

Reduktionen

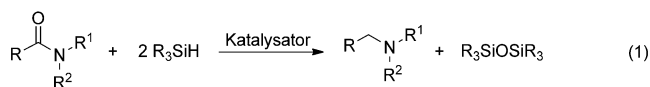
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201605236
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201605236

Triphenylboran-katalysierte chemoselektive Reduktion von tertiären Amiden zu Aminen

Debabrata Mukherjee, Satoru Shirase, Kazushi Mashima und Jun Okuda*

Abstract: Triphenylboran (BPh_3) katalysierte die Reduktion tertiärer Amide mit Hydrosilanen zu Aminen unter milden Bedingungen in Gegenwart von Ketonen, Estern und Iminen bei hoher Chemoselektivität. *N,N*-Dimethylacrylamid wurde unter Bildung des α -Silylamids reduziert. Erste Studien zeigen, dass sich die Hydrosilylierung mit dem Katalysator BPh_3 mechanistisch gegenüber der Hydrosilylierung mit dem stärker elektrophilen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ unterscheidet.

Die Reduktion von Amiden zu Aminen in Gegenwart von noch reaktiveren und leichter reduzierbaren funktionellen Gruppen ist synthetisch zwar sinnvoll,^[1] wegen der fehlenden Chemoselektivität gibt aber noch große Herausforderungen.^[2] Herkömmliche Bor- und Aluminiumreagenzien sind für diese Reduktion nicht geeignet.^[1,3] In diesem Zusammenhang hat die katalytische Hydrosilylierung [Gl. (1)] kürzlich Aufmerksamkeit erlangt, denn preiswerte Hydrosilane werden als leicht zugängliche und flüssige Reduktionsmittel eingesetzt.^[4]



Für diese Umsetzung wurden einige Katalysatoren auf Basis von Übergangs- und Hauptgruppenmetallen untersucht.^[5] Als „metallfreie“ Alternativen stellten sich Organokatalysatoren wie Tris(pentafluorphenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[6] und Thiophen-funktionalisierte Borsäure^[7] heraus. Auch Basen wie KOH und Cs_2CO_3 eignen sich als aktive Katalysatoren.^[8] In vielen Fällen werden Cyan-, Nitro-, Azo- und Esterfunktionen toleriert. Trotzdem sind Systeme, die Carbonyl- und Imine vertragen, sehr selten. Als erster Katalysator hat Nagashimas Trirutheniumcarbonyl-Cluster $[(\mu_3, \eta^2; \eta^3, \eta^5\text{-Acenaphthyl})\text{Ru}_3(\text{CO})_7]$ selektiv Amide in Gegenwart von Ketonen reduziert.^[5f] Darauf setzte Beller das System $\text{Zn}(\text{OAc})_2/(\text{EtO})_3\text{SiH}$ ein.^[5e] Kürzlich beschrieben Tinnis und Adolfsson $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ als Katalysator, der sogar

Aldehyd- und Iminfunktionen vertragen kann.^[5f] Mit dem Hantzsch-Ester oder mit Et_3SiH als Quelle für das Hydrid ist Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Ts_2O) das einzige Beispiel für eine stöchiometrische Reduktion von Amiden in Gegenwart von Ketonen.^[9] Trotzdem sind der Mechanismus und die Ursache der beobachteten Chemoselektivitäten noch unbekannt.

Kürzlich wurde entdeckt, dass das mäßig Lewis-saure Triphenylboran (BPh_3) die Hydrosilylierung von CO_2 zu Silylformiaten katalysiert, ohne zu weit zu reduzieren.^[10] Dagegen ist der alleinige Einsatz des eher elektrophilen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in dieser Reaktion unwirksam.^[11] Hier beschreiben wir die BPh_3 -katalysierte hydrosilylierende Reduktion von tertiären Amiden zu Aminen. Die Chemoselektivität in Gegenwart von Ketonen und Iminen ist bemerkenswert. Zum Vergleich hydrosilyliert $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eine größere Vielfalt an ungesättigten Bindungen.^[12] Erst kürzlich beschrieben McGrath und Mitarbeiter, dass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ unter bestimmten Bedingungen die hydrosilylierende Reduktion von Acetanilid katalysiert, nicht aber Alkylamide in Gegenwart von Estern und Nitrilen.^[13]

Ursprünglich wurde die Reduktion von *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) mit PhMeSiH_2 (2 Äquivalente) in Gegenwart von 10 Mol-% an BPh_3 als NMR-Experiment durchgeführt, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Verschiedene organische Lösungsmittel, von aromatisch bis hin zu hochpolar und aprotisch, wurden bei Raumtemperatur untersucht (Tabelle 1).

Tabelle 1: BPh_3 -katalysierte Reduktion von *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) mit PhMeSiH_2 .^[a]

$\text{DMA} \xrightarrow[\text{Lösungsmittel, 25 °C}]{\text{BPh}_3 (10 \text{ Mol-}\%), \text{PhMeSiH}_2 (2 \text{ Äquiv.})} \text{DMA-Reduktionsprodukt}$				
– $(\text{PhMeSiH})_2\text{O}$				
Nr.	Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante ϵ_0	Zeit [h]	Umsatz [%]
1	$[\text{D}_6]$ Benzol	2.3	2	40
2	$[\text{D}_8]$ THF	7.5	< 0.3	> 95
3	$[\text{D}_2]$ DCM	9.1	< 0.3	> 95
4	$[\text{D}_3]$ Acetonitril	37.5	4	> 95
5	Propylencarbonat	64.0	< 0.3	> 95
6 ^[b]	$[\text{D}_5]$ Pyridin	12.3	24	0

[a] BPh_3 (0.021 mmol), DMA (0.210 mmol), PhMeSiH_2 (0.420 mmol), 1,3,5-Trimethoxybenzol als innerer Standard (0.030 mmol), 500 μL Lösungsmittel. [b] 60 °C.

In der BPh_3 -vermittelten Hydrosilylierung von CO_2 war die Polarität des Lösungsmittels entscheidend, weil ein erfolgreicher Umsatz nur in hochpolaren aprotischen Medien

[*] Dr. D. Mukherjee, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056, Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

S. Shirase, Prof. Dr. K. Mashima
Graduate School of Engineering Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560-8531 (Japan)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605236> zu finden.

erreicht wurde.^[10] Bei der Reduktion von Amiden schien die Wahl des Lösungsmittels weniger kritisch. Die katalytische Wirksamkeit war in Benzol recht dürftig, und nach 2 h war nur 40 % umgesetzt (Tabelle 1, Nr. 1). Zum Vergleich führten THF und Dichlormethan (Tabelle 1, Nr. 2 und 3) innerhalb von 20 min zu vollständigem Umsatz. Die Effizienz nahm in Acetonitril (Tabelle 1, Nr. 4) deutlich ab, denn es dauerte 4 h bis die Reaktion vollständig abgelaufen war. Dies liegt wahrscheinlich an der Koordination von Acetonitril an BPh₃.^[10] Eine hohe Aktivität wurde auch in Propylencarbonat beobachtet (Tabelle 1, Nr. 5). Pyridin (Tabelle 1, Nr. 6) war auch bei 60 °C unwirksam, weil mit BPh₃ ein stabiles Addukt entsteht.

Danach wurde die Eignung verschiedener Silane untersucht (Tabelle 2). Mit DMA als Modells substrat und in Gegenwart von 10 Mol-% BPh₃ in [D₂]DCM führten PhSiH₃, PhMeSiH₂ und TMS (1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan) innerhalb von 20 min bei Raumtemperatur zu vollständigem Zusatz (Tabelle 2, Nr. 1–3). Die Reduktion mit Triethylsilan (Tabelle 2, Nr. 4) verlief langsamer und führte nur zu 63 % Umsatz nach 3.5 h, während Triethoxysilan (Tabelle 2, Nr. 5) unreaktiv war.

Tabelle 2: BPh₃-katalysierte Reduktion von DMA in [D₂]DCM mit unterschiedlichen Silanen.^[a]

Nr.	Silan [Äquivalent]	Zeit [h]	Umsatz [%]
1	PhSiH ₃ (2.0)	< 0.3	> 95
2	PhMeSiH ₂ (2.0)	< 0.3	> 95
3	TMS (2.0)	< 0.3	> 95
4	Et ₃ SiH (4.0)	3.5	63
5	(EtO) ₃ SiH (4.0)	48	0

[a] BPh₃ (0.021 mmol), DMA (0.210 mmol), 1,3,5-Trimethoxybenzol als innerer Standard (0.030 mmol), 500 µL [D₂]DCM.

Die Bandbreite und die Einschränkungen dieses Systems wurden mit PhMeSiH₂ als Reduktionsmittel untersucht (Tabelle 3). In erster Linie konzentrierten wir uns auf Amidsubstrate mit anderen potenziell reduzierbaren funktionellen Gruppen innerhalb desselben Moleküls, oder auf Ansätze, in denen zusätzlich eine konkurrierende Substanz als Bestandteil der Reaktionsmischung vorliegt.

Eine Reihe aliphatischer und aromatischer tertiärer Amide wurde erfolgreich unter milden Bedingungen in Gegenwart einer Halogenid- (Tabelle 3, Nr. 4–6), Nitro- (Tabelle 3, Nr. 9) und Etherfunktion (Tabelle 3, Nr. 10) reduziert.^[14] Die Nitrilgruppe wurde auch toleriert, weil die Reaktion in Acetonitril ablaufen kann (Tabelle 1, Nr. 4).^[15] Das vorliegende System war chemoselektiv (> 95 % Selektivität basierend auf ¹H-NMR-Spektroskopie) für tertiäre Amide in Gegenwart konkurrierender Gruppen wie Ketone (Tabelle 3, Nr. 8, 14 und 15), Ester (Tabelle 3, Nr. 7, 17, und 18), Aldimine (Tabelle 3, Nr. 19) und Isocyanat (Tabelle 3, Nr. 20). Sogar in Gegenwart von Alkohol war die katalytische Akti-

Tabelle 3: BPh₃-katalysierte Reduktion von tertiären Amiden mit PhMeSiH₂.^[a]

Nr.	Amid	Produkt	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[b]
1			< 0.3	> 95
2			< 0.3	> 95 (76)
3			6	> 95 (90)
4			7	> 95 (85)
5			12	> 95 (83)
6			18	> 95 (75)
7			30	> 95 (82)
8			24	85 (74)
9			36	> 95 (75)
10			12	> 95 (82)
11			24	> 95 (78)
12		—	24	0
13		—	24	0
14			2	> 95
15			< 0.3	> 95
16 ^[c]		 Nebenprodukt Hauptprodukt	< 0.3	> 95
17			24	> 95
18			< 0.3	> 95
19			< 0.3	> 95
20			< 0.3	> 95
21 ^[d]			1	> 95

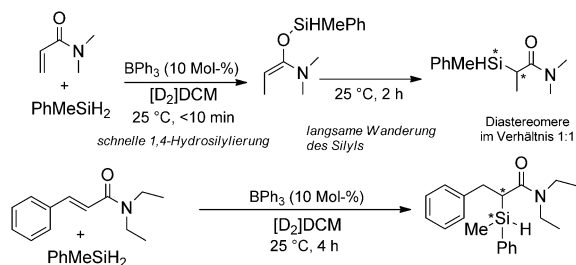
Tabelle 3: (Fortsetzung)

Nr.	Amid	Produkt	Zeit [h]	Umsatz [%] ^[b]
22		–	24	0
23			< 0.3	> 95

[a] BPh₃ (0.021 mmol), Amid (0.210 mmol), PhMeSiH₂ (0.420 mmol), 1,3,5-Trimethoxybenzol als innerer Standard (0.030 mmol), 500 μ L [D₂]DCM. [b] isolierte Ausbeute in Klammern. [c] PhMeSiH₂ (0.210 mmol). [d] PhMeSiH₂ (0.840 mmol).

vität nicht beeinträchtigt (Tabelle 3, Nr. 21). Ein Überschuss an Silan (4 Äquivalente) war wegen der dehydrierenden Kupplung zwischen Silan und Alkohol dennoch erforderlich.^[10] Wenig Einschränkungen wurden festgestellt. Nicht toleriert wurde die Aldehydfunktion, denn in Gegenwart eines Äquivalents an DMA wurde PhCHO bei ähnlichen Bedingungen bevorzugt reduziert (Tabelle 3, Nr. 16). Substrate wie 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff (Tabelle 3, Nr. 12) und *N*-Methyldiacetamid (Tabelle 3, Nr. 13) waren unter diesen Bedingungen inaktiv. Eine entsprechende Menge an Pyridin stoppte die Katalyse vollständig (Tabelle 3, Nr. 22), während Thiophen die Katalyse nicht unterband (Tabelle 3, Nr. 23). Auch nur 1 Mol-% Katalysator führte bei der Reduktion von *N,N*-Dimethylbenzamid (DMB, 1-Millimol-Maßstab) mit PhMeSiH₂ innerhalb von 18 h bei Raumtemperatur zu vollständigem Umsatz. TMDS funktioniert gleichermaßen gut für all diese Substanzen. Bei einigen dieser Umsetzungen wurden die gebildeten Amine im Millimol-Maßstab isoliert.

Das α,β -ungesättigte Enamid *N,N*-Dimethylacrylamid wurde an der C-C-Doppelbindung hydrosilyliert (Schema 1).



Schema 1. BPh₃-katalysierte reduktive α -Silylierung konjugierter Amide mit terminalen und inneren olefinischen Doppelbindungen.

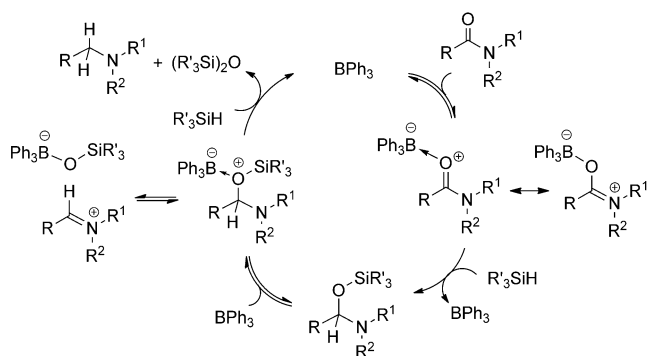
Einer schnellen 1,4-Hydrosilylierung folgte eine langsame Wanderung einer Silylgruppe unter Bildung des α -Silylamids als eine 1:1-Mischung zweier Diastereomere. *N,N*-Diethyl-3-phenylacrylamid mit inneren Doppelbindungen wurde in ähnlicher Weise α -silyliert. Der α,β -konjugierte Zimtsäureethylester blieb auch nach längerem Erhitzen auf 60 °C inaktiv. Der Schritt der Silylwanderung wurde früher mit Aluminium-^[16] und mit Lanthanoidkomplexen^[17] katalysiert. Während wir unsere Arbeiten durchführten, beschrieben Chang und Kim ähnliche Ergebnisse mit B(C₆F₅)₃ als Katalysator, welcher die konjugierten Ester und die Amide reduziert.^[18] Darüber

hinaus wird in dieser Arbeit postuliert, dass während der Wanderung wahrscheinlich ein Silylium-Ion auftritt.

Stärker Lewis-saure Borane wechselwirken üblicherweise eher mit Carbonylgruppen (C=O) als mit Hydrosilanen.^[19] Ein Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen einem Boran und einer Si-H-Einheit wurde nur unter besonderen Bedingungen erhalten.^[20] Piers und Mitarbeiter berichteten, dass auf der Zeitskala der Reaktion die B(C₆F₅)₃...H-Si-Wechselwirkung schnell ist und dass der Mechanismus der Carbonyl-Hydrosilylierung eine Aktivierung des Silans beinhaltet.^[20a] Ein alternativer Weg über die Aktivierung des Carbonyls wurde aufgrund der folgenden Beobachtungen verworfen. Zum ersten werden die am wenigsten basischen Substrate am schnellsten in der Reihenfolge Ester > Keton > Aldehyd reduziert. Dies wurde auch von Beller und Mitarbeitern bei ihrer Zn-katalysierten Reduktion von Amidinen beobachtet, wobei das weniger nukleophile Substrat rascher reduziert wurde.^[5r] Darüber hinaus folgt aus dem experimentell bestimmten Geschwindigkeitsgesetz für die Hydrosilylierung eines Ketons mit B(C₆F₅)₃ eine umgekehrte Abhängigkeit von der Konzentration [Substrat]. Dies zeigt, dass freies B(C₆F₅)₃ für die Aktivierung von Si-H notwendig ist.^[20a]

Eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung bei BPh₃ und DMA war offensichtlich. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen in einer 1:1-Mischung in [D₂]DCM sind deutlich gegenüber denen in der einzelnen Reinsubstanzen verschoben (siehe die Hintergrundinformationen). Die ¹¹B-Resonanz von BPh₃ war von δ 67.5 nach 38.5 ppm verschoben (siehe die Hintergrundinformationen). Keine solche Verschiebung wurde bei den NMR-Resonanzen in 1:1- oder in 1:10-Mischungen von BPh₃ mit Acetophenon oder mit Ethylacetat beobachtet. Die Basizität der Carbonyl-Liganden gegenüber B(C₆F₅)₃ folgt dem Trend Amid > Aldehyd > Keton > Ester.^[19] Dies erklärt wahrscheinlich die mit BPh₃ beobachtete Chemo-selektivität, denn die schwächere und selektive Wechselwirkung mit den Amidinen scheint entscheidend zu sein. Dagegen wurde mit BPh₃ die umgekehrte Reihenfolge wie mit dem B(C₆F₅)₃-Katalysator beobachtet. Wie Tabelle 3 (Nr. 3 bis 7) zeigt, werden die weniger nukleophilen Amide langsamer reduziert. Weiterhin zeigten kinetische Experimente, dass eine höhere Ausgangskonzentration [Substrat]_{ini} die Reaktion beschleunigte statt sie zu verlangsamen. Diese Beobachtungen passen nicht zu einem Mechanismus, bei dem das Silan aktiviert wird, weil eine Wechselwirkung zwischen Katalysator und Substrat schädlich wäre. Zusätzlich stieg die Geschwindigkeit mit der Konzentration [PhMeSiH₂]_{ini}. Die Reduktion mit PhMeSiH₂ war auch schneller als mit PhMeSiD₂ (siehe Hintergrundinformationen).

Die Reduktion von Amidinen zu Aminen unterscheidet sich grundsätzlich gegenüber der von Carbonylen und Estern. Aufbauend auf unseren Ergebnissen schlagen wir einen Mechanismus mit einer Aktivierung des Carbonyls vor (Schema 2), der die experimentellen Ergebnisse berücksichtigt. Der vorgeschlagene Mechanismus für diese offenbar zweistufige Reduktion bezieht O-Silyl-Halbaminale und Iminium-Spezies als Zwischenstufen ein. Ein ähnlicher Pfad wurde früher mit Zn-,^[5r] Fe-^[5b] und In-Katalysatoren^[5i] postuliert, wie auch für die klassische Reduktion mit LiAlH₄.^[21] Derzeit versuchen wir mithilfe von tiefergehenden kineti-



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die BPh₃-katalysierte Reduktion tertiärer Amide zu Aminen über einen Pfad, der die Aktivierung der Carbonylgruppe einschließt.

schen Experimenten und Computerstudien, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu bestimmen.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass sich mit der einfachen Lewis-Säure BPh₃ als Katalysator tertiäre Amide zu Aminen reduzieren lassen. Darüber hinaus stellt diese Arbeit kaum erforschte Anwendungsmöglichkeiten der schwachen Lewis-Säure BPh₃ in der selektiven Katalyse heraus.^[10]

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit dem Internationalen Graduiertenkolleg „Selectivity in Chemo- and Biocatalysis“ für finanzielle Unterstützung und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium für D.M.

Stichwörter: Amidreduktion · Chemoselektivität · Hydrosilylierungen · Triphenylboran

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13326–13329
Angew. Chem. **2016**, *128*, 13520–13523

- [1] A. M. Smith, R. Whyman, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5477–5510.
- [2] H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York, **1962**.
- [3] D. L. Dodds, D. J. Cole-Hamilton in *Sustainable Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**, S. 1–36.
- [4] B. Marciniak, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, Amsterdam, **2008**.
- [5] a) K. Selvakumar, K. Rangareddy, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1244–1248; b) S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9507–9510; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9671–9674; c) Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9511–9514; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9675–9678; d) D. Bézier, G. T. Venkanna, J.-B. Sortais, C. Darcel, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1747–1750; e) S. Das, B. Wendt, K. Möller, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1662–1666; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1694–1698; f) T. Dombray, C. Helleu, C. Darcel, J.-B. Sortais, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3358–3362; g) S. Das, B. Join, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2683–2685; h) A. C. Fernandes, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A*

- 2007**, *272*, 60–63; i) F. Tinnis, A. Volkov, T. Slagbrand, H. Adolffson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4562–4566; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4638–4642; j) J. T. Reeves, Z. Tan, M. A. Marsini, Z. S. Han, Y. Xu, D. C. Reeves, H. Lee, B. Z. Lu, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 47–52; k) M. Igarashi, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1945–1947; l) H. Sasakuma, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Chem. Commun.* **2007**, 4916–4918; m) S. Park, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640–653; n) R. Kuwano, M. Takahashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1017–1020; o) S. Das, Y. Li, L.-Q. Lu, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7050–7053; p) S. Hanada, E. Tsutsumi, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15032–15040; q) S. Pisiewicz, K. Junge, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2345–2349; r) S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1770–1771; s) O. O. Kovalenko, A. Volkov, H. Adolffson, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 446–449; t) N. Sakai, K. Fujii, T. Konakahara, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6873–6875.
- [6] a) R. C. Chadwick, V. Kardelis, P. Lim, A. Adronov, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7728–7733; b) E. Blondiaux, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9349–9352.
- [7] Y. Li, J. A. M. de La Torre, K. Grabow, U. Bentrup, K. Junge, S. Zhou, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11577–11580; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11791–11794.
- [8] a) J. A. Fernández-Salas, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9758–9760; b) W. Xie, M. Zhao, C. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 7440–7444.
- [9] a) G. Barbe, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 18–19; b) G. Pelletier, W. S. Bechara, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12817–12819.
- [10] D. Mukherjee, D. F. Sauer, A. Zanardi, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7730–7733.
- [11] F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611–624.
- [12] a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441; b) J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921–3923; c) M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936–1940.
- [13] K. M. Lucas, A. F. Klemm, L. R. Sadeghaski, C. L. Jolly, B. S. Bollinger, B. L. Mackesey, N. A. McGrath, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5774–5778.
- [14] Die Desoxygenierungen von primären und sekundären Amidinen laufen nicht sauber ab. Durch dehydrierende Bildung von Si-N-Bindungen als Nebenreaktion werden Produktmischungen erhalten.
- [15] Beobachtet wurde, dass BPh₃ die Hydrosilylierung von Acetonitril (MeCN) zum Iminderivat (MeCH=NSiHMePh) nur bei erhöhter Temperatur (> 70 °C) katalysiert.
- [16] K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 253–254.
- [17] Y. Makioka, Y. Taniguchi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 645–648.
- [18] Y. Kim, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 218–222; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 226–230.
- [19] D. J. Parks, W. E. Piers, M. Parvez, R. Atencio, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 1369–1377.
- [20] a) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; b) A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988.
- [21] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, **2012**, S. 531.

Eingegangen am 29. Mai 2016,
veränderte Fassung am 23. Juli 2016
Online veröffentlicht am 21. September 2016