

Asymmetrische Synthese

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509198
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509198Enantioselektive Katalysatoren zur Synthese von α -substituierten Allylboronsäureestern – ein effizienter Zugang zu isomerenreinen Homoallylkoholen

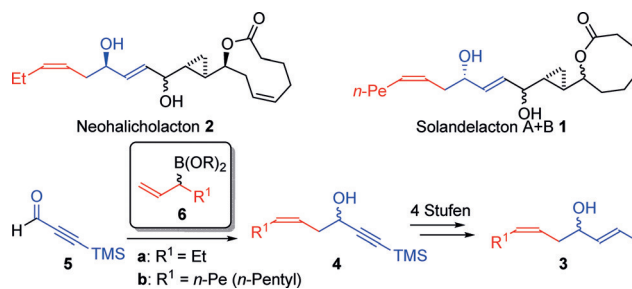
Marcus Brauns, Frédéric Muller, Daniel Gülden, Dietrich Böse, Wolfgang Frey, Martin Breugst* und Jörg Pietruszka*

Professor Steven V. Ley zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Verwendung einer einfachen Schutzgruppe für Boronsäureester ermöglicht eine selektive katalysierte S_N2' -Reaktion, um Allylboronsäureester zu erzeugen, die zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylkoholen genutzt werden können. Abhängig von der Konfiguration der Schutzgruppe und der des Katalysators können alle vier möglichen Stereoisomere erhalten werden. Mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen wird die Selektivität der Allyladdition erklärt.

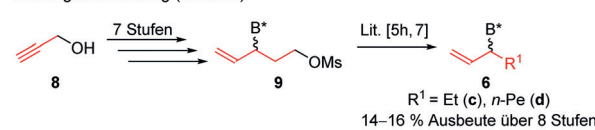
Z-konfigurierte Homoallylkohole sind Struktur motive, die häufig in Naturstoffen vorkommen. Marine Oxy lipine, beispielsweise Solandelacton A + B (**1**) oder Neohalicholacton (**2**), sind hierfür exemplarisch zu nennen (Schema 1).^[1,2] Viele nutzen für deren Synthese als Schlüsselreaktion die Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion^[3] ausgehend von Vinyl iodid **3** (**3a**^[4]/**3b**^[5]). Die vorliegende Studie beschreibt einen einfachen Zugang zu Intermediat **4**.^[4b,5b] Elementar für den Erfolg war die schnelle und selektive Allylierung von Aldehyd **5** mit dem einfach zugänglichen Allylboronsäureester **6**.^[6]

Als Ausgangspunkt diente die bekannte achtstufige Synthese der Allylboronsäureester **6c/6d**, die auf dem Diol **7** basieren: Sie wurden ausgehend von Propargylalkohol (**8**) über Mesylat **9** synthetisiert (Schema 2).^[4f,7] Das stereogene Zentrum in α -Position zum Bor wird hierbei mittels (3,3)-sigma-

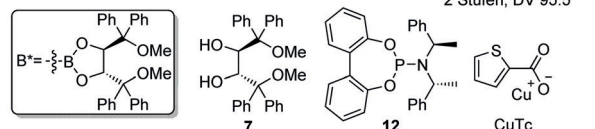
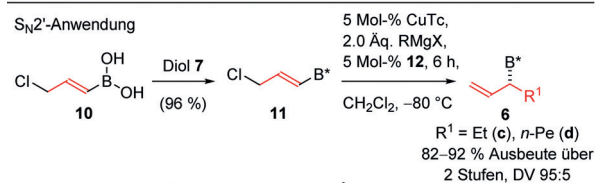


Schema 1. Allylboronsäureester in der Synthese von marinen Oxy lipinen.

Bisherige Anwendung (8 Stufen)



S_N2' -Anwendung



Schema 2. Vergleich der Methoden zur Synthese der Boronsäureester **6c/6d**.

troper Umlagerung aufgebaut.^[8] Obwohl das Verfahren trotz geringer Gesamtausbeuten in einer Vielzahl von Synthesen angewendet wurde, wäre eine kürzere Synthesestrategie, die ohne eine anspruchsvolle Trennung von Diastereomeren verläuft, wünschenswert. Boronsäure **10** ist eine kommerziell erhältliche Verbindung und lässt sich in einem Schritt und in hohen Ausbeuten (96 %) zum Boronsäureester **11** kondensieren. Daraus lassen sich die Allylboronsäureester **6c/6d** mittels S_N2' -Reaktion direkt herstellen. Um passende Bedingungen zu finden, wurden verschiedene literaturbekannte Methoden getestet (siehe die Hintergrundinformationen); die besten Ergebnisse wurden dabei mit der von Carosi und

[*] M. Sc. M. Brauns, Dr. D. Böse, Prof. Dr. J. Pietruszka
Institut für Bioorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf im Forschungszentrum Jülich
Stettener Forst, Geb. 15.8, 52426 Jülich (Deutschland)
E-Mail: j.pietruszka@fz-juelich.de
Homepage: <http://www.iboc.uni-duesseldorf.de>

F. Muller, Dr. M. Breugst
Department für Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
E-Mail: mbreugst@uni-koeln.de
Homepage: <http://physorg.uni-koeln.de>

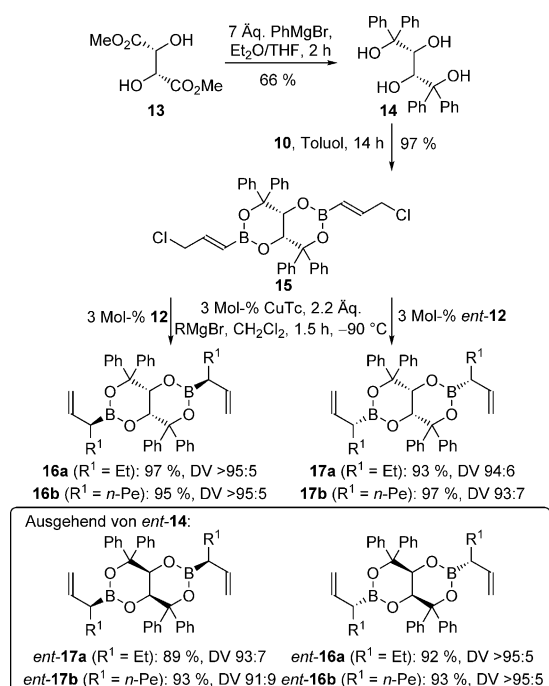
D. Gülden, Prof. Dr. J. Pietruszka
Institut für Bio- und Geowissenschaften (IBG-1: Biotechnologie),
Forschungszentrum Jülich
52428 Jülich (Deutschland)

Dr. W. Frey
Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509198> zu finden.

Hall^[9] beschriebenen Kombination aus Kupferthiophencarbonat (CuTc) und dem Phosphoramidit-Ligand **12** erzielt. Sie lieferte hohe Ausbeuten, sehr gute Diastereo- (> 95:5) und exzellente Regioselektivitäten (> 20:1). Die Bildung des α -Produktes kann unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden. Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode wurde durch die Synthese von Allylboronsäureestern mit verschiedenen Kettenlängen gezeigt (allerdings nicht $R^1 = \text{Me}$; siehe die Hintergrundinformationen).

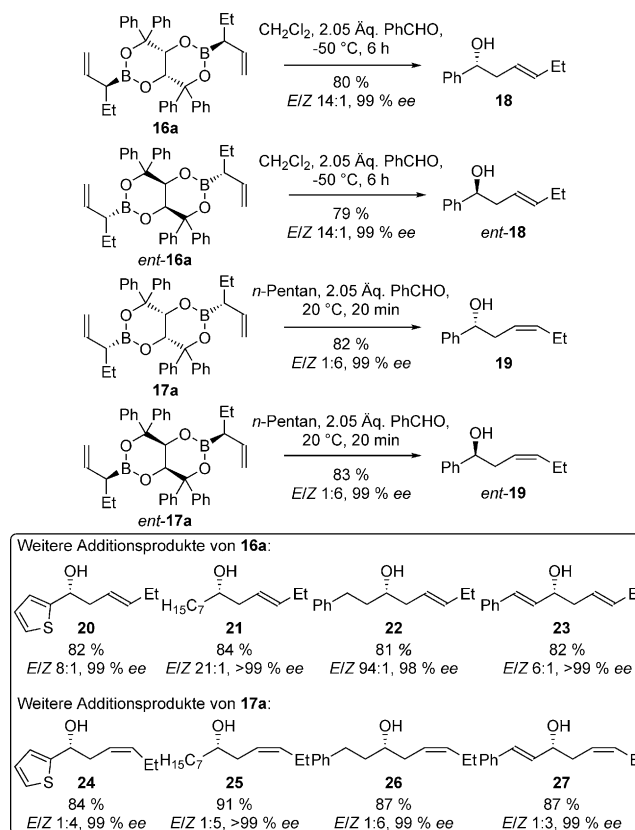
Trotz der signifikanten Verbesserungen der Sequenz galt es, einige Nachteile zu adressieren: a) Die Synthese des Diol **7** ist langwierig,^[6f] b) die Allyladdition ist relativ langsam (bis > 7d), und c) mittels **6** und *dia*-**6** sind lediglich die *Z*-konfigurierten Produkte zugänglich, nicht jedoch die entsprechenden *E*-Olefine. Eine Alternative könnten die Weinsäure-basierten Bisboronsäureester **13/14** darstellen (Schema 3).^[10]



Schema 3. Dreistufige Synthese der Tetraol-basierten Verbindungen **16** und **17**.

Zhou und Shan^[10a] berichteten über eine selektive Kondensation von Tetraol **14** mit Phenylboronsäure, und wir konnten zeigen, dass die entsprechende Reaktion mit Boronsäure **10** ebenfalls in hohen Ausbeuten (97 %) möglich ist. Darüber hinaus ließen sich die bereits etablierten Bedingungen auf die S_N2' -Reaktionen übertragen ($R^1 = \text{Et}$, *n*-Pe): In allen acht Fällen wurden hohe Ausbeuten (**16/17**; 89–93 %) und sehr gute Selektivitäten erreicht, obwohl zwei Borfunktionalitäten im Molekül vorhanden sind! Je nach Konfiguration des Liganden **12/ent**-**12** und des verwendeten Tetraols **14/ent**-**14** sind alle symmetrischen Isomere mit Diastereomenverhältnissen von > 95:5 für **16** und *ent*-**16** oder > 91:9 für **17** und *ent*-**17** erhältlich. Die Konfiguration der Bisboronate **16a** und **17a** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse aufge-

klärt.^[11] Die vier verfügbaren Isomere **16a** und **17a** (und ihre Enantiomere) wurden in der Allyladdition mit Benzaldehyd eingesetzt. Im Unterschied zum Diol-basierten Boronsäure-ester **6c** konnte selbst bei hohen Verdünnungen ein vollständiger Umsatz in wenigen Minuten erreicht werden. Selbst bei tiefen Temperaturen (-50°C) ist die Reaktion bereits nach wenigen Stunden beendet. Alle Produkte **18/19** wurden in nahezu enantiomerenreiner Form erhalten: Die Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums wurde durch die des jeweiligen Tetraols bestimmt. Bemerkenswert ist außerdem, dass das Reagens **16/ent**-**16** mit hoher Selektivität (*E/Z* = 14:1) die *E*-konfigurierten Homoallylkohole **18/ent**-**18** lieferte und nicht, wie erwartet, die entsprechenden *Z*-konfigurierten Produkte **19/ent**-**19**, wie sie ausgehend von Allylboronsäureester **17/ent**-**17** erhalten wurden.^[12] Offensichtlich wird die Konfiguration der Doppelbindung primär durch die relative Konfiguration von Seitenkette und Auxiliar bestimmt. Die Anwendung ist nicht auf Benzaldehyd beschränkt: Weitere Aldehyde lieferten vergleichbare Ausbeuten (79–91 %) und Selektivitäten für *E*- (**20–23**) und *Z*-Produkte (**24–27**; Schema 4).

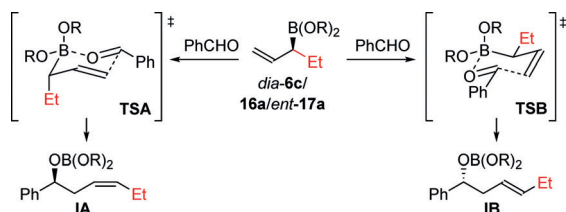


Schema 4. Selektive Synthese aller isomerenreinen Homoallylkohole.

Aus diesen Ergebnissen resultierten zwei Fragen: a) Wie lässt sich die relative Beschleunigung von *ent*-**17a** zu **6c** erklären, und b) woher resultiert die unerwartete *E*-Selektivität von **16a**? Ein Grund könnte der relativ kleine Abstand (3.1 Å) zwischen dem Boratom und dem sekundären Sauerstoffatom sein, was zu einer Aktivierung des Reagens führen

könnte. Diese Hypothese basiert auf den Annahmen von Morken sowie Hall und Mitarbeitern, die die Möglichkeit einer intra- und intermolekularen Lewis-Säure-Aktivierung zeigten.^[13]

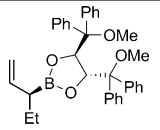
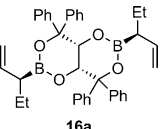
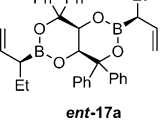
Um diese Fragen zu beantworten, folgten Untersuchungen der in Schema 5 gezeigten Reaktionen mittels DFT-Rechnungen [M06-2X-D3/def2-TZVPP/IEFPCM(CH₂Cl₂)]//



Schema 5. Übergangszustände/Intermediate der Allyladdition an Benzaldehyd.

M06-L-D3/6-31 + G(d,p)].^[14] Da sich für *ent*-**17a** vergleichbare Ergebnisse in *n*-Pentan und CH₂Cl₂ erzielen ließen, sollen hier zur besseren Übersichtlichkeit nur die Werte in CH₂Cl₂-Lösung diskutiert werden (siehe die Hintergrundinformationen). Die freie Reaktionsenthalpie für die Bildung von **IA/IB** ist unabhängig vom Allylboronsäureester stark exergon ($-31.3 < \Delta G < -26.9$ kcal mol⁻¹), wobei die Reaktionen von **16a** und *ent*-**17a** eine geringfügig größere Wärmetönung aufweisen. Basierend auf diesen Werten und den niedrigen Reaktionstemperaturen schließen wir, dass die Selektivitäten in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen^[14] auf die unterschiedlichen Aktivierungsenergien zurückzuführen sind (kinetische Kontrolle). Als Konsequenz wurden entsprechende Übergangszustände – die allgemein als **TSA** und **TSB** dargestellt sind – für die Bildung aller Intermediate **IA** und **IB** (und ihrer Enantiomere) ausgehend von Benzaldehyd und den Allylboronsäureestern *dia*-**6c**, **16a** und *ent*-**17a** berechnet. Die berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 1 zusammengefasst, und ausgewählte

Tabelle 1: Berechnete freie Aktivierungsenergien (in kcal mol⁻¹) der Reaktionen von Benzaldehyd mit *dia*-**6c**, **16a** und *ent*-**17a**.

Boronsäureester	ΔG^\ddagger (R,E)	ΔG^\ddagger (S,E)	ΔG^\ddagger (R,Z)	ΔG^\ddagger (S,Z)
	+ 22.8	+ 29.3	+ 26.1	+ 19.6 (TS1)
	+ 13.8 (TS2)	+ 20.3	+ 23.2	+ 15.1
	+ 15.8	+ 19.7	+ 20.6	+ 15.3 (TS3)

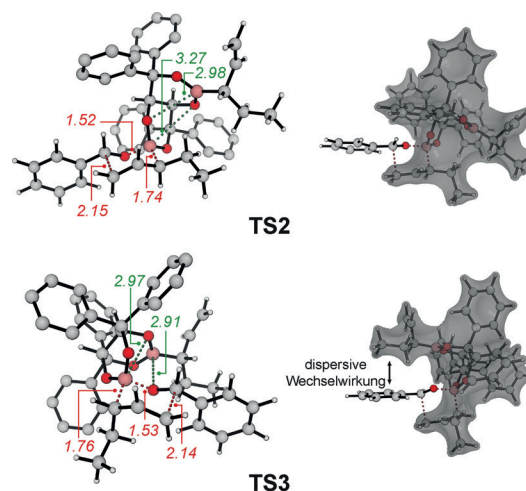


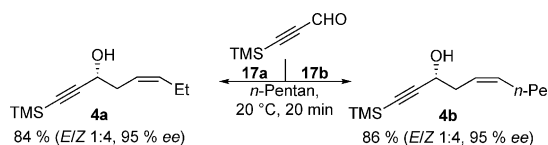
Abbildung 1. Berechnete Übergangszustände **TS2** und **TS3** mit ausgewählten Bindungslängen (in Å) sowie eine perspektivische Darstellung zur besseren Visualisierung der dispersiven Stabilisierung für **TS3**. Die Wasserstoffatome der Phenylringe des Reagens wurden weggelassen.

Strukturen von Übergangszuständen sind in Abbildung 1 abgebildet (siehe die Hintergrundinformationen für weitere Details). In allen Fällen ist die Sesselkonformation im Übergangszustand deutlich günstiger als die Bootkonformation, was dem allgemeinen mechanistischen Modell entspricht.^[6c,d,15]

Für den Diol-basierten Boronsäureester *dia*-**6c** liefert der energieärmste Übergangszustand **TS1** (nach Hydrolyse von **IA**) das Produkt *ent*-**19**. Alle anderen Übergangszustände, die zu den anderen Isomeren führen, zeigten wesentlich höhere Aktivierungsenergien (Tabelle 1). Der Ethyl-Substituent nimmt dabei eine axiale Position ein, um ein möglichst kleines Dipolmoment zu erhalten und sterische Wechselwirkungen mit dem Dioxaborolan-System zu vermeiden (siehe die Hintergrundinformationen). Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein (*ent*-**19** 83% Ausbeute und > 99% *ee* ausgehend von *dia*-**6c**^[7]). Eine ähnliche Anordnung (Phenyl äquatorial, Ethyl axial) wurde auch im energieärmsten Übergangszustand **TS3** von *ent*-**17a** gefunden, der ebenfalls zu *ent*-**19** führt. Dagegen sind im Übergangszustand **TS2** beide Substituenten äquatorial angeordnet (Abbildung 1), was zu **18** als Hauptprodukt führt. In beiden Fällen, **16a** und *ent*-**17a**, stimmen die berechneten *E/Z*-Selektivitäten gut mit den experimentell gefundenen Werten (Schema 4) überein. Des Weiteren bestätigen die Rechnungen ebenfalls die erhöhten Reaktivitäten der Tetraol-basierten Systeme im Vergleich zu dem Diol-basierten System (20 min in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur für *ent*-**17a** gegenüber 2 d in konzentrierter Lösung für *dia*-**6c**^[7]). Um die beobachteten Reaktivitäten und Selektivitäten zu erklären, konzentrierten wir uns zunächst auf die erwähnte mögliche Bor-Sauerstoff-Stabilisierung. Tatsächlich ist die transannuläre B-O-Bindungslänge (grün gestrichelte Linien Abbildung 1) in beiden Übergangszuständen **TS2** und **TS3** wesentlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.41 Å),^[16] was auf eine attraktive Wechselwirkung hindeutet. Basierend auf der „Natural-Bond-Orbital“ (NBO)-Ana-

lyse,^[17] konnte eine Wechselwirkung (ca. 2 kcal mol⁻¹) zwischen dem „unbeteiligten“ Bor- und dem Sauerstoffatom neben dem Reaktionszentrum für **TS2** gefunden werden. Vergleichbares wurde für **TS3** hingegen nicht beobachtet. Stattdessen konnte eine Wechselwirkung (ca. 5 kcal mol⁻¹) zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom von Benzaldehyd und dem „unbeteiligten“ Boratom berechnet werden, was sich in einer noch kürzeren B-O-Bindung widerspiegelt. Diese B-O-Wechselwirkung erklärt zwar die gesteigerte Reaktivität von **16a** und **ent-17a** gegenüber **dia-6c**, nicht aber die beobachtete Selektivität der Bisboronsäureester, da sie in den meisten beobachteten Konformern von **TS2** und **TS3** auftritt. Eine genauere Betrachtung beider Strukturen (Abbildung 1, rechts) legt nahe, dass die unterschiedliche Selektivität von **ent-17a** aus einer anderen Orientierung des Bisboronsäureesters resultiert. Während im **TS2** keine weitere signifikante Wechselwirkung zwischen dem Bisboronsäureester und dem Aldehyd feststellbar ist, findet man im **TS3** eine zusätzliche dispersive Wechselwirkung (z.B. C-H- π -Wechselwirkung) zwischen dem nicht reagierenden Pentenyl-Substituenten und dem Aldehyd.^[18] Dieser stabilisierende Effekt konnte mit einer NCIPLOT-Analyse bestätigt werden (siehe die Hintergrundinformationen).^[19]

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die theoretischen Rechnungen die experimentell gefundenen Stereoselektivitäten für die Reaktion von Allylboronsäureestern **dia-6c**, **16a** und **ent-17a** mit Benzaldehyd bestätigen. Die höhere Reaktivität resultiert dabei aus einer attraktiven B-O-Wechselwirkung, die hohe Selektivität dieser Systeme hauptsächlich aus sterischen Wechselwirkungen mit den Phenylringen des Dioxaborinanes (siehe die Hintergrundinformationen). Der Wechsel der Selektivität zwischen **16a/ent-17a** kann mit einer zusätzlichen dispersiven Wechselwirkung im Pinzetten-artigen Übergangszustand **TS3** erklärt werden. Nachdem a) eine kurze und einfache Synthese für die Verbindungen **16/17** etabliert und b) eine Erklärung für die unerwartet hohe Reaktivität gefunden wurde, konnte die Methode für die Synthese der Seitenkette der marinen Oxylipine **1** und **2** angewendet werden: Erneut konnten die Homoallylalkohole (**4a** aus **17a/4b** aus **17b**) in guten Selektivitäten und Ausbeuten erhalten werden, womit die Naturstoffsynthesen signifikant verkürzt wurden (Schema 6). Die Flexibilität der Methode sollte weitere Anwendungen ermöglichen, da in nur drei Schritten alle Isomere aus Weinsäureestern zugänglich sind.



Schema 6. Synthese der Schlüsselbausteine **4a/4b** für marine Oxylipine.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für M.Bre. und Doktoranden-Stipendium für D.B.) für die

großzügige Unterstützung unseres Projektes. Diese Arbeit nutzte die Cologne High Efficiency Operating Platform.

Stichwörter: Allylierungen · Asymmetrische Katalyse · Asymmetrische Synthesen · Bor · Quantenmechanische Analyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1548–1552
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1574–1578

- [1] a) Y. Seo, K. W. Cho, J.-R. Rho, J. Shin, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10583–10596; b) H. Niwa, K. Wakamatsu, K. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4543–4546; c) P. J. Proteau, J. V. Rossi, W. H. Gerwick, *J. Nat. Prod.* **1994**, *57*, 1717–1719.
- [2] Übersicht: J. D. White, J. Yang, *Synlett* **2009**, 1713–1729.
- [3] A. Fürstner, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 991–1045 zit. Lit.
- [4] a) D. J. Critcher, S. Connolly, M. Wills, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3763–3766; b) M. Bishop, V. Doum, A. C. M. Nordschild née Rieche, J. Pietruszka, D. Sandkuhl, *Synthesis* **2010**, 527–537.
- [5] a) J. D. White, M. S. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6224–6233; b) C. Barloy-Da Silva, A. Benkouider, P. Pale, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3077–3081; c) J. Yu, J.-Y. Lai, J. Ye, N. Balu, L. M. Reddy, W. Duan, E. R. Fogel, J. H. Capdevila, J. R. Falck, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3939–3941; d) J. Pietruszka, T. Wilhelm, *Synlett* **2003**, 1698–1700; e) J. D. White, W. H. C. Martin, C. Lincoln, J. Yang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3481–3483; f) J. Pietruszka, A. C. M. Rieche, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1407–1412; g) J. D. White, C. M. Lincoln, J. Yang, W. H. C. Martin, D. B. Chan, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4139–4150; h) N. C. Eichenauer, A. C. M. Nordschild, M. Bishop, D. Schumacher, M. K. W. Mackwitz, R. Tschersich, T. Wilhelm, J. Pietruszka, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5620–5632.
- [6] a) *Modern Carbonyl Chemistry* (Hrsg.: J. Otera), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207–2293; c) R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 123–130; d) *Boronic Acids* (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; e) H. Lachance, D. G. Hall, *Allylboration of Carbonyl Compounds. Organic Reactions* (Hrsg.: S. E. Denmark), Wiley, New York, **2008**, S. 1–573; f) C. A. Berg, N. C. Eichenauer, J. Pietruszka, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2339–2416; ausgewählte Beispiele: g) M. Althaus, A. Mahmood, J. R. Suárez, S. P. Thomas, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4025–4028; h) J. L. Y. Chen, H. K. Scott, M. J. Hesse, C. L. Willis, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5316–5319; i) S. Touchet, A. Mace, T. Roisnel, F. Carreaux, A. Bouillon, B. Carboni, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2712–2715; j) T. S. N. Zhao, Y. Yang, T. Lessing, K. J. Szabó, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7563–7566; k) D. Böse, P. Niesobski, M. Lübcke, J. Pietruszka, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4699–4703.
- [7] J. Pietruszka, N. Schöne, *Synthesis* **2006**, 24–30.
- [8] a) J. Pietruszka, N. Schöne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5638–5641; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5796–5799; b) J. Pietruszka, N. Schöne, W. Frey, L. Grundl, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5178–5197.
- [9] L. Carosi, D. G. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5913–5915; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6017–6019.
- [10] a) Y. Zhou, Z. Shan, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3531–3534; Übersicht zu TADDOLen: b) D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 92–138; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 96–142.
- [11] CCDC-1428548 und -1428549 enthalten die kristallographischen Daten für dieses Manuskript. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich..
- [12] Die Konfiguration wurde mithilfe von Literaturdaten bestätigt,^[7,8b,9] die Enantio- und Diastereoselektivität per HPLC- oder GC-Analyse ermittelt (siehe die Hintergrundinformationen).

- nen; *E*-selektiv unabhängig von Temperatur und Lösungsmittel).
- [13] a) S. N. Mlynarski, C. H. Schuster, J. P. Morken, *Nature* **2014**, *505*, 386–390; b) V. Rauniar, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4518–4519; c) H. Lachance, X. Lu, M. Gravel, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10160–10161.
- [14] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; d) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041.
- [15] a) S. E. Denmark, E. J. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1655–1660; b) B. W. Gung, X. Xue, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10692–10697.
- [16] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [17] J. E. D. Glendening, K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [18] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274–12296; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12446–12471.
- [19] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.

Eingegangen am 2. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 14. Dezember 2015