

# Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen über eine 5-endo-dig-Cyclisierungs-Protodeborylierungs-Sequenz mit einem frustrierten Lewis-Paar als Katalysator

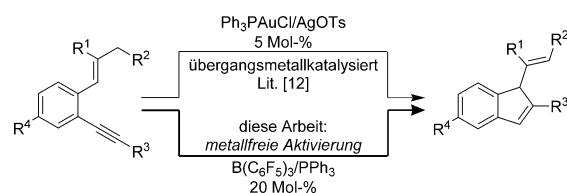
Sergej Tamke, Zheng-Wang Qu, Nikolai A. Sitte, Ulrich Flörke, Stefan Grimme\* und Jan Paradies\*

**Abstract:** Die erste durch ein frustriertes Lewis-Paar katalysierte Cycloisomerisierung einer Reihe von 1,5-Eninen wurde entwickelt. Die Reaktion verläuft über die  $\pi$ -Aktivierung des Alkins mit anschließender 5-endo-dig-Cyclisierung. Die Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  als Lewis-Base war von besonderer Bedeutung, um einerseits Nebenreaktionen zu unterdrücken (z. B. 1,1-Carboborylierung) und um andererseits die Protodeborylierung für die katalytische Reaktion zu erreichen. Der Mechanismus wurde durch quantenmechanische Rechnungen untersucht und ist im Einklang mit strukturellen und kinetischen Daten.

Übergangsmetallkatalysierte Cycloisomerisierungen von Eninen wurden zum Aufbau komplexer Molekülstrukturen unter C-C-Bindungsknüpfung erfolgreich eingesetzt. Palladium<sup>[1]</sup> und aktuell Gold-Katalysatoren<sup>[2]</sup> haben sich als besonders effizient für die Cycloisomerisierung von 1, $n$ -Eninen erwiesen. Frustrierte Lewis-Paare (FLP) haben als Katalysatoren in der Aktivierung von kleinen Molekülen hohes Potential gezeigt.<sup>[3]</sup> Über die Aktivierung von Doppel- und Dreifachbindungen durch FLPs wurde ebenfalls berichtet, jedoch verhinderte die Bildung stabiler Borat-Intermediate bisher katalytische Reaktionen.<sup>[4]</sup> So führte die C-C-Aktivierung von Bis(ethinyl)benzol-Derivaten mit stöchiometrischen Mengen der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**1**) zu schwachen Van-der-Waals-Komplexen<sup>[5]</sup> und, im Zuge einer mehrstufigen Cycloisomerisierungssequenz, über die 1,1-Carboborylierung von hochreaktiven carbokationischen Zwischenstufen schließlich zur Bildung von Pentalengerüsten.<sup>[6]</sup> In Analogie wurde erst kürzlich über die stöchiometrische Reaktion von 1,6-Eninen mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**1**) unter Bildung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -substituierten fünfgliedrigen Carbo- und Hetero-

cyclen berichtet.<sup>[7]</sup> In beiden Fällen wird die katalytische Transformation durch Nebenreaktionen, wie die 1,1-Carboborylierung und/oder durch die Bildung stabiler Oniumborat-Intermediate, verhindert.

Bisher ist die  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Hydroaminierung von terminalen Alkinen die einzige bekannte Transformation, die den katalytischen Umsatz durch den kritischen Protodeborylierungsschritt des transient gebildeten Oniumborates ermöglicht.<sup>[8]</sup> Unsere<sup>[9]</sup> und andere Gruppen<sup>[10]</sup> haben gezeigt, dass FLPs basierend auf schwächeren Lewis-Säuren und Lewis-Basen als aktive Katalysatoren in Hydrierungen fungieren. Daher lässt sich der  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert der konjugierten Säure durch die Wahl der Lewis-Base auf die entsprechende Anwendung abstimmen,<sup>[9a,c,11]</sup> wodurch sich ein neuer Weg zur Entwicklung katalytischer Transformationen eröffnet. Mit dem Ziel, das Spektrum FLP-katalysierter Reaktionen um C-C-Bindungsknüpfungen zu erweitern, haben wir die Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen untersucht (Schema 1).



**Schema 1.** Katalysierte Cycloisomerisierung eines 1,5-Enins.

Hier berichten wir über die erste FLP-katalysierte Cycloisomerisierung zur Bildung von komplexen Indengerüsten ausgehend von 1,5-Eninen. Die katalytische Cycloisomerisierung wurde durch die Wahl einer geeigneten Phosphan-basierten Lewis-Base in Kombination mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**1**) als Lewis-Säure erreicht. Quantenmechanische Untersuchungen legen die Protodeborylierung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit einer freien Aktivierungsenergie von  $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  nahe. Dieses Ergebnis ist sehr gut in Einklang mit dem starken primären kinetischen Deuteriumisotopeneffekt von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3.6$  und einer Aktivierungsbarriere von  $20.9 \pm 1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

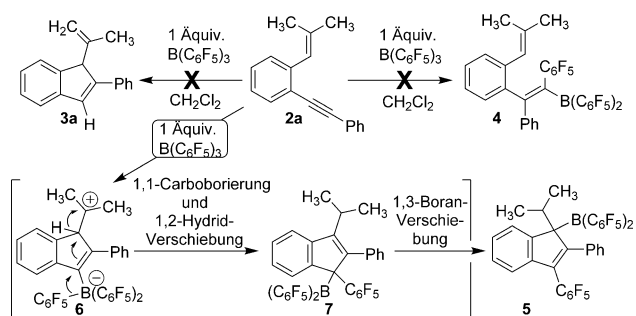
Wir begannen unsere Untersuchungen mit der stöchiometrischen Umsetzung von 2-(1-Isobutenyl)tolan (**2a**) als 1,5-Enin. Dieses Substrat wurde bereits erfolgreich in Gold-katalysierten Cycloisomerisierungen eingesetzt (Schema 1).<sup>[2a,12]</sup> Die Umsetzung von **2a** mit stöchiometrischen Mengen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**1**) lieferte zunächst weder das Cycloisomerisierungsprodukt **3a** noch das 1,1-Carboborylierungsprodukt **4**,

[\*] S. Tamke, N. A. Sitte, Prof. Dr. J. Paradies  
Institut für Organische Chemie, Universität Paderborn  
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)  
E-Mail: jan.paradies@uni-paderborn.de

Dr. U. Flörke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Paderborn (Deutschland)

Dr. Z.-W. Qu, Prof. Dr. S. Grimme  
Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn  
Berlingstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)  
E-Mail: grimme@thch.uni-bonn.de

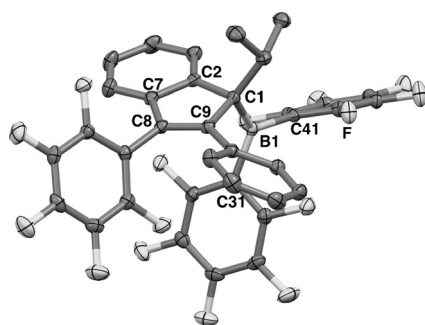
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201511921> zu finden.



**Scheme 2.** Boransynthese durch 1,1-Carbaborierungs-Umlagerungs-Sequenz.

sondern das Produkt der 5-*endo*-dig-Cyclisierung mit einer Boryleinheit distal zur Isopropylgruppe (Schema 2).

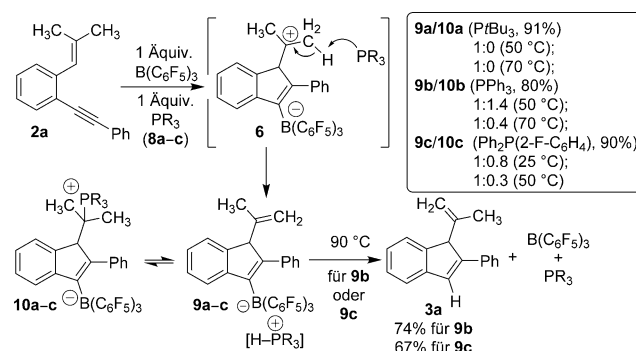
Das Boran **5** wurde in 54 % Ausbeute isoliert und durch NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) charakterisiert.<sup>[14]</sup> Die chemische Verschie-



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B1-C1 1.586(2), C8-C9 1.355(2), C7-C8 1.457(2), C2-C7 1.408(2); C1-B1-C31 124.27(14), C1-B1-C41 124.72(14), C31-B1-C41 110.91(13). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet; Anisotropieellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit wiedergegeben.<sup>[14]</sup>

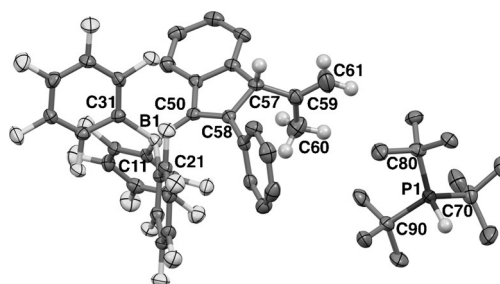
bung des <sup>11</sup>B-NMR-Signals von  $\delta = 68.9$  ppm und die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigten die Bildung eines trigonal planaren Borzentraums (Winkelsumme: 359°). Der Abstand zwischen C8 und C9 (1.355(2) Å) liegt im typischen Bereich einer Indenbindung (Literaturwert: 1.350 Å)<sup>[13]</sup> und spricht für das Vorliegen einer endocyclischen Doppelbindung. Wie unsere quantenmechanischen Untersuchungen zeigten, wurde die Cyclisierung durch die Aktivierung der Dreifachbindung und anschließende intramolekulare Addition des Alkens an das gebildete vinyloge Carbokation ausgelöst, woraufhin das zwitterionische Intermediat **6** über eine niedrige Aktivierungsbarriere von 12.9 kcal mol<sup>-1</sup> nahezu energieneutral gebildet wurde (siehe Schema 2 und die Hintergrundinformationen). In Abwesenheit von geeigneten Lewis-Basen oder Nukleophilen wurde das reaktive Carbokation nicht abgefangen, sondern es kam zu einer Reihe von Umlagerungsprozessen (Schema 2). Zunächst fand eine intramolekulare Hydridverschiebung über eine mittlere Energiebarriere von 19.0 kcal mol<sup>-1</sup> statt, der eine sequenzielle C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>- und die geschwindigkeitsbestimmende Borylumlagerung nachgeschaltet waren (**6** → **7** → **5**). Wurde hingegen die Reaktion in Gegenwart von Lewis-Basen, wie Tri(*tert*-

butyl)phosphan (**8a**;  $pK_s$  11.4<sup>[15]</sup>), Triphenylphosphan (**8b**;  $pK_s$  8.8<sup>[16]</sup>) oder (2-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub> (**8c**;  $pK_s$  4.6<sup>[9c]</sup>), durchgeführt, so wurde das transiente Carbokation **6** an der Isopropylidengruppe deprotoniert und die stabilen Oniumborate **9a-c** gebildet (Schema 3).



**Scheme 3.** FLP-vermittelte Cycloisomerisierung von **2**.

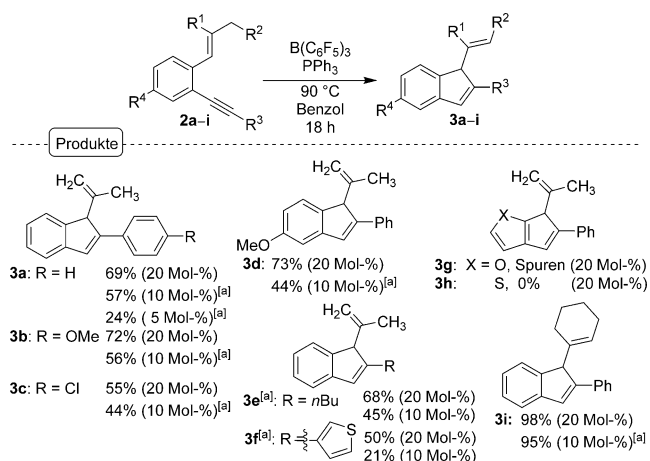
Die Molekülstruktur von **9a** wurde eindeutig anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen (Abbildung 2).<sup>[14]</sup> Die Summen der C-P-C- und C-B-C-Winkel



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **9a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B1-C50 1.642(6), C50-C58 1.362(5), C59-C60 1.494(6), C59-C61 1.311(6); C11-B1-C21 112.3(4), C11-B1-C31 111.3(3), C21-B1-C31 103.0(3), C70-P1-C90 113.9(2), C70-P1-C80 114.5(2), C90-P1-C80 114.6(2). Der Übersichtlichkeit halber wurden vereinzelte Wasserstoffatome nicht abgebildet; Anisotropieellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit wiedergegeben.<sup>[14]</sup>

weichen mit 17° bzw. mit 33° von 360° ab (343°, Lit. [11a]: 342.9°; bzw. 327°, Lit. [6a]: 328°) und belegen die tetraedrische Struktur des Phosphor- bzw. Borzentraums. Die Bindungslängen im C59/C60/C61-Fragment waren mit 1.494 Å und 1.311 Å im typischen Bereich einer Propenyleinheit. Die Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR- ( $\delta = 5.04$  ppm) und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ( $\delta = 60.9$  ppm) mit einer <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplungskonstante von 426 Hz stützen die Bildung des [H-PrBu<sub>3</sub>]-Strukturmotivs. Erstaunlicherweise waren im Gegensatz zu **9a** die weniger sperrigen Triarylphosphanaddukte mit ihren Additionsprodukten **10b** und **10c** im Gleichgewicht (<sup>1</sup>H-NMR: **10b**:  $\delta = 1.35$  ppm, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 18.3 Hz; **10c**:  $\delta = 1.35$  ppm, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 19.4 Hz; <sup>31</sup>P-NMR: **10b**:  $\delta = 35.9$  ppm; **10c**:  $\delta = 36.1$  ppm). Dies belegt die transiente Natur des Isopropylidencarbokations **6** in der Boran-induzierten Cyclisierung, wie sie bereits bei FLP-katalysierten Hydrierungen von Olefinen vermutet worden ist.<sup>[9c]</sup> Das Verhältnis zwischen **9b/10b** und **9c/10c**

war stark temperaturabhängig und konnte durch Erwärmen auf die Seite der Hydrophosphoniumspezies **9** verschoben werden, was unmittelbar zur Erhöhung der Brønsted-Säure-Konzentration in Lösung führte (Schema 3). Die Triphenylphosphanderivate **9b** und **9c** unterliefen bei 90 °C Protodeborylierung und bildeten das Cycloisomerisierungsprodukt **3** in 74 % bzw. 67 % Ausbeute unter Regeneration des entsprechenden FLP **1/8b** bzw. **1/8c**. Die Aktivierungsenergie für diesen letzten kritischen Schritt in der Rezyklisierung des FLP-Katalysators wurde am Beispiel von **1/8b** durch Arrhenius-Analyse zu  $20.9 \pm 1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt (**9b** → **3** + FLP). Dieser Wert war in exzellenter Übereinstimmung mit dem durch DFT-Rechnungen erhaltenen Wert von  $21.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Der ausgeprägte primäre Deuteriumisotopeneffekt von  $k_H/k_D = 3.6$  der Protodeborylierung legt nahe, dass dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Protodeborylierung wurde mit dem verhältnismäßig basischem  $\text{PrBu}_3$ -Derivat **9a** nicht beobachtet, was die Bedeutung der entsprechenden Phosphoniumkomponente für die Protodeborylierung betont. Aufbauend auf den Erkenntnissen der stufenweisen FLP-vermittelten Cycloisomerisierung haben wir uns schließlich auf die Entwicklung der katalytischen Variante mit dem Katalysatorsystem **1/8b** konzentriert (Schema 4).

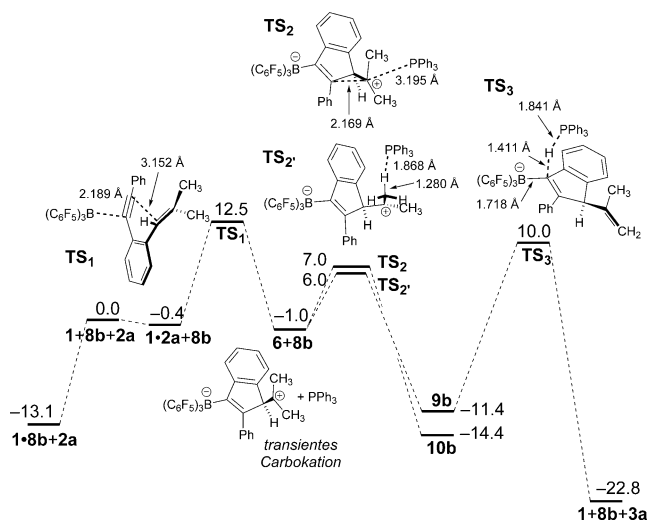


**Schema 4.** FLP-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen.  
[a] Ausbeuten wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie mit Hexamethylbenzol als internen Standard bestimmt.

Die katalytische Cycloisomerisierung von **2a** gelang durch den Zusatz des FLP  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PPh}_3$  (**1/8b**) mit 10–20 Mol-% in guten Ausbeuten (69–57 %). Die Verringerung der Katalysatormenge auf 5 Mol-% führte zu drastischen Ausbeuteeinbußen, sodass für weitere Versuche 10–20 Mol-% Katalysator verwendet wurde. Eine Reihe von 1,5-Eninen (**2a–i**) konnte mit 20 Mol-% Katalysator erfolgreich zu den entsprechenden Indenderivaten **3a–i** umgesetzt werden. Sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme Substituenten am peripheren Phenylring und am zentralen Benzosystem wurden toleriert (**3b**: 72 %, **3c**: 55 % und **3d**: 73 %). Die Substitution des terminalen Phenylrings durch *n*-Butyl (**2e**) oder 3-Thiophenylgruppen (**2f**) führte zu leicht verringerten Cycloisomerisierungsausbeuten (68 % bzw. 50 %). Substrate mit zentralen Heteroarenen wie Furan (**2g**) oder

Thiophenyl (**2h**) konnten, vermutlich aufgrund des vergrößerten Alkin-Alken-Abstandes, nicht zu den Produkten umgesetzt werden. Derartige Substrate sind ebenfalls für goldkatalysierte Reaktionen nicht beschrieben und stellen somit eine Herausforderung für katalytische Prozesse dar. Die Substitution der Isopropyliden- durch eine Cyclohexylidengruppe (**2i**) lieferte ein hochreaktives Substrat für die FLP-katalysierte Cycloisomerisierung, sodass **3i** mit 10 Mol-% und 20 Mol-% Katalysator in exzellenten Ausbeuten von 98 % bzw. 95 % erhalten werden konnte.<sup>[17]</sup>

Der Mechanismus der  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PPh}_3$ -katalysierten Reaktion wurde mithilfe von DFT-Rechnungen gestützt. Die freien Reaktionsenergien wurden basierend auf dem dispersionskorrigierten PW6B95-D3/def2-QZVP + COSMO-RS- $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{TPSS-D3/def2-TZVP}$  + COSMO( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )-Theorieniveau berechnet (Abbildung 3).<sup>[18]</sup>



**Abbildung 3.** Berechnete freie Energien der FLP-katalysierten Cycloisomerisierung von **2a** (Energien in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; DFT PW6B95-D3/def2-QZVP + COSMO-RS( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )/TPSS-D3/def2-TZVP + COSMO( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )).

Die Kombination von **1/8b** bildet ein „thermisch“<sup>[19]</sup> frustriertes Lewis-Paar bei 50 °C, was einer Aktivierungsenergie von  $13.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  entspricht, um die aktive Lewis-Säure und -Base zu erzeugen. Die Lewis-Säure **1** bildet in Lösung einen schwachen  $\pi$ -Komplex (**1+2a**) mit **2a** und führt zu einem elektrophilen Angriff der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung an der nahezu koplanar positionierten Isopropylidengruppe. Der anschließende Ringschluss erfordert eine niedrige Aktivierungsenergie von  $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\text{TS}_1$ ), um das transiente cyclische Carbokation **6** mit nahezu neutraler freier Energie ( $-1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) zu bilden. In Gegenwart einer Base, hier  $\text{PPh}_3$  (**8b**), kann das reaktive Carbokation **6** intermolekular entweder zu dem P-C-Addukt **10b** oder zu dem durch Deprotonierung gebildeten Phosphoniumborat **9b** abgefangen werden. Wie die DFT-Rechnungen zeigen, sind die freien Reaktionsbarrieren für die Bildung des P-C-Addukts (**10b**,  $\text{TS}_2$ ) und den Protontransfer ( $\text{TS}_2$ , **9b**) nahezu gleich. Aufgrund des leicht erhöhten Entropieanteils (von ca.  $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei 298 K) ist die Bildung des P-C-Addukts bei höherer



Temperatur geringfügig benachteiligt. Dieses Ergebnis wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt (Schema 3). Die Bildung des Protodeborylierungsproduktes **3a** ist stark exergonisch mit einer freien Aktivierungsbarriere ( $TS_3$ ) von 21.4 kcal mol<sup>-1</sup>.

Wir haben die erste FLP-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen mit der Protodeborylierung als Schlüsselschritt entwickelt. Die Reaktion erfolgte über die  $\pi$ -Aktivierung des Alkins und anschließende 5-endo-dig-Cyclisierung. Die Gegenwart einer geeigneten Lewis-Base war von größter Bedeutung, um die Reaktion auf die Protodeborylierung vorausgehenden Boratspezies zu lenken. Das Substratspektrum zeigt deutlich, dass FLPs aus notorisch unreaktiven Boratintermediaten durch Protodeborylierung wieder freigesetzt werden können. Somit ist die zukünftige Entwicklung neuer FLP-katalysierter Reaktionen möglich.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung (PA 1562/6-1 an S.T. und J.P. und SFB 813 an Z.-W.Q. und S.G.).

**Stichwörter:** 1,5-Enine · Cycloisomerisierungen · Frustrierte Lewis-Paare · Kinetische Isotopeneffekte · Protodeborylierungen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4336–4339  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 4408–4411

- [1] a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1636–1638; b) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 34–42.
- [2] a) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326–3350; b) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180–3211; c) A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 864–876.
- [3] 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; c) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032.
- [4] a) C. M. Mömmling, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, B. Schirmer, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2414–2417; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2464–2467; b) J. B. Sortais, T. Voss, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2009**, 7417–7418; c) C. M. Mömmling, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12280–12289; d) X. X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1223–1232; e) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8396–8397; f) A. Fukazawa, H. Yamada, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5582–5585; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5664–5667.
- [5] a) C. Chen, F. Eweiner, B. Wibbeling, R. Fröhlich, S. Senda, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 2199–2208; b) C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2010**, 29, 125–133; c) X. X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12448–12450.
- [6] a) C. Chen, M. Harhausen, R. Liedtke, K. Bussmann, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, J. L. Petersen, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5992–5996; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 6108–6112; b) C. Chen, M. Harhausen, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, J. L. Petersen, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 1671–1681.
- [7] M. M. Hansmann, R. L. Melen, M. Rudolph, F. Rominger, H. Wadeppohl, D. W. Stephan, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15469–15477.
- [8] a) T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12418–12421; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12644–12647; b) T. Mahdi, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 11134–11142.
- [9] a) L. Greb, P. Ona-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. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2318–2320; c) L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Ona-Burgos, K. Kaupmees, M. Lokov, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 2788–2796.
- [10] a) M. Perez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, 111, 10917–10921; b) A. Stute, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4288–4290; c) A. Stute, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4487–4499.
- [11] a) L. Greb, C. G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5876–5879; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5989–5992; b) S. Tussing, J. Paradies, *Dalton Trans.* **2016**, DOI: 10.1039/C5DT03857J.
- [12] A. Martínez, P. Garcia-Garcia, M. A. Fernandez-Rodriguez, F. Rodriguez, R. Sanz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4633–4637; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4737–4741.
- [13] X. L. Bu, J. Q. Hong, X. G. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2111–2118.
- [14] Bruker (2002). SMART (Version 5.63), SAINT (Version 6.02). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122; CCDC-1446582 (5) und -1446583 (9a) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [15] M. M. Rahman, H. Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1989**, 8, 1–7.
- [16] K. Haav, J. Saame, A. Kütt, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2167–2172.
- [17] Die Reaktion von 1,2-Bis(phenylethynyl)benzol mit **1/8a-c** bei 90°C lieferte eine Mischung aus 1,1-Carboborierungsprodukt und Boratspezies wie in Lit. [9a] beschrieben. Das Protodeborylierungsprodukt wurde in Spuren durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Reaktion des aliphatischen 1,5-Enins (6-Methylhept-5-en-1-in-1-yl)benzol lieferte komplexe Produktmischungen, die nicht weiter analysiert wurden.
- [18] 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; e) F. Eckert, A. Klamt in *COSMOtherm, Version C3.0, Release 14.01*, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Germany, **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 Version 6.4, **2012**, entwickelt an der Universität Karlsruhe und dem Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; abzurufen unter [www.turbomole.com](http://www.turbomole.com).
- [19] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Papai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2029–2036.

Eingegangen am 24. Dezember 2015,  
veränderte Fassung am 31. Januar 2016  
Online veröffentlicht am 3. März 2016