydrierung von Iminen und 1,1-disubstituierten Alkenen mit Cyclohexa-1,4-dienen als Diwasserstoffquelle. PG = Schutzgruppe.

Wheland-Intermediat fungiert dann als Brønsted-Säure, um die Rolle des zuvor erwähnten Oniumions zu erfüllen. Dadurch gelang uns die Transferhydrierung von Iminen (Schema 1, oben).^[10,13]

Die Anwendung dieser Methode auf Alkene ist ein erstellenswertes Ziel, da Diwasserstoff von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff auf einen anderen ungesättigten Kohlenwasserstoff mit einer Hauptgruppen-Lewis-Säure als Katalysator übertragen werden könnte (Schema 1, unten).^[14,15] Die Gegenwart von Carbeniumionen in verschiedenen Schritten dieses Prozesses löst jedoch höchstwahrscheinlich kationische Oligomerisierungen beider Reaktionspartner aus. Es muss erwähnt werden, dass Stephan und Mitarbeiter vor einiger Zeit über ein Beispiel einer B(C₆F₅)₃-katalysierten Alkenhydrierung berichteten, in der Et₂O als Lewis-basische Komponente zugesetzt werden muss.^[8,9,16,17] Dasselbe Labor arbeitete auch eine durch das Lewis-acide Phosphoniumion [(C₆F₅)₃PF]⁺ katalysierte Transferhydrierung von Alkenen aus, in der das Hydrid sowie das Proton in einer vorgelagerten dehydrierenden Si-O- oder Si-N-Kupplung generiert werden.^[18] Wir stellen hier eine Transferhydrierung von 1,1-disubstituierten Alkenen vor, die nur mit B(C₆F₅)₃ katalysiert wird.^[8,9] Durch Einsatz eines 1,3,5-trisubstituierten Cyclohexa-1,4-diens als Diwasserstoffquelle werden Nebenreaktionen der gebildeten Carbeniumionen unterbunden.

Wir wählten 1,1-Diphenylethylen (**1**) als Modellverbindung^[8] und entschieden uns für 1,5-Dimethylcyclohexa-1,4-dien (**2a**) als Reduktionsmittel, da dieses bei der Transfer-

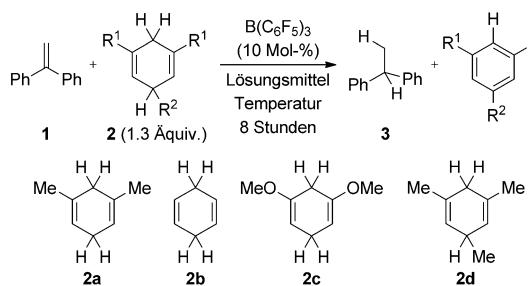
[*] Dr. I. Chatterjee, Prof. Dr. M. Oestreich

Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

Dr. Z.-W. Qu, Prof. Dr. S. Grimme
Mulliken Center for Theoretical Chemistry
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)
E-Mail: grimme@thch.uni-bonn.de
Homepage: <http://www.thch.uni-bonn.de/tc>

Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504941> zu finden.

Tabelle 1: Untersuchung von Cyclohexa-1,4-dienen und Optimierung der Reaktionsbedingungen.

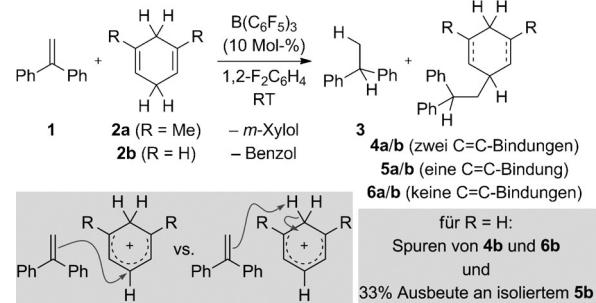


Nr.	Cyclohexa-1,4-dien	Lösungs-mittel	T	Umsatz [%] ^[a]	Ausb. [%] ^[b]
1	2a	Toluol ^[c]	125 °C	13	–
2	2a	CH ₂ Cl ₂ ^[c]	80 °C	54	–
3	2a	CH ₂ Cl ₂ ^[c]	RT	66	–
4	2a	CH ₂ Cl ₂ ^[d]	RT	88	61
5	2a	1,2-F ₂ C ₆ H ₄ ^[d]	RT	90	64
6	2b	1,2-F ₂ C ₆ H ₄ ^[d]	RT	100	38
7	2c	1,2-F ₂ C ₆ H ₄ ^[d]	RT	k.R.	–
8	2d	CH ₂ Cl ₂ ^[d]	RT	100	86
9	2d	1,2-F ₂ C ₆ H ₄ ^[d]	RT	100	97
10	2d	1,2-F ₂ C ₆ H ₄ ^[d,e,f]	RT	100	97

[a] Bestimmt durch GLC-Analyse bezogen auf das Ausgangsmaterial.
 [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Flash-Chromatographie an Kieselgel.
 [c] 0.24 M Alken im angegebenen Lösungsmittel.
 [d] 0.4 M Alken im angegebenen Lösungsmittel.
 [e] Mit 5.0 Mol-% Katalysator.
 [f] 1 h Reaktionszeit. k.R. = keine Reaktion.

hydrierung von Iminen am besten abgeschnitten hatte (Schema 1, oben).^[10] Mit dieser Reaktionsvorschrift wurde aber nur ein geringer Umsatz erzielt (Tabelle 1, Nr. 1). Der Sachverhalt änderte sich in halogenierten Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ (Tabelle 1, Nr. 2; ein Lösungsmittelscreening findet sich in den Hintergrundinformationen). Aus der schrittweisen Verringerung der Temperatur auf Raumtemperatur sowie der Änderung der Konzentration von 0.24 auf 0.4 M resultierte das Alkan **3** mit nahezu vollständigem Umsatz; der Einsatz von 1,2-F₂C₆H₄ führte zu einer weiteren Verbesserung (Tabelle 1, Nr. 3–5). Es ist erwähnenswert, dass das unsubstituierte Cyclohexa-1,4-dien (**2b**), das sich bei der Hydrierung von Iminen als vollkommen unreaktiv erwies,^[10] einen vollständigen Umsatz ergab (Tabelle 1, Nr. 6).

Wenngleich hohe Umsätze erreicht wurden, waren die Ausbeuten an isoliertem Produkt wesentlich geringer (Tabelle 1, Nr. 5 und 6). Bei genauerer Betrachtung dieser Reaktionen stellte sich heraus, dass beachtliche Mengen des Alkens **1** sowie der Reduktionsmittel **2a/b** für die Bildung der Addukte **4–6** verbraucht werden (Schema 2). Der hochenergetische Wheland-Komplex müsste eigentlich **1** protonieren, wird aber, anstatt als Brønsted-Säure zu agieren, von **1** nukleophil angegriffen (Schema 2, unten links). Eine Reduktion des daraus resultierenden Carbeniumions durch [HB(C₆F₅)₃][–] ergibt **4** als primäres Addukt. Die Doppelbindungen in **4** sind für weitere Hydrierungen zugänglich, was zu **5** oder **6** führt. Ein Experiment mit **2b** im größeren Maßstab zeigte, dass **4** und **6** in Spuren gebildet werden, und **5** wurde in 33 % Ausbeute isoliert sowie vollständig charakterisiert.



Schema 2: Unerwünschte Reaktionspfade: Wheland-Komplex als Elektronen-acceptor oder als Brønsted-Säure.

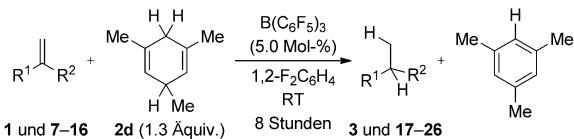
Diese unerwünschten Reaktionspfade sind bei Verwendung von unsubstituiertem **2b** ohne Methylgruppen an C1 und C5 stärker ausgeprägt als bei **2a**. Dies weist darauf hin, dass das besser stabilisierte Wheland-Intermediat in geringerem Maße dazu neigt, durch das Alken an der verbliebenen elektrophilen C3-Position angegriffen zu werden.

Wir untersuchten daher **2c** mit elektronenschiebenden Methoxygruppen in den Positionen 1 und 5, jedoch wurde keine Reaktion beobachtet^[10] (Tabelle 1, Nr. 7). Um den nukleophilen Angriff des Alkens an C3 zu unterdrücken, brachten wir eine weitere Methylgruppe an dieser Position an. B(C₆F₅)₃ war noch immer in der Lage, das Hydrid am Methinkohlenstoffatom von **2d** zu abstrahieren. Damit erreichten wir tatsächlich hervorragende Ausbeuten an **3** bei vollständigem Umsatz von **1** in entweder CH₂Cl₂ oder 1,2-F₂C₆H₄ (Tabelle 1, Nr. 8 und 9). Keine der zuvor beobachteten Addukte wurden erhalten. Eine Verringerung der Katalysatorbeladung auf 5.0 Mol-% führte zu keiner Veränderung (Tabelle 1, Nr. 10). Die Reaktionen wurden routinemäßig acht Stunden bei Raumtemperatur gehalten, jedoch zeigte das Verfolgen der Reaktion mit ¹H-NMR-Spektroskopie einen vollständigen Umsatz in weniger als einer Stunde.

Wir beschlossen, mit der optimierten Reaktionsvorschrift (5.0 Mol-% B(C₆F₅)₃ und 1.3 Äquiv. **2d** bei Raumtemperatur) fortzufahren, und untersuchten verschiedene 1,1-disubstituierte Alkene (Tabelle 2). Die 1,1-Diarylalkene **7–11** reagierten glatt, unabhängig von den elektronischen Eigenschaften des Arens, darunter auch ein schwefelhaltiger Heterocycle (Tabelle 2, Nr. 2–6). Dieser Sachverhalt änderte sich bei Ersetzen der Arylgruppen durch eine Alkylgruppe (Tabelle 2, Nr. 7–9). Eine kleine Alkylgruppe, wie in *α*-Methylstyrol (**12**), führte überwiegend zu Dimerisierung, während sich Isopropyl- und Cyclohexylgruppen wie in **13** und **14** nicht negativ auswirkten und die entsprechenden Alkane in hervorragenden Ausbeuten isoliert wurden. Diese Tendenz zeigte sich auch bei den 1,1-Dialkylalkenen **15** und **16**, bei denen im Falle primärer Alkylgruppen erneut Dimerisierung eintrat (Tabelle 2, Nr. 10 und 11). Monosubstituierte, 1,2-disubstituierte, trisubstituierte und exocyclische Alkene reagierten nicht.

Unter Verwendung eines geringen Überschusses an **2d** (1.3 Äquiv.) wurde die Transferhydrierung durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt, woraus sich ergab, dass die Reaktion innerhalb einer Stunde beendet ist. Es muss noch erwähnt werden, dass Diwasserstoff bei der Reaktion von Anfang an zugegen ist. Eine Umsetzung von 1,3,5-Trimethylcyclohexa-

Tabelle 2: Transferhydrierung von 1,1-disubstituierten Alkenen.

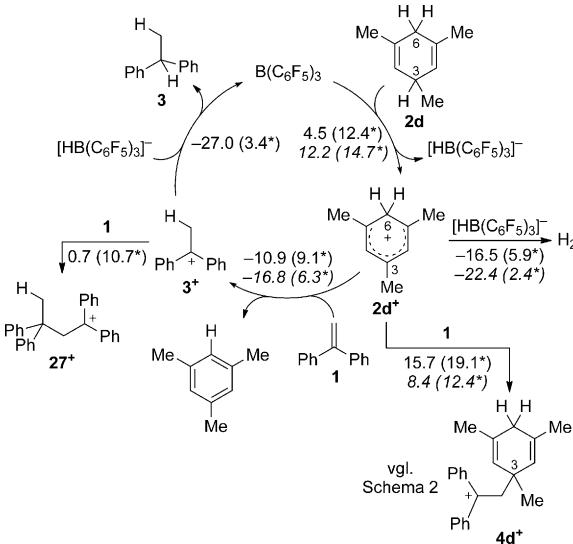


Nr.	Alken	R ¹	R ²	Alkan	Ausb. [%] ^[a]
1	1	Ph	Ph	3	97
2	7	Ph	4-OMeC ₆ H ₄	17	94
3	8	Ph	4-BrC ₆ H ₄	18	87
4	9	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	19	80
5	10	4-MeC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	20	99
6	11	Ph	Thien-2-yl	21	88
7	12	Ph	Me	22	33 ^[b]
8	13	Ph	iPr	23	99 ^[b]
9	14	Ph	Cy	24	95
10	15	Me	nHept	25	53 ^[b]
11	16	Cy	Cy	26	92 ^[b]

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Flash-Chromatographie an Kieselgel. [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit 1,3,5-Tri-methoxybenzol, das nach der Reaktion zugegeben wurde.

1,4-dien (**2d**) mit $B(C_6F_5)_3$ bei Raumtemperatur in Abwesenheit eines Alkens ergab nach derselben Reaktionszeit quantitativ Mesitylen und Diwasserstoff. Jeglicher freigesetzte Diwasserstoff wird aber nichts zur Transferhydrierung beitragen, da es $B(C_6F_5)_3$ alleine nicht vermag, Alkene zu hydrieren,^[8] selbst unter hohem Diwasserstoffdruck (100 bar) bei Raumtemperatur in 1,2-F₂C₆H₄. Zudem erreichten Experimente mit äquimolaren Mengen an **1** und **2d** keinen vollständigen Umsatz des Alkens **1**, was eindeutig zeigt, dass die Freisetzung von Diwasserstoff einem untergeordneten Reaktionspfad entspricht.

Um ein besseres mechanistisches Verständnis zu erlangen, wurden das 1,1-disubstituierte Alken **1** und zwei Cyclohexa-1,4-diene, **2a** und **2d**, als Modellverbindungen für unsere detaillierte theoretische Studie ausgewählt. Es wurden moderne dispersionskorrigierte DFT-Rechnungen^[19] auf dem PW6B95-D3/def2-QZVP + COSMO-RS(CH₂Cl₂)-Niveau mit TPSS-D3/def2-TZVP + COSMO(CH₂Cl₂)-optimierten Geometrien und thermischen Korrekturen durchgeführt, um die Reaktionspfade nach den Gibbs-Energien (ΔG) zu untersuchen (Schema 3). Wie am Beispiel von 1,3,5-Tri-methylcyclohexa-1,4-dien (**2d**) gezeigt, abstrahiert der Katalysator $B(C_6F_5)_3$ ein Hydrid von C3 [kursive Zahlen für 1,5-Dimethylcyclohexa-1,4-dien (**2a**)].^[11c] Ein Hydridtransfer von C6 ist aufgrund einer $\geq 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ höheren Gibbs-Energiebarriere kinetisch vernachlässigbar. Der anfängliche Hydridtransfer auf $B(C_6F_5)_3$ ist mit 4.5 bzw. 12.2 kcal mol^{-1} über eine moderate Barriere (ΔG^\ddagger) von 12.4 und 14.7 kcal mol^{-1} für **2d** bzw. **2a** endergonisch. Diese Zahlen belegen, dass **2d** wegen der zusätzlichen Methylgruppe an C3 ein besserer Hydriddonor ist als **2a**. Zudem wird dieser endergonische Schritt die Konzentration der getrennten Ionenpaare aus dem Wheland-Komplex **2d**⁺ oder **2a**⁺ sowie dem Boratanion $[\text{HB}(C_6F_5)_3]^-$ gering halten. In Abwesenheit eines Alkensubstrats erfolgt mühelos eine intermolekulare Proton/Hydrid-Rekombination von **2d**⁺ oder **2a**⁺ mit $[\text{HB}(C_6F_5)_3]^-$ über eine niedrige Gibbs-Energiebarriere von 5.9 bzw.



Schema 3. Katalyzyklus der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Transferhydrierung von Alkenen mit konkurrierenden Reaktionswegen (berechnete Strukturen relevanter Zwischenstufen und Übergangszustände finden sich in den Hintergrundinformationen). Die Gibbs-Reaktionsenergien und -barrieren (gekennzeichnet mit einem Sternchen in Klammern) wurden auf dem PW6B95-D3-Niveau berechnet, indem 1,3,5-Tri-methylcyclohexa-1,4-dien (**2d**) als Diwasserstoffquelle, $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator und 1,1-Diphenylethylen (**1**) als Alkensubstrat gewählt wurden. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Gibbs-Energien (kursive Zahlen) für 1,5-Dimethylcyclohexa-1,4-dien (**2a**) als Diwasserstoffquelle angegeben.

2.4 kcal mol^{-1} , und die Freisetzung von Diwasserstoff zusammen mit dem Aren (Mesitylen oder *m*-Xylol) ist mit 16.5 bzw. 22.4 kcal mol^{-1} hoch exergonisch.^[20] Der erste Hydridtransfer dieser Dehydrierung ist daher geschwindigkeitsbestimmend.

Wenn das Alkensubstrat **1** in einer hohen Konzentration vorliegt,^[20] konkurrieren die Wheland-Komplexe **2d**⁺ und **2a**⁺ in der Reaktion mit **1** am weniger gehinderten Alkenterminus auf eine unerwünschte und eine erwünschte Weise: entweder als Elektrophil an C3 (**2**⁺→**4**⁺) oder als Brønsted-Säure, wobei ein Proton von C6^[21] freigesetzt wird (**2**⁺→**3**⁺). Der erste Reaktionsweg ist mit 15.7 oder 8.4 kcal mol^{-1} über eine beachtliche Barriere von 19.1 und 12.4 kcal mol^{-1} endergonisch und liefert die Carbeniumionen **4d**⁺ bzw. **4a**⁺, die nach Hydridtransfer und etwaiger weiterer Hydrierung schließlich zu den experimentell beobachteten Addukten **4-6** führen (vgl. Schema 2). Der Wheland-Komplex **2d**⁺ mit einer Methylgruppe an C3 ist weniger elektrophil als **2a**⁺, und die Gibbs-Energiebarriere der Addition an **1** ist daher um 6.7 kcal mol^{-1} größer. Grund dafür ist vor allem die erhöhte sterische Hinderung von **2d**⁺ an dessen elektrophilem Zentrum. Demgegenüber ist der intermolekulare Protonen-transfer von **2d**⁺ oder **2a**⁺ auf **1** über um 10.0 oder 6.1 kcal mol^{-1} geringere Gibbs-Energiebarrieren mit 10.9 oder 16.8 kcal mol^{-1} exergonisch und liefert die Zwischenstufe **3**⁺ zusammen mit Mesitylen oder *m*-Xylol.^[21] Die in **2d**⁺ vorhandene, elektronenschiebende Methylgruppe an C3 führt zu einer geringeren Reaktivität als derjenigen von **2a**⁺, was an der um 2.8 kcal mol^{-1} höheren Barriere für den Protonen-

transfer auf **1** sichtbar wird. Der gewünschte Reaktionsweg ($\mathbf{2}^+ \rightarrow \mathbf{3}^+$) ist nicht nur kinetisch gegenüber der unerwünschten C-C-Bindungsknüpfung ($\mathbf{2}^+ \rightarrow \mathbf{4}^+$) begünstigt, sondern die Barriere für die Alkenenprotonierung durch $\mathbf{2d}^+$ oder $\mathbf{2a}^+$ ist auch um 3.3 oder 8.4 kcal mol⁻¹ niedriger als jene für den vorangegangenen Hydridtransfer und ist daher nicht geschwindigkeitsbestimmend.^[20,22]

Des Weiteren gibt es auch zwei konkurrierende Reaktionswege für die Carbeniumionzwischenstufe **3**⁺: entweder die Reduktion durch $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\mathbf{3}^+ \rightarrow \mathbf{3}$) oder den nukleophilen Angriff durch ein weiteres Molekül **1** ($\mathbf{3}^+ \rightarrow \mathbf{27}^+$). Der Hydridtransfer von $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ auf **3**⁺ ist mit 27.0 kcal mol⁻¹ über eine niedrige Gibbs-Energiebarriere von 3.4 kcal mol⁻¹ hoch exergonisch und liefert das gewünschte Alkan **3** zusammen mit rückgebildetem $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Katalysator. Demgegenüber ist eine Dimerisierung durch nukleophilen Angriff des Alkenterminus von **1** nahezu thermoneutral über eine um 7.3 kcal mol⁻¹ höhere Gibbs-Energiebarriere. Die Bildung von **27**⁺ ist daher vor allem wegen der starken sterischen Überfrachtung am Carbeniumkohlenstoffatom von **3**⁺ kinetisch wenig bevorzugt. Für Alkene mit kleineren Substituenten am internen Kohlenstoffatom, z.B. **12** und **15**, überwiegt jedoch dieser Reaktionsweg (vgl. Tabelle 2, Nr. 7 und 10).

Wir haben hier über den seltenen Fall einer hauptgruppenelementkatalysierten Transferhydrierung von Alkenen berichtet.^[14] Die vorliegende Methode beruht auf einer Hydridabstraktion von Cyclohexa-1,4-dienen durch die Bor-Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, und der gesamte Prozess durchläuft kationische Zwischenstufen, bis es zum abschließenden Hydridtransfer durch $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ kommt. Kationische Hetero- und Homodimerisierungen von Reaktanten werden durch die Verwendung eines Cyclohexa-1,4-diens mit einem Substituenten an der Hydridabstraktionsstelle und durch Anpassen der Alkenenkonzentration unterbunden. Der Mechanismus und die experimentell beobachteten, konkurrierenden Reaktionspfade wurden durch moderne quantenchemische Rechnungen untersucht.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (EXC 314/2 „Unifying Concepts in Catalysis“ für I.C. und M.O. sowie SFB 813 für Z.-W.Q. und S.G.) gefördert. M.O. dankt der Einstein Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur.

Stichwörter: Alkene · Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Hydrierungen · Lewis-Säuren

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12158–12162
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12326–12330

[1] Allgemeine Zusammenfassungen: a) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220; b) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262.

[2] Zusammenfassungen von vor allem FLP-, aber auch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierten Hydrierungen: a) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 385–391; b) J. Paradies, *Angew.*

Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 3552–3557; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3624–3629; c) J. Paradies, *Synlett* **2013**, 777–780; d) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740–5746.

[3] Maßgebende Zusammenfassungen: a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81.

[4] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Hydrierung von Iminen: a) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703; b) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131; c) C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Chem. Commun.* **2009**, 5518–5520; d) Z. Heiden, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5729–5731.

[5] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Hydrierung von Oximethern: J. Mohr, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13278–13281; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13494–13497.

[6] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Teilreduktion von stickstoffhaltigen Heterocyclen: a) S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884–4886; b) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348; c) G. Erös, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585; d) T. Mahdi, J. N. del Castillo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 1971–1978.

[7] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Hydrierung von Ketonen und Aldehyden: a) T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809–15812; b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813–15816.

[8] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte, etherunterstützte Hydrierung von Alkenen: a) L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492–7495; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7640–7643 (Et₂O; 1,1-Diphenylethylen); b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10218–10222; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10382–10386 (THF; 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien).

[9] Wegweisende Arbeiten auf dem Gebiet der FLP-artigen Hydrierung von Alkenen: a) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164–10168; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311–10315; b) L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Oña-Burgos, K. Kaupmees, M. Lökov, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2788–2796.

[10] I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1965–1968; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1988–1991.

[11] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -vermittelte Hydridabstraktion von Cyclohexa-2,5-dienyl-substituierten Silanen als Einstieg in die verwandte Transferhydrosilylierung: a) A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12121–12124; b) S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799; eine computergestützte Untersuchung des Reaktionsmechanismus: c) K. Sakata, H. Fujimoto, *Organometallics* **2015**, *34*, 236–241.

[12] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ vermittelte auch die Hydridabstraktion von 1,4-Dihydropyridinen: a) J. D. Webb, V. S. Laberge, S. J. Geier, D. W. Stephan, C. M. Crudden, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4895–4902; b) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonorov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420–1423.

[13] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ist auch zur Hydridabstraktion von Aminen befähigt, und auf dieser Grundlage wurde eine Meerwein-Ponndorf-Verley-artige Reduktion von Iminen entwickelt: J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4497–4500.

[14] Gandon und Mitarbeiter berichteten über eine Gallium(III)-vermittelte Transferhydrierung von Alkenen mit Cyclohexa-1,4-

- dien als Diwasserstoffquelle. Der Mechanismus sowie die Rolle des Hauptgruppenmetalls müssen noch aufgeklärt werden: B. Michelet, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14488–14492.
- [15] Einsatz eines 1,4-Dihydropyridins nach Hantzsch in einer Pd/C-katalysierten Transferhydrierung nichtaktivierter Alkene: Q. Liu, J. Li, X.-X. Shen, R.-G. Xing, J. Yang, Z. Liu, B. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1026–1028.
- [16] Ein alternativer, mechanistisch anderer Ansatz einer Alkenhydrierung, die durch $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ katalysiert wird: Y. Wang, W. Chen, Z. Lu, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7496–7499; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7644–7647.
- [17] Ausgewählte Beispiele von FLP-artigen Hydrierungen elektronenarmer Alkene: a) J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638–5649; b) B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. A. Nicacio, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367–12369; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12533–12536; c) L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876–5879; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5989–5992.
- [18] M. Pérez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 10917–10921.
- [19] a) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119; c) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; d) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108–034116; e) F. Eckert, A. Klamt in *COSMOtherm, Version C3.0, Release 14.01*, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Deutschland, **2013**; f) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805; g) F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762; h) A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; i) TURBOMOLE V6.4 **2012**, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar unter www.turbomole.com.
- [20] In der Praxis erleichtert eine höhere Konzentration an Alkenen den Protonentransfer vom Wheland-Intermediat auf das Alkensubstrat und hilft dadurch, die unerwünschte Freisetzung von Diwasserstoff zu unterdrücken.
- [21] Der denkbare Protonentransfer von den Methylgruppen der Wheland-Komplexe **2d**⁺ und **2a**⁺ auf **1** wurde auch computergestützt untersucht. Auf dem höchsten PW6B95-D3-Niveau sind solche Protonentransfers, die zu nichtaromatischen Zwischenstufen (nicht dargestellt) führen, hoch endergonisch: 15.8 kcal mol⁻¹ für die Methylgruppe an C3 von **2d**⁺ sowie 14.9 und 19.8 kcal mol⁻¹ für die Methylgruppen an C1/C5 von **2a**⁺ bzw. **2d**⁺. Diese können mit den gewünschten exergonischen Protonentransfers von der C6-Position, die direkt die Aromatizität wiederherstellen, nicht konkurrieren.
- [22] Die Einführung von noch stärker elektronenschiebenden Substituenten an C1 und C5 (sowie C3) verleiht dem Wheland-Komplex derart viel Stabilität, dass der Protonentransfer schließlich geschwindigkeitsbestimmend oder gar vereitelt wird. Dieser Sachverhalt wird experimentell am Beispiel des 1,5-Dimethoxy-substituierten Cyclohexa-1,4-diens **2c** beobachtet (Tabelle 1, Nr. 7).

Eingegangen am 1. Juni 2015

Online veröffentlicht am 26. August 2015