

Selbstassoziiierende frustrierte Lewis-Paare und mechanistische Untersuchungen zu Piers' Boran induzierten Umlagerungen und Carboborierungen

Dissertation zum Dr. rer. nat.
an der
Justus-Liebig-Universität Gießen

Vorgelegt von Tizian Jürgen Müller,
geboren in Schlüchtern.

Mai 2023

Erstgutachter: Dr. Urs Gellrich

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter R. Schreiner, PhD

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Datum

Tizian Jürgen Müller

Inhalt

Kurzfassung.....	1
Abstract.....	2
Bereits veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit.....	3
Abkürzungsverzeichnis.....	5
Grundlagen	6
Frustrierte Lewis-Paare	6
Selbstassoziation von Metallkatalysatorsystemen	20
Hydroborierung.....	23
Carbaborierungen.....	28
Teil 1: Selbstassoziiierende Frustrierte Lewis-Paare	31
Motivation.....	31
Ergebnisse und Diskussion	33
Teil 1: Zusammenfassung.....	43
Teil 1: Ausblick.....	44
Teil 2: Piers' Boran induzierte Umlagerungen und Carbaborierungen	46
Motivation.....	46
Ergebnisse und Diskussion	48
Teil 2: Zusammenfassung.....	93
Teil 2: Ausblick.....	95
Anhang.....	96
Bemerkungen zur Bereitstellung von Rohdaten.....	96
Allgemeine Bemerkungen zu Synthesen.....	96
Computerchemische Methodiken	129
Literaturverzeichnis	142
Danksagung.....	153

Kurzfassung

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschreibt das Konzept, die computerchemische Untersuchung und Synthesen zum Aufbau von selbstassoziiierenden frustrierten Lewis-Paaren (SA-FLP). Durch das Einführen von ein bzw. zwei Wasserstoffbrückenbindungen soll die Bildung des Begegnungskomplexes (Encounter Complex) gefördert werden, welcher kritisch für eine nachfolgende Wasserstoffaktivierung ist. Hierzu wurde für den Aufbau der Wasserstoffbrücken ein DNS-inspiriertes FLP aus substituiertem Isochinolon und Aminopyridin sowie einem N–H···N-verbrückten FLP aus Pyridin- bzw. Pyrrol-Derivaten untersucht. Die Lewis-sauren Teile der konzeptionierten SA-FLP konnten nicht synthetisiert werden. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse werden neue Strategien zum Aufbau von SA–FLP diskutiert.

Der zweite Teil dieser Arbeit untersucht die Folgereaktivität, die sich aus der Hydroborierung mit Piers' Boran ($\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$) ergeben. Die hierbei entstehenden bororganischen Verbindungen zeigen, aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität, verschiedenste Reaktionen mit anderen π -Systemen. Nach der Hydroborierung von Phenylacetylen mit Piers' Boran konnten, nach der Umsetzung mit Aryllallen, 1,4-Diene erhalten werden. Die durchgeführte Hammett-Analyse stützt den computerchemisch hergeleiteten Mechanismus. Für die Piers' Boran induzierte Tetramerisierung von Phenylacetylen konnte durch weitreichende Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen die initiale Sequenz aus 1,2-Carbaborierungen und einer 8π -Elektrocyclisierung identifiziert werden. Aus dem so aufgeklärten Intermediat konnte ein nachfolgender Mechanismus vorgeschlagen werden, der mit allen experimentellen Beobachtungen im Einklang steht und die Konstitution des Produktes erklärt. Bei der Umsetzung von Cyclooctatetraen (COT) mit Piers' Boran wurde ein Bicyclus isoliert. Durch retrosynthetische Überlegungen, umfassende DFT-Rechnungen und der Isolierung eines postulierten Intermediates konnte der Umlagerungsmechanismus über ein nichtklassisches Zwitterion gesichert werden. Die Bildung eines Alkenylborans bei der Hydroborierung von Cyclooctadien (COD) konnte über eine Sequenz aus *retro*-Hydroborierung und Hydroborierung und einem nachfolgenden H-Shift erklärt werden. Die hierbei erhaltenen Erkenntnisse wurden dann genutzt, um eine durch Piers' Boran katalysierte, selektive Isomerisierung von terminalen Alkinen in Z-Olefine zu entwickeln.

Abstract

The first part of this work describes the concept and synthetic approach for the formation of self-associated frustrated Lewis-Pairs (SA-FLP) and their investigation by computational methods. Through the introduction of one or two hydrogen bonds, the formation of an encounter complex (EC) shall be stabilized. This EC is critical in the activation of molecular Hydrogen. This work investigates the use of a DNA-inspired system of substituted isoquinolone and aminopyridine as well as an N-H...N-bridged system comprised of substituted pyrrole and pyridines. The Lewis-acidic parts of those FLP could not be synthesised. Based on the gained results new strategies for the formation of SA-FLP are discussed.

The second part of this work describes the investigations of the reactivity of intermediates obtained by the hydroboration with Piers' Borane ($\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$). These organoboron compounds show, caused by their high electron affinity, a range of different reactions towards π -systems. After the hydroboration of phenylacetylene with Piers' Borane, 1,4-Dienes could be obtained by the reaction with aryl allenes. The performed Hammett analysis confirms the mechanism found by the computational investigations. Through detailed DFT-computations a mechanism could be derived for the Piers' Borane induced tetramerization of Phenylacetylenes. After an initial sequence of 1,2-carboborations an 8π -electrocyclization was identified. From the now identified intermediate, a follow up mechanism was derived, which is in accordance with all experimental findings and explains the constitution of the product. In the reaction of Piers' borane and cyclooctatetraene (COT) another bicycle could be isolated. By the means of a retrosynthetic approach, detailed DFT-computations, and the isolation of a postulated intermediate a mechanism of a rearrangement *via* a nonclassical zwitterion was derived. The formation of an alkenylborane by the reaction of Piers' borane with cyclooctadiene (COD) could be rationalized through an isomerisation *via* a sequence of *retro*-hydroborations and hydroboration and a final H-Shift. The knowledge resulting from this was then used to develop a selective, Piers' borane catalysed, isomerisation of terminal alkenes to Z-olefins.

Bereits veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Peer-Review Journalen veröffentlicht. Diese sind:

„Piers' Borane-Induced Tetramerization of Arylacetylenes“

M. Hasenbeck, T. Müller, A. Averdunk, J. Becker, U. Gellrich, *Chem. - Eur. J.* **2022**, 28, e202104254.

„1,2-Carboboration of Arylallenes by In Situ Generated Alkenylboranes for the Synthesis of 1,4-Dienes“

A. Averdunk, M. Hasenbeck, T. Müller, J. Becker, U. Gellrich, *Chem. - Eur. J.* **2022**, 28, e202200470.

„Bis(pentafluorophenyl)borane Induced Tandem Hydroboration-Carboboration of Cyclooctatetraene “

T. Müller, M. Hasenbeck, J. Becker, U. Gellrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, e202200381.

„Bis(pentafluorophenyl)borane-catalyzed *E*-selective isomerization of terminal alkenes to internal alkenes“

R. S. Phatake, T. Müller, A. Averdunk, U. Gellrich, *Org. Chem. Front.* **2023**, 1128.

Diese Arbeit ist in elektronischer Form unter <http://dx.doi.org/10.22029/jlupub-17930> verfügbar.

Teile der hier diskutierten Experimente wurden von Mitgliedern der Arbeitsgruppe durchgeführt. Diese haben einer Veröffentlichung in dieser Dissertation zugestimmt. Diese sind:

Dr. Urs Gellrich:

Synthese und Charakterisierung des Aminopyridins **102b**.

Berechnungen der kritischen Bindungspunkte in **210**.

Dr. Max Hasenbeck:

Erstmalige Isolation und Deuterierungsexperimente zur Bildung von **151**.

Reaktionsoptimierung und Screening der Substrate zur 1,2-Carboborierung von Aryllallen

Erstmalige Isolation von **195** aus COT und Piers' Boran

Dr. Ravindra Phatake:

Reaktionsoptimierung und Screening der Substrate zur Piers' Boran katalysierten Isomerisierung von Olefinen

Arthur Averdunk:

Screening der Substrate zur 1,2-Carboborierung von Aryllallen.

Screening der Substrate zur Piers' Boran katalysierten Isomerisierung von Olefinen

Felix Wech:

Verfeinerung der SC-XRD-Struktur von **221**

Abkürzungsverzeichnis

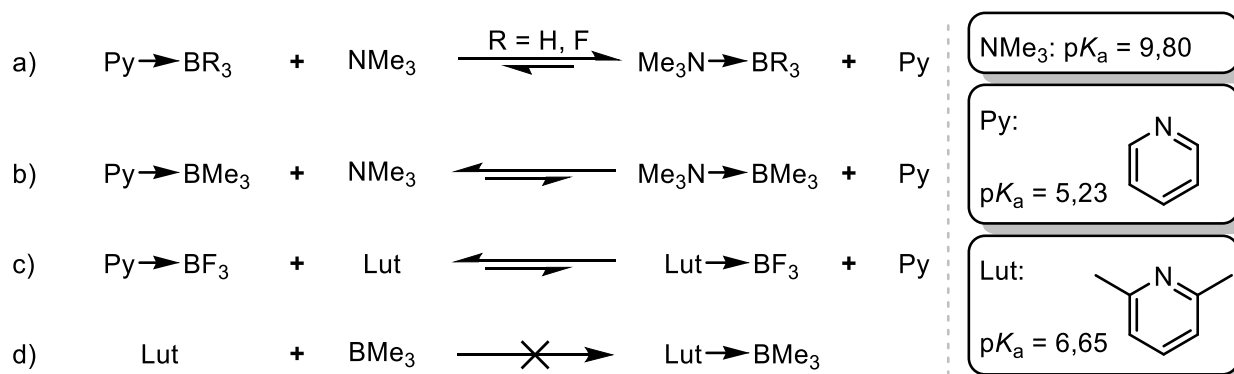
Äq.	Äquivalent
BCF	Tris(pentafluorphenyl)boran, $B(C_6F_5)_3$
BK	Begegnungskomplex [im Englischen auch <i>Encounter Complex</i> (EC)]
BLC	Bor-Liganden-Kooperation
CBR	Carboborierung
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elektronenaffinität
EDA	Elektronen-Donor-Akzeptor
EE	Essigsäureethylester
EF	Elektrisches-Feld
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl-
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
FRP	Frustriertes Radikal-Paar
HBR	Hydroborierung
HOESY	Heteronukleare NOESY
HV	Hochvakuum
IE	Ionisierungsenergie
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl- ($-CH(CH_3)_2$)
KIE	kinetischer Isotopeneffekt
LM	Lösungsmittel
Lut	2,6-Lutidin
Me	Methyl-
Mes	Mesityl- (2,4,6-Trimethylphenyl)
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> (engl. Kernspinresonanzspektroskopie)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i> (engl. Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie)
PES	<i>Potential Energy Surface</i> (engl. Potentialhyperfläche)
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
SC-XRD	<i>Single Crystal X-ray Diffraction</i> (engl. Röntgenstrukturanalyse)
SET	<i>Single Electron Transfer</i> (engl. Ein-Elektronen-Übertrag)
<i>t</i> -Bu	tert-Butyl- ($-C(CH_3)_3$)
TD-DFT	<i>Time-dependent Density Functional Theory</i> (engl. zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie)
TS	<i>Transition state</i> (Übergangszustand)
THF	Tetrahydrofuran
VCP-CP	Vinylcyclopropan-Cyclopenten

Grundlagen

Frustrierte Lewis-Paare

Wasserstoffaktivierung und der Begegnungskomplex

Das Lewis-Säure-Base-Konzept, vor 100 Jahren eingeführt, ist noch heute ein Grundpfeiler der Chemie.^[1] Bei der Untersuchung von Boranen beschrieb die Gruppe um Brown 1942 Beobachtungen, die für das Konzept der Frustrierten Lewis-Paare relevant sind:^[2]

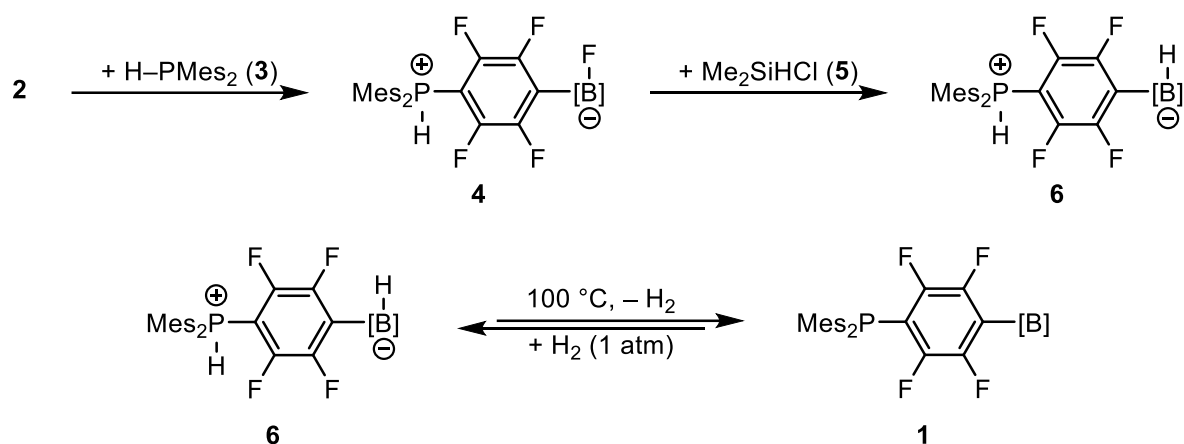


Schema 1: Gleichgewichtsverschiebung entgegen der Basenstärke durch den steigenden sterischen Einfluss in Amin-Boran-Addukten. pK_a-Werte für 25 °C in wässriger Lösung.^[3]

So verdrängt Trimethylamin (NMe₃) als stärkere Base erwartungsgemäß Pyridin (Py) aus ihren Addukten mit einfachen Boranen (Schema 1a). Für Trimethylboran (BMe₃) liegt das Gleichgewicht einer solchen Verdrängungsreaktion mit Trimethylamin bereits mehr auf der Seite der Edukte (Schema 1b). Dies kann auch für das Addukt aus Pyridin und Bortrifluorid (BF₃) beobachtet werden: 2,6-Lutidin (Lut), als stärkere Base als Pyridin, vermag auch hier nicht das Gleichgewicht hin zu den Produkten zu verlagern (Schema 1c). Zwischen 2,6-Lutidin und Trimethylboran kann dann keine Adduktbildung mehr beobachtet werden (Schema 1d). Dieses Verhalten entgegen der Basenstärke ist auf den sterischen Anspruch um die jeweiligen Lewis-Zentren zurückzuführen.

Frustrierte Lewis-Paare (FLPs)^[4] können als eine Weiterführung dieser Beobachtungen und Reaktivitäten angesehen werden. Die erste Beschreibung eines solchen ist das 2006 von der Gruppe um Stephan beschriebene Phosphinboran **1** (Schema 2).^[5] In der Reaktion von Tris(pentafluorphenyl)boran (**2**, BCF, B(C₆F₅)₃) mit Dimesitylphosphin (**3**) bildet sich das Phosphoniumborat **4**. Nach einem Fluorid-Wasserstoffaustausch durch Chlor(dimethyl)silan (**5**) entsteht das Phosphoniumborat **6**. Bei Erwärmen setzt **6** Wasserstoff frei und bildet das Phosphinboran **1**. Dieses ist in der Rückreaktion im Stande, unter äußerst milden Bedingungen,

molekularen Wasserstoff zu spalten. Eine Fähigkeit, die bis dahin klassischerweise nur metallbasierten Systemen zugeschrieben wurde. Frühe metallfreie Ausnahmen hiervon benötigten bis dato deutlich harschere Bedingungen und ermöglichten nur die indirekte Beobachtung der Wasserstoffaktivierung. So katalysiert beispielsweise Triisopropylboran ($\text{B}(i\text{-Pr})_3$) die Hydrierung von Alkenen bei Temperaturen zwischen 225 °C und 235 °C unter einem Druck von 140 bar bis 170 bar.^[6] Die Gruppe um Power beschrieb 2005 die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch eine Germaniumverbindung bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck.^[7] Ebenso beschrieb die Gruppe um Bertrand 2007 die Wasserstoffspaltung bei 35 °C durch Alkyl-Amino-Carbene bei atmosphärischem Druck.^[8]



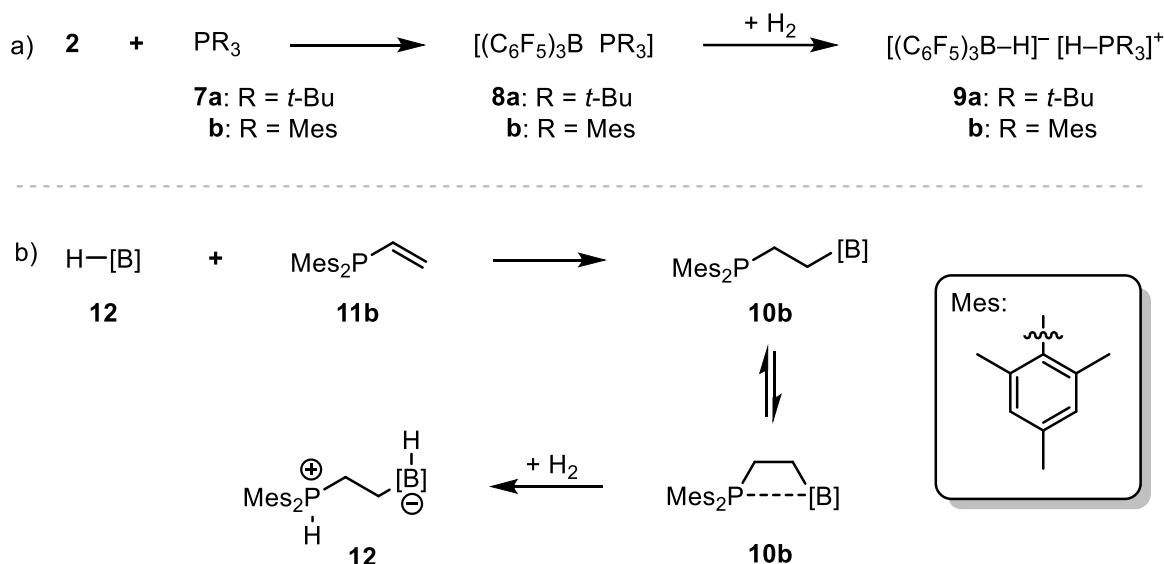
Schema 2: Synthese des Phosphinboran **1** und reversible Wasserstoffspaltung. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Die in der grundlegenden Arbeit von Stephan gefundenen Erkenntnisse führten rasch zur Entwicklung neuer FLPs.^[9] Heute versteht man unter einem FLP jede Kombination aus Lewis-Säure und -Base, welche keine klassischen Addukte bildet und aufgrund dieser „Frustration“ eine kooperative Reaktivität zeigt.

Prototypische intermolekulare FLPs sind Kombinationen des besonders Lewis-sauren Boran **2** und sterisch anspruchsvollen, starken Basen, wie Phosphinen oder Aminen. So bilden beispielsweise aus BCF (**2**) und Tri-*tert*-butylphosphin **7a** ($\text{P}(t\text{-Bu})_3$) oder Trimesitylphosphin **7b** (PMes_3) die FLPs **8a** und **8b**. Beide FLPs sind in der Lage molekularen Wasserstoff heterolytisch zu spalten (Schema 3a) und so die Phosphoniumborate **9a** und **9b** zu bilden.^[10] Als erstes intramolekulares FLP gilt das Phosphinboran $\text{Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2[\text{B}]$ (**10b**).^[11] Dieses ist aus der Hydroborierung des entsprechenden Vinylphosphin **11b** mit Bis(pentafluorophenyl)boran **12** (Piers' Boran, $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, $\text{H}[\text{B}]$) zugänglich (Schema 3b).

Aus dieser neuen Art der Wasserstoffaktivierung ergab sich auch die Frage nach dem hier zugrundeliegenden Mechanismus. Frühe Vorschläge für die H_2 -Spaltung durch FLPs wurden von der Gruppe um Stephan formuliert (Schema 4 a):^[10] Zuerst sollte eine Koordination des

H₂-Moleküls an das beteiligte Phosphin oder Boran stattfinden. Diese gebildeten Addukte sollten dann im nächsten Schritt mit der übrigen Lewis-Base oder -Säure das aktivierte H₂-Molekül spalten. In der ersten computerchemischen Untersuchung der H₂-Spaltung durch FLPs durch die Gruppe um Pápai konnten jedoch solche Addukte nicht als Minima identifiziert werden.

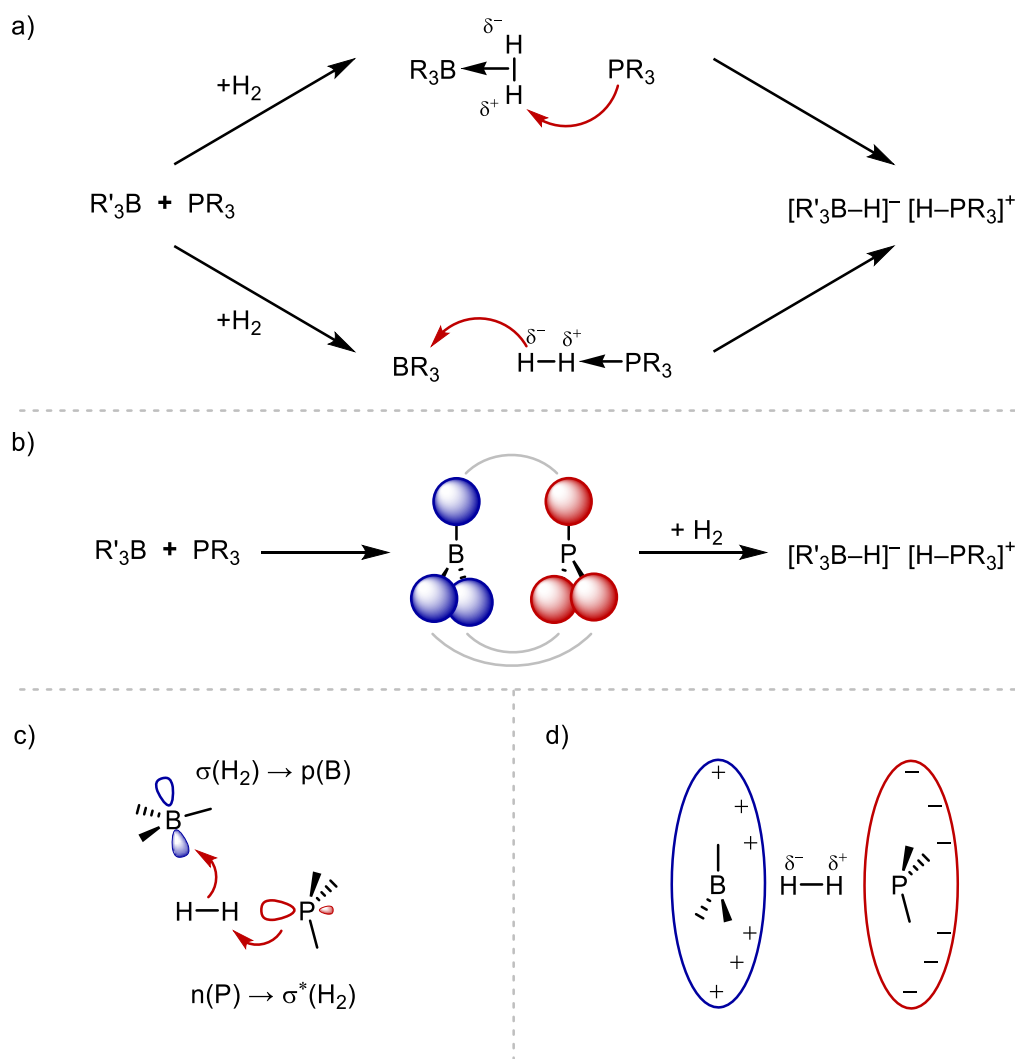


Schema 3: Wasserstoffaktivierung durch prototypische inter- und intramolekulare FLP.
[B] = B(C₆F₅)₂. Mes=2,4,6-Me₃C₆H₂.

Ohne eine solche vorangehende Adduktbildung würde die Wasserstoffaktivierung über einen Elementarschritt dritter Ordnung verlaufen. Ein solcher, statistisch unwahrscheinlicher, Elementarschritt wurde jedoch bereits früh ausgeschlossen. Jedoch konnte von Pápai ein schwach gebundener Komplex des Lewis-Paares identifiziert werden: Der Begegnungskomplex (BK, engl. *Encounter Complex*). Dieser, hauptsächlich durch C-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen und London-Dispersion stabilisierte Komplex, zeigt aufgrund der vorliegenden schwachen Wechselwirkungen eine leichte Verformbarkeit (Schema 4b). Diese ermöglicht das Eintreten eines H₂-Moleküls in die Kavität zwischen den Lewis-Zentren. Die darauffolgende H₂-Spaltung erklärten die Autoren mit einem simultanen Elektronentransfer: Einerseits die Donation von Elektronen aus dem nichtbindenden Elektronenpaar des Phosphors in das σ*-Orbital von H₂. Andererseits erfolgt eine Donation von Elektronen aus dem σ-Orbital des Wasserstoffes in das leere p-Orbital des Bor-Zentrums (Schema 4c).^[12]

Eine andere Erklärung des Mechanismus lieferte später die Gruppe um Grimme^[13]. Die im sogenannten „Elektronen-Transfer Modell“ (ET-Modell, Schema 4c) von Pápai und Mitarbeitenden anfänglich gefundene, nahezu lineare Anordnung der beteiligten Zentren im Übergangszustand (B-H...H-P) führten sie auf eine nichtausreichende Betrachtung der dispersiven Wechselwirkungen innerhalb der Berechnungen zurück. So beschrieb die Gruppe um Grimme

einen gewinkelten Übergangszustand (TS), welcher auch für intramolekulare FLPs^[11,14] erreichbar ist. Auch hier bildet sich ein schwach gebundener Komplex zwischen beiden Lewis-Zentren als erster Reaktionsschritt. Die nun auftretende Barriere kommt hierbei durch die Deformation des gebildeten BK beim Eintritt des H₂-Moleküls in die Kavität zustande. Nach diesem energetisch ungünstigen Eintritt läuft die nachfolgende Spaltung ohne Barriere ab. Hierbei induziert das elektrische Feld zwischen den Lewis-Zentren (vergleichbar mit einem Plattenkondensator) eine Polarisierung der H-H-Bindung.



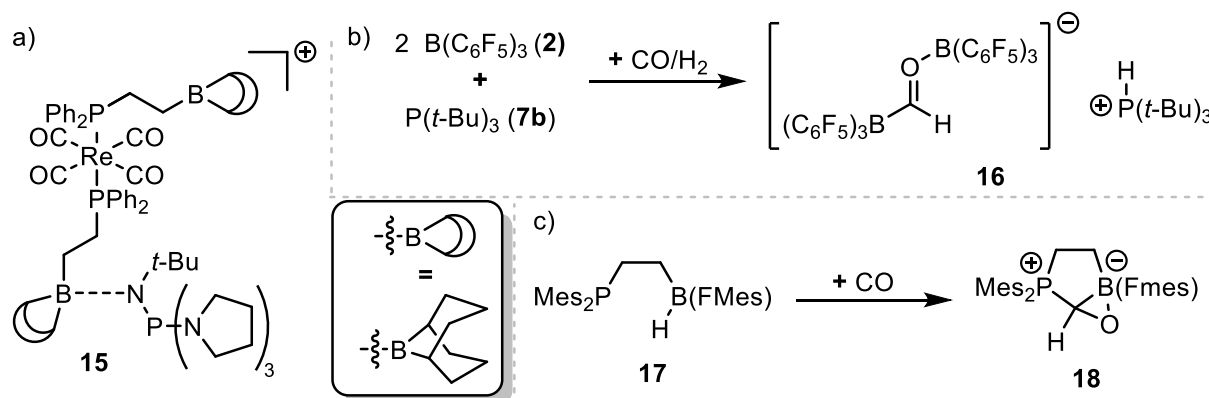
Schema 4: Modelle zur Spaltung von H₂ durch FLPs. a) durch vorangehende H₂-Koordination. b) Bildung eines Begegnungskomplexes. c) Elektronen-Transfer Modell. d) Elektrisches-Feld Modell.

Jedoch konnte dieses „Elektrisches-Feld Modell“ (EF-Modell, Schema 4d), wie von der Gruppe um Pápai später festgestellt wurde, den gefundenen gewinkelten Übergangszustand nicht befriedigend erklären.^[15] In einer umfassenden computerchemischen Studie untersuchten sie die Wasserstoffaktivierung von sechs zuvor experimentell beschriebenen FLPs. Alle untersuchten

Systeme zeigten hierbei auch eine gewinkelte Anordnung im Übergangszustand. Ebenso wurden nicht vernachlässigbare Feldstärken innerhalb der Kavitäten gefunden. Diese waren jedoch nicht groß genug, um die H₂-Spaltung allein zu erklären. Zudem zeigten sich innerhalb der Übergangszustände bereits eine nicht vernachlässigbare Aktivierung des H₂-Moleküls durch Änderungen der Bindungsordnungen und -längen. Aus diesen Beobachtungen schlossen Pápai und Mitarbeitende darauf, dass das EF-Modell nicht allein als aussagekräftiges Modell für die H₂-Aktivierung dienen kann, sondern nur bei zeitgleicher Betrachtung der Orbitalwechselwirkungen wie im ET-Modell.

Der von beiden Modellen formulierte Begegnungskomplex wurde aufgrund seiner besonderen Stellung im Mechanismus der H₂-Aktivierung eingehend untersucht. In verschiedenen computerchemischen Untersuchungen wurden für das FLP BCF/P(*t*-Bu)₃ (**8a**) Interaktionsenergien zwischen -10,4 kcal mol⁻¹ und -14,9 kcal mol⁻¹ ermittelt.^[12,16] Diese wurden auf dispersive Wechselwirkungen oder schwache Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt. Für das FLP BCF/PMes₃ (**8b**) wurden hierfür auch Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen in Betracht gezogen. Neuere Rechnungen zeigen, von experimentellen Beobachtungen gestützt, dass für beispielsweise BCF/P(*t*-Bu)₃ (**8a**) auch anteilig eine kovalente P-B-Bindung im Begegnungskomplex vorliegt.^[17] Zudem werden durch die Betrachtung von elektronischen Energien - bzw. der Enthalpien - die wichtigen Entropiebeiträge zur freien Reaktionsenthalpie ausgelassen. Um diesen Einfluss und den des Lösungsmittels und des Entropiebeitrages besser miteinzubeziehen, wurden auch Molekulardynamiksimulationen herangezogen. Durch diese konnte für das FLP BCF/P(*t*-Bu)₃ (**8a**) gezeigt werden, dass in Toluol ca. 2% der Säure und Base assoziiert vorliegen. Durch Betrachtung der passend orientierten Konformere konnte die Konzentration an vorliegendem, reaktivem Begegnungskomplex auf 0,5% geschätzt werden.^[18] Auch experimentell konnte der Begegnungskomplex beobachtet werden. In ¹⁹F,¹H HOESY-NMR zeigen sich intermolekulare NOE-Kontakte zwischen allen H-Kernen in PMes₃ (**7b**) und allen F-Kernen in BCF (**2**). Ebenso wie in den MD-Simulationen zeigte sich hierbei die experimentell bestimmte Assoziation für BCF/PMes₃ (**8b**) als leicht endergoner Prozess ($\Delta G^0(298\text{ K}) = +0,4 \pm 0,2\text{ kcal mol}^{-1}$).^[19] Durch Neutronenbeugungsexperimente konnte eine Konzentration des Begegnungskomplexes von 5% für das FLP BCF/P(*t*-Bu)₃ (**8a**) in Benzol gefunden werden.^[20] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich in ionischen Flüssigkeiten, durch zusätzliche Stabilisierung, bis zu 20% Begegnungskomplex bilden können^[20,21]. Diese Beobachtungen konnten auch in Teilen in nachfolgenden MD-Simulationen bestätigt werden.^[22]

Neben der oben beschriebenen Reaktivität gegenüber Wasserstoff sind FLPs zudem für die Aktivierung anderer kleiner Moleküle einsetzbar. Borane bilden mit CO klassischerweise lineare Addukte von Typ R_3B-CO .^[23] Intramolekulare FLP wie $Mes_2PCH_2CH_2[B]$ (**10b**) bilden mit CO hingegen 5-gliedrige heterocyclische Carbonylverbindungen.^[24] Neben dieser reinen Aktivierung ist auch eine nachfolgende FLP-vermittelte Reduktion möglich: Der Rhenium-Komplex **13** trägt ein Lewis-saures Bor-Zentrum. In Gegenwart der Base **14** kann das hieraus gebildete FLP **15** CO aktivieren und mit Wasserstoff reduzieren (Schema 5a).^[25] Ebenso kann CO in Synthesegas (CO/H_2) auch durch komplett metallfreie FLP reduziert werden. Dies konnte erstmals 2013 für das FLP $BCF/P(t-Bu)_3$ (**8a**) gezeigt werden.^[26] Initial bildete sich hierbei zwischen zwei BCF-Molekülen das Formyl-Borat **16** (Schema 5b). Analoge Reaktivität konnte auch für das intramolekulare FLP **10b** in Gegenwart von Piers-Boran (**12**) mit CO beobachtet werden.^[27] Das intramolekulare FLP **17** kann CO hingegen ohne ein weiteres Äquivalent Boran zum $(\eta^2\text{-Formyl})\text{Boran}$ **18** reduzieren (Schema 5c).^[28]

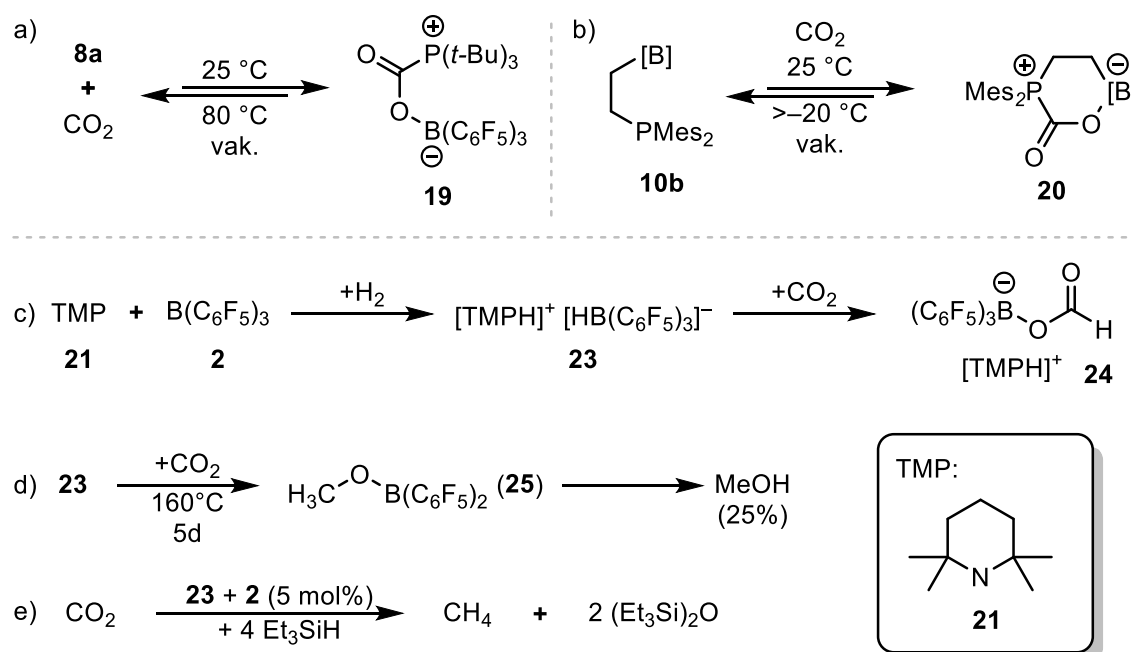


Schema 5: Aktivierung von CO bzw. Synthesegas (CO/H_2) durch FLPs. FMes=2,4,6- $(CF_3)_3C_6H_2$.

Die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) durch FLPs konnte bereits früh beschrieben werden. Wird $BCF/P(t-Bu)_3$ (**8a**) in Brombenzol bei Raumtemperatur (RT) einer CO_2 -Atmosphäre ausgesetzt, bildet sich das Addukt **19**. Analog reagiert das intramolekulare FLP $Mes_2PCH_2CH_2[B]$ (**10b**) in Pentan bei RT unter einem CO_2 -Druck von 2 bar zum Zwitterion **20** (Schema 6b). Beide Produkte (**19/20**) fallen hierbei aus der Reaktionslösung aus. Unter geeigneten Bedingungen wird das gebundene CO_2 wieder freigesetzt (Schema 6a,b).^[29] Diese Art der CO_2 -Aktivierung konnte auch für weitere FLPs beobachtet werden.^[30]

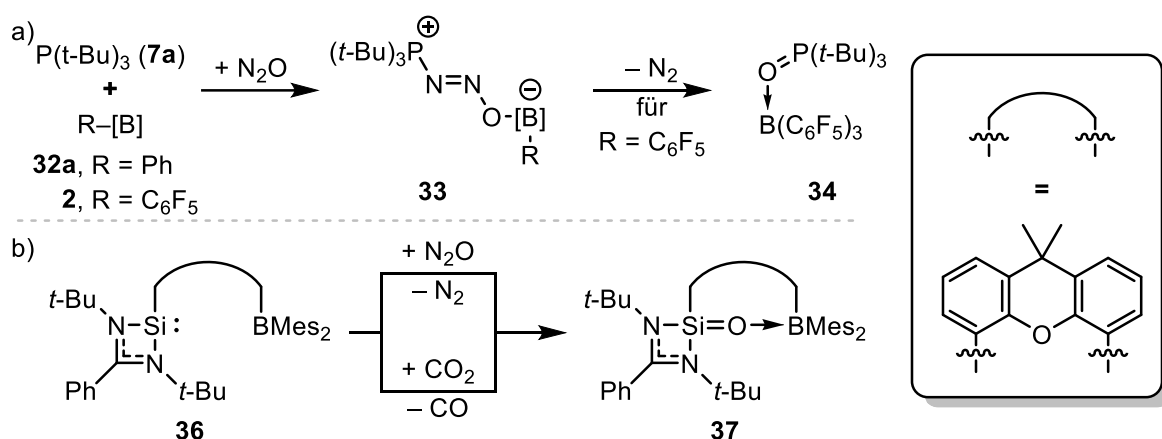
Erstrebenswerter als die Aktivierung ist die Reduktion von CO_2 für eine potenzielle Nutzung von atmosphärischem CO_2 als nachhaltige Quelle von C_1 -Bausteinen. Das aus 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidin (TMP, **21**) und BCF (**2**) gebildete FLP (**22**) reagiert nach der Wasserstoffaktivierung (**23**) mit CO₂ in einer Insertion in die B–H-Bindung zum FLP-Formiat-Komplex **24** (Schema 6c). Nach dem Erwärmen von [TMPH]⁺[HB(C₆F₅)₃][–] (**23**) in Gegenwart von CO₂ und H₂ für 6 Tage auf 160 °C konnte MeO–B(C₆F₅)₂ (**25**) in quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 6d). Durch Destillation konnte hieraus Methanol in bis zu 25% Ausbeute erhalten werden.^[31] Die Bildung von Formiat-Komplexen durch Reaktion mit CO₂ und H₂ kann auch für andere FLPs beobachtet werden.^[32] Nach der Aktivierung von CO₂ durch PMes₃/AlX₃ (X = Cl (**26a**), Br (**26b**)) in Gegenwart eines weiteren Äquivalentes AlX₃ (**27a/27b**) konnte aus dem erhaltenen Produkt Mes₃P(CO₂)(AlX₃)₂ (**28**), nach Umsetzung mit Amminboran (H₃NBH₃, **29**) Wasser und Methanol erhalten werden.^[33] Das Ammonium-Borat **23** ist mit einem weiteren Äquivalent BCF (**2**) im Stande CO₂ in Gegenwart von Triethylsilan (Et₃SiH, **30**), in einer Tandem-Reaktion katalytisch zu Methan zu reduzieren (Schema 6e).^[34] Vergleichbar hierzu kann durch Lut/BCF (**31**) CO₂ in Gegenwart von Halosilanen (X–SiR₃) reduziert werden: Durch die gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich hierbei die Produktzusammensetzung steuern. So kann durch dieses System unter anderem Silylether, Methan oder Iodmethan erhalten werden.^[35] Ebenso kann die katalytische Hydroborierung von CO₂ als Reduktion aufgefasst werden. Diese kann durch metallhaltige wie auch metallfreie FLPs katalysiert werden.^[36] Die direkte, metallfreie, katalytische Hydrierung von CO₂ durch FLPs in Gegenwart von Wasserstoff konnte bislang nicht realisiert werden.^[37]



Schema 6: Anbindung von CO₂ an inter- und intramolekulare FLPs und Reduktion von CO₂ durch TMP/BCF. [B] = B(C₆F₅)₂.

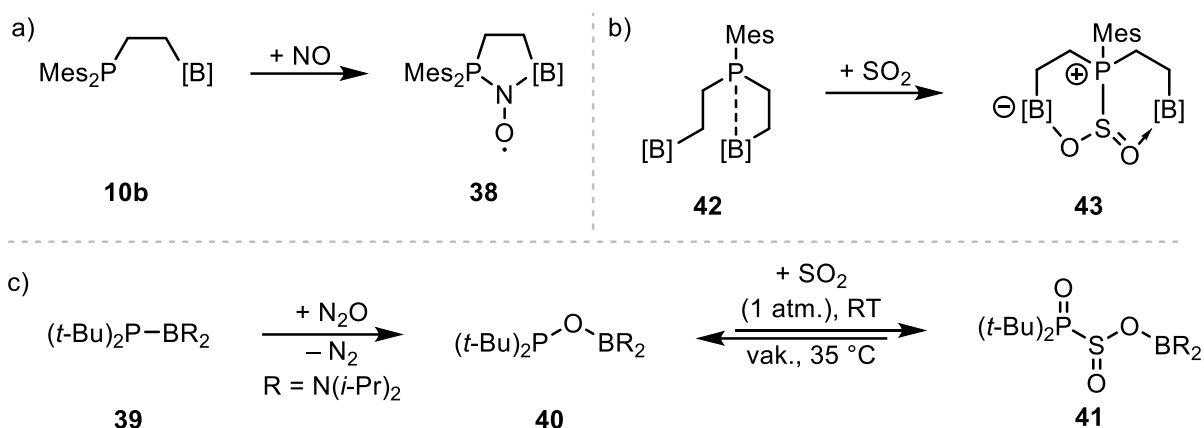
Analog hierzu kann auch N_2O durch FLPs gebunden werden: Eine Verwendung von weniger basischen Phosphinen ($\text{P}(o\text{-tolyl})_3$, **7c**) in Verbindung mit BCF (**2**) führt hierbei zu keiner Fixation von N_2O . Weniger Lewis-saure Borane wie $\text{Ph-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**32**) hingegen verhindern die N_2O -Fixation in Verbindung mit $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (**7a**) nicht. Bei Erwärmen konnte aus diesem Addukt (**33**) molekularer Stickstoff freigesetzt werden. Hierbei entsteht das Lewis-Addukt **34** aus Tri-*tert*-butyl-phosphinoxid ($\text{OP}(t\text{-Bu})_3$, **35**) und BCF (**2**) (Schema 7a).^[38] Die Spaltung von N_2O unter Freisetzung von N_2 ist so auch durch das intramolekulare Si/B-FLP **36** möglich. Nach der Reaktion mit CO_2 ist dieses auch im Stande das Produkt **37** zu bilden und analog CO freizusetzen (Schema 7b).^[39]



Schema 7: Beispiele für die Aktivierung von N_2O durch verschiedene FLPs. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Ebenso ist eine Aktivierung von NO durch FLPs möglich.^[40] Die Umsetzung des intramolekularen FLP $\text{Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**10b**) mit einem Äquivalent NO liefert jedoch keine lineare Fixation, wie CO_2 oder N_2O , sondern das persistente, sauerstoffzentrierte *N*-oxyl-Radikal **38** (Schema 8a). Dieses Radikal konnte für H-Abstraktionen und Polymerisationsreaktionen verwendet werden. Kinetische Untersuchungen legen nahe, dass die NO -Anbindung, entgegen der DFT-Berechnungen, nicht konzertiert verläuft. Nach der reversiblen Koordination von NO an das Boran, fängt im Anschluss das Phosphin dieses Intermediat im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ab.^[41]

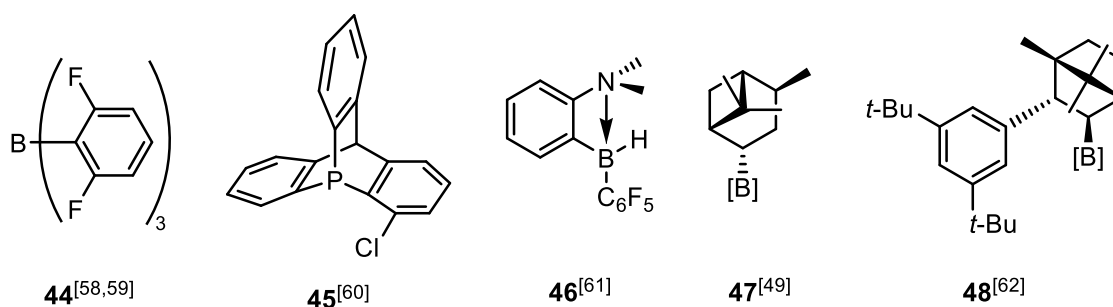
Die prototypischen FLPs **8a** und **10b** sind ebenso in der Lage, analog zu CO_2 , auch SO_2 zu binden. Eine anschließende Freisetzung von SO_2 kann hierbei jedoch nicht beobachtet werden.^[42] Nach der Aktivierung von CO ist das intramolekulare FLP $\text{Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**10b**) im Stande reversibel SO_2 anzubinden.^[43] Ebenso kann, das durch die Oxidation des Borylphosphins **39** ($t\text{-Bu}_2\text{P-B}((\text{i-Pr})_2)$) mit N_2O erhaltene, FLP **40** ($t\text{-Bu}_2\text{P-O-B}((\text{i-Pr})_2)$) SO_2 reversibel aktivieren (Schema 8c).^[44] Auch das trifunktionale FLP **42** ist neben der Reduktion von CO zum Formyl auch im Stande SO_2 binden (Schema 8c).^[45]



Schema 8: Beispiele für die Aktivierung von NO und SO₂. [B] = B(C₆F₅)₂.

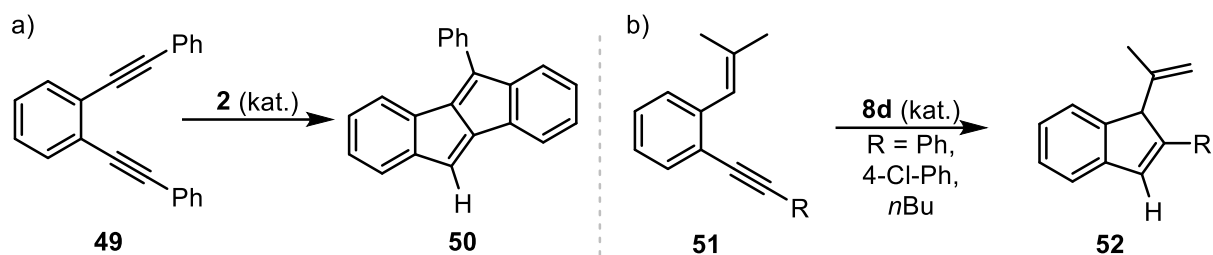
Frustrierte Lewis-Paare in Katalysen

Aufgrund ihrer besonderen Reaktivität können FLPs als neuartige Organokatalysatoren in verschiedensten Reaktionen eingesetzt werden.^[46] Durch die Fähigkeit der Aktivierung von molekularem Wasserstoff sind FLP katalysierte Hydrierungen gut untersucht.^[47] In frühen Beispielen wurden Imine und Enamine oder Aziridine zu den entsprechenden Aminen umgewandelt.^[48,49–53] Durch die polarisierten Doppelbindungen sind diese leichter zu aktivieren. Aufgrund der Lewis-basischen Substrate können solche Hydrierungen auch ohne die Zugabe externer Basen für die Bildung eines FLP durchgeführt werden. Problematisch zeigen sich Substrate mit einem geringen sterischen Einfluss am Stickstoff-Zentrum. So können Nitrile nur als BCF-Addukte hydriert werden, da diese sonst effizient die eingesetzten Borane durch Adduktbildung deaktivieren würden.^[50] Ebenso konnten auch aromatische N-Heterozyklen zu den entsprechenden gesättigten Heterocyclen umgesetzt werden.^[53,54] Aufgrund der guten Donor-Eigenschaften der Substrate und Produkte ist die Reduktion von Aldehyden und Ketonen nicht trivial: In Ethern als Lösungsmittel (Et₂O, 1,4-Dioxan) bilden sich jedoch FLPs die hierzu im Stande sind.^[55] Für die Reduktion von Olefinen sind oft aktivierte Substrate notwendig. Dies sind z.B. α - β -ungesättigte Systeme.^[51,52,56] Ebenso wurden aber auch die Hydrierungen von besonders elektronenreichen^[57] oder elektronenarmen^[58,59] Olefinen durch BCF oder Boran **44** (2,6-F) beschrieben (Schema 9).



Schema 9: Ausgewählte Lewis Säuren und -Basen in FLP-katalysierten Hydrierungen.

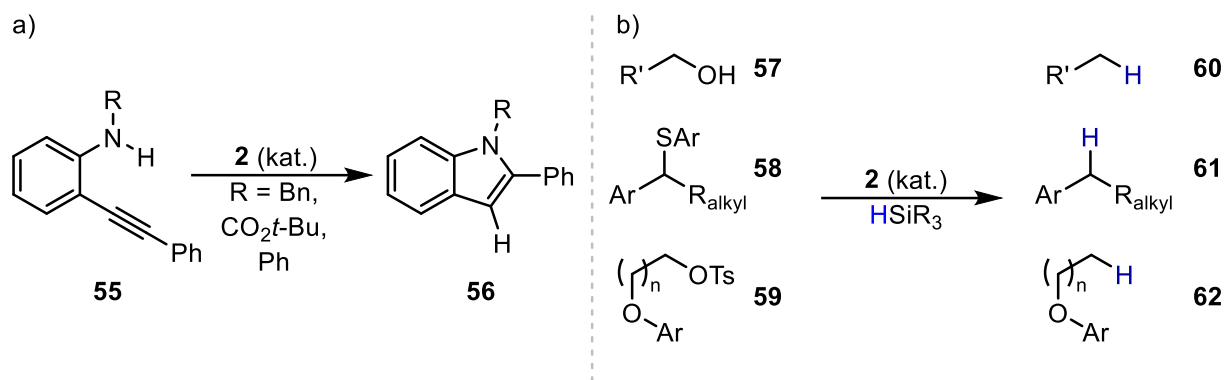
Die metallfreie Hydrierung unaktivierter Olefine ist nur unter harscheren Bedingungen möglich. Mit dem FLP aus BCF (**2**) und Phosphatriptycen **45** werden hierfür ein H₂-Überdruck von 40 bar und Reaktionstemperaturen von 150 °C benötigt.^[60] Unter vergleichbaren Bedingungen (6 bar, 140 °C) kann auch eine Katalyse durch Piers' Boran (**12**) allein beobachtet werden, wenn auch mit einer geringeren Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen.^[63] Reaktivere, interne Alkine können durch FLP **46** katalytisch hydriert werden.^[61] Terminale Alkine konnten noch nicht durch einfache FLPs hydriert werden. Aufgrund der höheren Acidität am terminalen C-Atom reagieren diese unter C-H-Aktivierung mit FLPs. Hierbei bilden sich Alkynylborate $[R_3B \equiv R']^-$, welche nicht mehr zu einer Wasserstoffaktivierung im Stande sind. Jedoch können FLPs durch Nutzung der Bor-Liganden-Kooperation (BLC)^[64] auch terminale Alkine hydrieren.^[65] Neben all diesen Beispielen sind auch asymmetrische Hydrierungen entwickelt worden.^[66] Die asymmetrische Hydrierung von Iminen stellt hierbei ein großes Teilgebiet dar. Während anfängliche Untersuchungen mit dem von (+)- α -Pinen abgeleitetem Boran **47** einen Enantiomerenüberschuss von nur 13%^[49] erreichten, konnte mit Boran **48** auf ein Enantiomerenüberschuss von über 90%^[62] erreicht werden.^[67] Auch Silylenolether konnten durch diese Systeme in die entsprechenden Alkohole überführt werden^[68]. Ebenso können Chinoxaline zu *o*-Phenylendiamin-Derivaten umgesetzt werden.^[69] Bei all diesen Beispielen wurde die asymmetrische Induktion durch den Einsatz von chiralen Boranen erreicht. Durch Verwendung von chiralen Oxazolinen als Lewis-basischen Teil von FLPs gelang zudem auch die asymmetrische Hydrierung von Ketonen und α - β -ungesättigten Olefinen.^[70] Da FLPs auch im Stande sind andere Moleküle zu aktivieren, konnten neben Hydrierungen durch molekularen Wasserstoff auch FLP-katalysierte Transferhydrierungen realisiert werden. Die formelle Abstraktion vom Wasserstoff aus Aminen wurde bereits 2002 beschrieben.^[71] Mit dem Aufkommen von FLPs wurden diese auch für die Transferhydrierung von Iminen oder Enaminen genutzt.^[72] Neben Aminen konnten auch beispielsweise 1,4-Cyclohexadiene als Wasserstoffquellen genutzt werden.^[73] Ebenso können analog Silylenolether mit γ -Terpinen^[74] oder β -Aminoester mit Aminboran (**29**)^[75] transferhydriert werden.



Schema 10: BCF-katalysierte C–C-Bindungsbildung in Cycloisomerisierungen.

Auch C–C-Bindungsknüpfungen können durch FLPs katalysiert werden. Durch die Aktivierung der Dreifachbindungen in 1,2-Bis(phenylethynyl)benzolen (**49**) katalysiert BCF (**2**) die Bildung von Dibenzopentalenen (**50**) (Schema 10a).^[76] Vergleichbar hierzu vermag das FLP PPh₃/BCF (**8d**) die Bildung von Inden-derivaten (**52**) aus 1,5-En-inen (**51**) zu katalysieren (Schema 10b).^[77] Durch die Aktivierung der Dreifachbindung erfolgt der Angriff des in *ortho*-Stellung befindlichen Olefins unter Ausbildung eines transienten Carbokations. Triphenylphosphin (**7d**) unterstützt dann den nachfolgenden H-Shift. In einer vergleichbaren Cycloisomerisierung können, durch BCF (**2**) katalysiert, Tetrahydrochinoline aus Aminostyrolen aufgebaut werden.^[78] Durch eine Hydridabstraktion wird hierbei eine 6 π -Elektrocyclisierung als C–C-Bindungsknüpfung ermöglicht. Durch das FLP (**53**) aus BCF (**2**) und 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PNP, **54**) können Mannich-artige Reaktionen effizient katalysiert werden.^[79] Auch verschiedene andere Umlagerungen werden durch BCF (**2**) katalysiert.^[80] Durch Ausnutzen des Konzepts der Bor-Liganden-Kooperation können terminale Alkine zu En-inen dimerisiert werden (siehe Seite 46).^[81] Weitere C–C-Kupplungen sind beispielsweise die BCF-katalysierte β -Alkylierung von tertiären Aminen^[82] oder die vom FLP PMes₃/BCF (**8b**) katalysierte Kupplung von Estern und terminalen Alkinen.^[83]

Terminale Alkine können zudem auch, nach der Aktivierung mit BCF (**2**), mit sekundären Aminen in einer Hydroaminierung in Enamine oder cyclische Amine überführt werden.^[84] Analog ist auch aus internen *o*-Alkenyl-Anilinen (**55**) ein BCF-katalysierter Aufbau von Indolen (**56**) möglich (Schema 11a).^[85] Ebenso vermögen FLPs den Aufbau von C–N-Bindungen in reduktiven Aminierungen.^[86,87,88] Durch die Verwendung chiraler Amine können diese auch diastereoselektiv durchgeführt werden.^[89] Ebenso sind mögliche Defunktionalisierungen beschrieben. Nach der Aktivierung von Alkylhalogeniden (X = F, Cl, Br, I) können diese durch FLPs zu den entsprechenden Alkanen defunktionalisiert bzw. auch deuteriert werden.^[90–93] Als Wasserstoff-Quellen kommen hierbei unter anderem Silane, oder molekularer Wasserstoff bzw. Deuterium zum Einsatz.



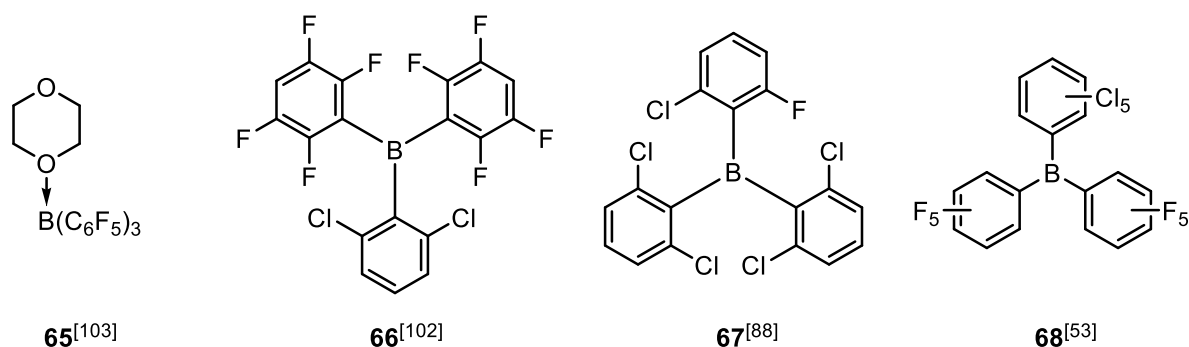
Schema 11: BCF-katalysierte Indol-Synthese (a) und Defunktionalisierungen (b).

Ebenso ermöglicht BCF unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen Silan die Defunktionalisierung von Alkoholen, Thiole, Aminen, Nitrilen und Estern (Schema 11b).^[94] Eine katalytische Defunktionalisierung von Phosphinoxiden zu Phosphinen ist durch stöchiometrische Mengen an Oxalylchlorid möglich.^[95] Defunktionalisierungen vom Amid benötigen stöchiometrische Mengen Oxalylchlorid oder Triphosgen.^[96] Ketone lassen sich hingegen durch BCF (**2**), in Gegenwart von molekularem Wasserstoff, zu den entsprechenden Alkanen defunktionalisieren.^[97]

Auch für C-H-Aktivierungen konnten FLPs bereits als Katalysatoren eingesetzt werden. Durch das intramolekulare FLP $\text{TMP-N-(}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{)-BH}_2$ (**63**) können Heterocyklen in Gegenwart von Pinakolboran (HBpin , **64**) boryliert werden. So konnten unter anderem verschiedene Furane und Pyrrole in Ausbeuten von 62% bis 98% boryliert werden.^[98] Auch andere, verwandte Systeme sind hierzu im Stande.^[99] In der α -Aminierung von Carbonylen wird durch das FLP BCF/PNP (**53**) *in situ* ein Enolat gebildet. Dieses reagiert dann mit einem Azodicarbonsäurediester. Durch die Verwendung eines chiralen Amins als Teil des FLPs kann die Reaktion enantioselektiv durchgeführt werden.^[100] Über eine analoge Bildung eines Enamins im Gegenwart von Aceton- d_6 können Amine in β -Position einfach deuteriert werden.^[101]

Die vielfach in FLPs vorkommenden stark Lewis-sauren Borane zeigen jedoch einen Nachteil in ihrer Handhabbarkeit: Sie sind meist besonders empfindlich gegenüber Feuchtigkeit oder Luft.^[53] Es wurden jedoch auch Borane beschrieben, die durch die sterische Abschirmung des Bor-Zentrums einer Hydrolyse gegenüber kinetisch deutlich gehemmt sind.^[86,88,102] Durch Anpassung der Substitution gelingt dies ohne Einbußen in der Lewis-Acidität. Ebenso kann durch die Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel die Bildung von Wasser-Addukten und somit die nachfolgende Hydrolyse gehindert werden.^[103] In Kombinationen mit manchen Basen (Lut , $\text{P}(t\text{-Bu})_3$) bildet auch BCF wassertolerante FLPs (Schema 12).^[104] Hierdurch werden beispielsweise

die oben beschriebenen reduktiven Aminierungen oder auch die Aktivierung von *para*-Formaldehyd möglich.



Schema 12: Wasser- bzw. Luft-tolerante Lewis-Säuren bzw. FLPs.

Frustrierte Radikal-Paare

Bei der Diskussion verschiedener möglicher Mechanismen der H_2 -Aktivierung am Beispiel des prototypischen FLP $\text{BCF}/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (**8a**) schlug Piers erstmals auch einen Radikalischen Mechanismus vor.^[105] Aus **8a** bildet sich hierbei das Radikalpaar $\text{BCF}^{\bullet-}/\text{P}(t\text{-Bu})_3^{\bullet+}$, welches im Anschluss mit molekularem Wasserstoff unter der Bildung des Zwitterions **9a** reagiert. Zuvor wurde BCF bereits als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel von Übergangsmetallen beobachtet.^[106] Auch die Ein-Elektron-Oxidation von organischen Molekülen durch BCF konnte mittlerweile beobachtet werden.^[107] Die Radikale $\text{BCF}^{\bullet-}$ und $\text{P}(t\text{-Bu})_3^{\bullet+}$ wurden zudem bereits experimentell getrennt voneinander *via* Elektronenspinresonanz (ESR) beobachtet.^[108]

Jedoch schloss Piers diesen als produktiven Mechanismus aus: Durch die großen Unterschiede zwischen dem Reduktionspotential von BCF (**2**) und dem Oxidationspotential von $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (**7a**) ist nur mit einer Bildung eines Paares aus Radikalanion (RA) und Radikalkation (RK) in subnanomolaren Bereich zu rechnen.^[105]

Die entstehende violette Färbung beim Mischen farbloser Lösungen von PMes_3 (**7b**) und BCF (**2**) wurde zudem auch als Indiz für die Bildung radikalischer Spezies gesehen. Slootweg und Mitarbeitende konnten durch quantenmechanische Rechnungen jedoch zeigen, dass diese Färbung auf einen Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex (EDA-Komplex) zurückzuführen ist.^[109] Diese vertikale $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ Anregung des EDA-Komplexes ist nach TD-DFT-Rechnungen bei 439 nm zu erwarten und konnte experimentell bei 543 nm beobachtet werden. In der Dunkelheit hergestellte Mischungen von **7b** und **2** zeigten ebenso diese Färbung, jedoch keine Radikalspezies in ESR-Messungen.

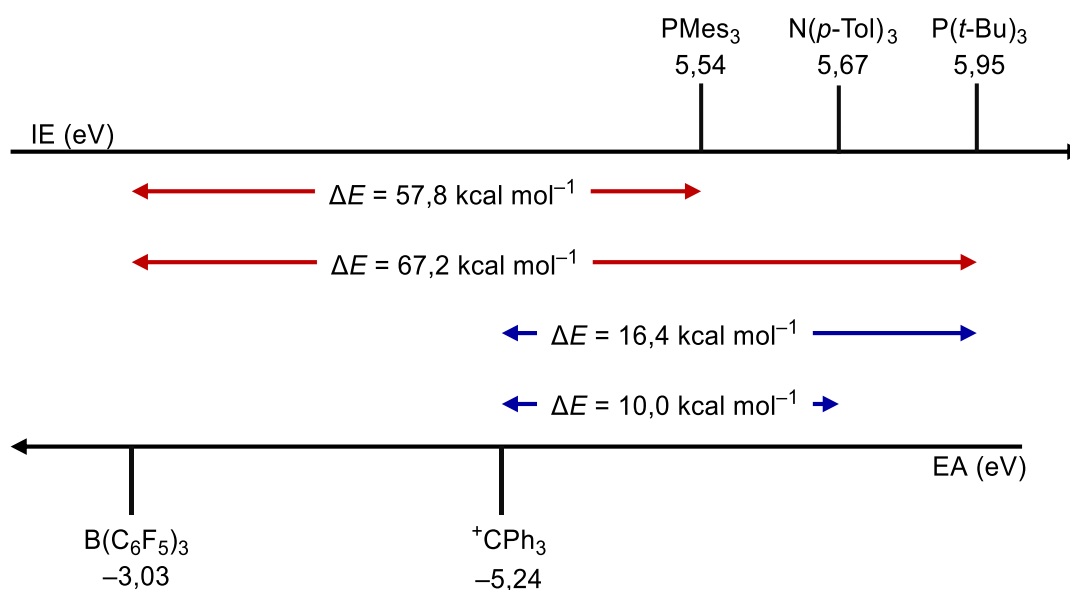


Abbildung 1: Ausgewählte Ionisierungsenergien (IE) und Elektronenaffinitäten (EA) und Bildungsenergie sich ergebender FRPs.^[109]

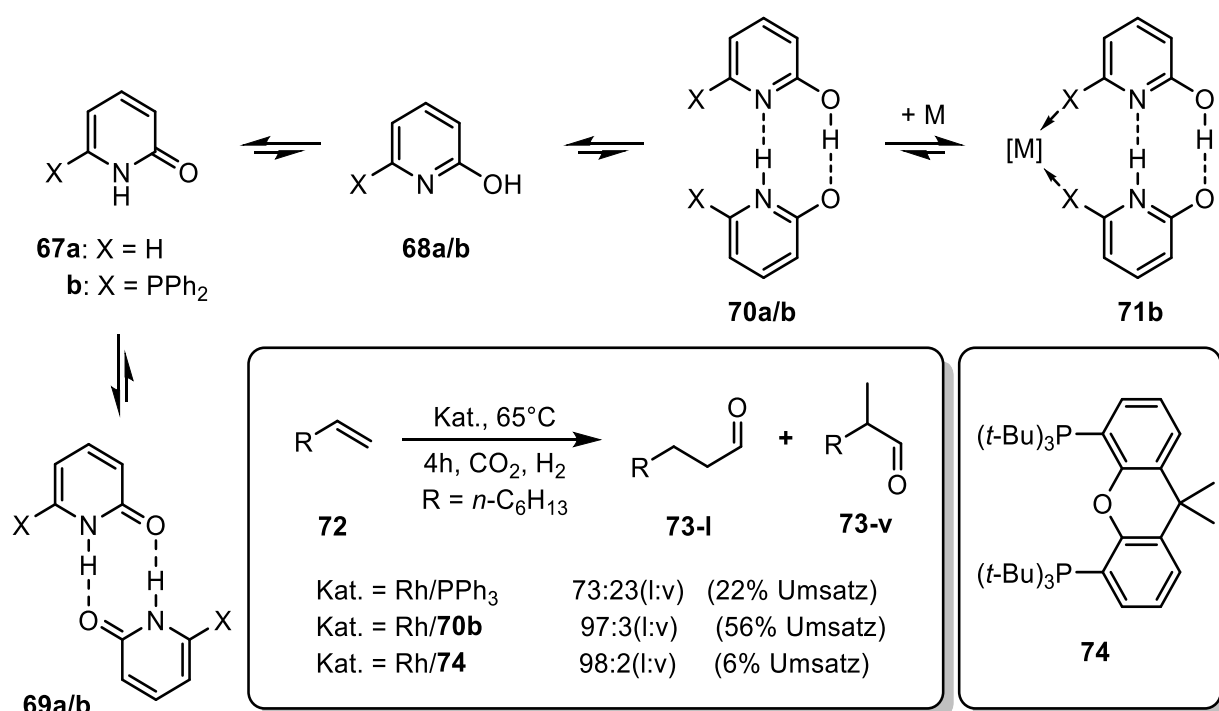
Erst nach dem Bestrahlen mit sichtbarem Licht war hierbei die Beobachtung eines intensiven ESR-Signals möglich. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der berechneten Bildungsenergie des FRP BCF^{•-}/PMes₃^{•+} wider: Mit 57,8 kcal mol⁻¹ (bzw. 2,51 eV) ist diese nur durch eine photochemische Anregung zu überwinden, jedoch nicht thermisch. Zur Abschätzung der FRP-Bildungsenergien berechnete die Gruppe um Slootweg jeweils Ionisierungsenergien (IE) und Elektronenaffinitäten (EA) verschiedener Lewis-Basen und -Säuren (Abbildung 1). Die Bildungsenergie eines Frustrierten Radikal-Paares (FRP) ergibt sich dann aus der Differenz aus IE und EA der jeweiligen Partner ($\Delta E = IE - EA$). So zeigt sich die FRP-Bildungsenergie für das prototypische Paar BCF/P(*t*-Bu)₃ mit 67,2 kcal mol⁻¹ (2,92 eV).

Doch eine thermische Bildung von FRPs ist ebenso möglich: So konnte zum Beispiel das FRP [•]CPh₃/N*p*Tol₃^{•+} gefunden werden, welches sich durch eine FRP-Bildungsenergie von nur 10 kcal mol⁻¹ (0,43 eV) auszeichnet. Ein solcher thermischer Ein-Elektronen-Übertrag SET konnte zum Beispiel auch für CPh₃⁺/P(Mes)₃ mit 7,0 kcal mol⁻¹ gefunden werden. Dieses Paar zeigte in ESR-Messungen unter Lichtausschluss die thermische Bildung des Radikalpaares PMes₃^{•+}/[•]CPh₃.

Selbstassoziation von Metalkatalysatorsystemen

Die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen wird stark durch die verwendeten Liganden beeinflusst. So können hierdurch unter anderem die Aktivität, Regio- und Stereoselektivität beeinflusst werden. Diesem Wechsel in der Reaktivität liegen jedoch eine Vielzahl stereoelektronischer Effekte zugrunde. Nicht nur beeinflussen Liganden das aktive Zentrum, sondern auch möglicherweise das Substrat. Eine exakte Vorhersage der Reaktivität ist daher nicht trivial: Um in einer enantioselektiven Reaktion einen Enantiomerenüberschuss von 95% zu erreichen, müssen sich die beiden konkurrierenden Übergangszustände nur um etwa 2 kcal mol⁻¹ unterscheiden.^[110] Für die Optimierung einer Übergangsmetall-katalysierten Reaktion werden somit eine Vielzahl verschiedener Liganden benötigt. Beim Einsatz von unsymmetrischen, bidentaten Liganden ist somit ein noch größerer synthetischer Aufwand von Nöten. Dies wirkt dem effizienten Aufbau von Ligandenbibliotheken entgegen.

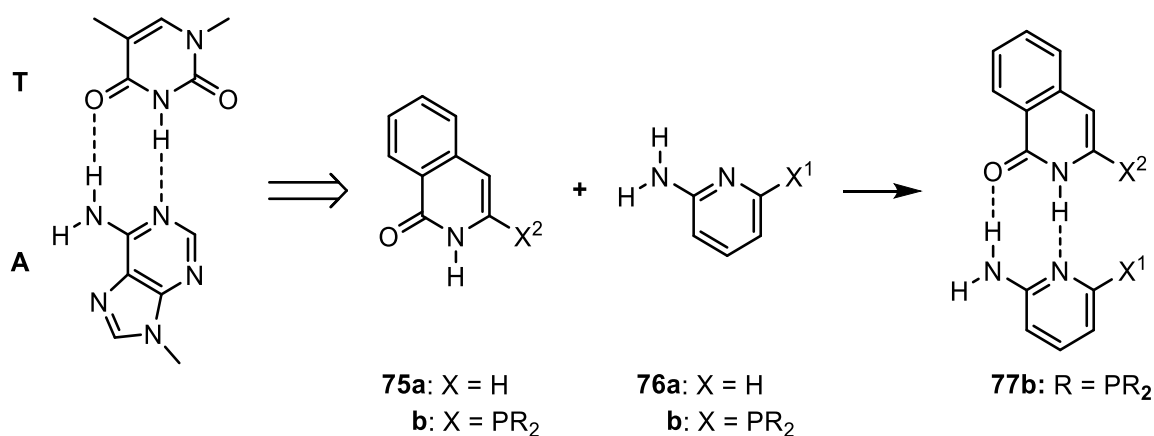
Dieses Problem versucht das Konzept der selbstassoziiierenden bidentaten Liganden zu überwinden.^[111] Als Beispiel soll hier die grundlegende Arbeit der Gruppe um Breit aus 2003 dienen (Schema 13).^[112]



Schema 13: Gleichgewicht aus Pyridon (**67**) und Hydroxypyridin (**68**) zur Bildung des selbstassoziiierenden, bidentaten Liganden **70b** und Verwendung als Katalysator in der Hydroformylierung.

Grundlage ist hierbei das bereits vielfach auf seine Tautomerie und Dimerisierung untersuchte 2-Pyridon **67a**.^[113] In Lösung liegt 2-Pyridon **67a**, wie auch in der Gasphase, als Dimer seiner Lactam-Form **69a** vor ($\Delta H(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = -7,3 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[114] Aus dem Monomer ist die Bildung des tautomeren 2-Hydroxypyridin **68a** (Lactim-Form) mit einer Bindungsenthalpie von $\Delta H = 2,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwar ungünstig, aber kinetisch zugänglich.^[115] Die Bildung eines Lacton-Lactim-Dimers (**70**) ist somit auch thermisch möglich. Wird dieses Stammsystem jedoch mit geeigneten Donoren in 6-Position substituiert ($X = \text{PPh}_2$, (**67b**)), zeigt das gemischte Dimer **70b** den Aufbau eines bidentaten Liganden.^[116] In Gegenwart eines geeigneten Akzeptors lassen sich somit Metallkomplexe wie **71b** synthetisieren. Dieser konnte in Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt werden. Im Vergleich zum monodentaten Liganden Triphenylphosphin (PPh_3 , **7d**) zeigt **71b** eine deutlich höhere Selektivität für das lineare Produkt **73-l**. Die erreichte Selektivität ist vergleichbar mit jener, die mit „klassischen“ bidentaten Liganden (z.B. *t*-Bu-Xantphos, **74**) beobachtet wird. Jedoch zeigt **71b** eine deutlich höhere Aktivität. Diese Erkenntnisse zeigten, dass bidentate Liganden nicht zwangsläufig durch kovalente Bindungen, sondern auch durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden können.

Jedoch sind durch dieses System nur symmetrische, bidentate Liganden zugänglich. Eine Mischung verschieden substituierter Pyridone würde zu statistischen Mischungen führen.



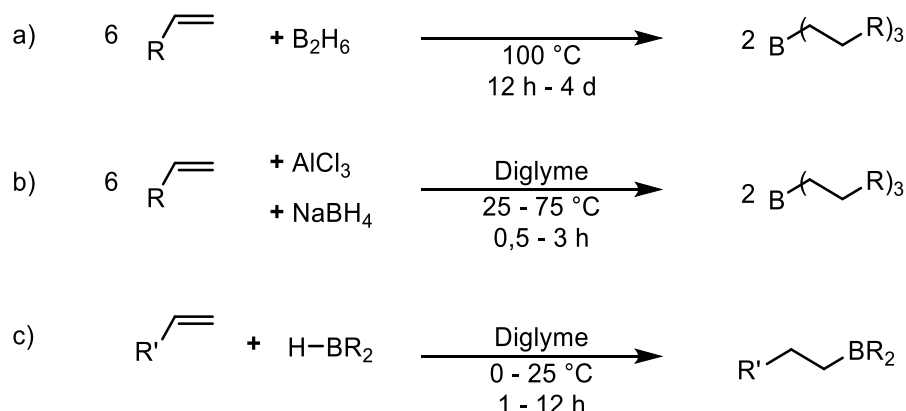
Schema 14: Konzeptioneller Aufbau des Aminopyridin-Isochinolon Ligandensystems.

Deshalb erweiterte die Gruppe um Breit dieses Konzept durch die Verwendung von komplementären Wasserstoffbrückenbindungen. Inspiriert vom in Desoxyribonukleinsäure (DNS) vorkommenden Basenpaar aus Adenin (**A**) und Thymin (**T**) entwickelten sie ein System aus Aminopyridin (**75a**) und Isochinolon (**76a**). Isochinolon **76a** zeigt weniger Tendenz zur Tautomerisierung und liegt nahezu nur in seiner Lactam-Form vor.^[117] 2-Aminopyridin **75a** hingegen liegt nahezu vollständig in Lactim-Form vor.^[115] Durch eine Substitution mit geeigneten Donoren (**75b**, **76b**) bilden sich durch die komplementären Wasserstoffbrückenbindungen

gemischte Liganden (**77b**). Durch die passende Anordnung (*syn*) der Donoren sind diese imstande Metalle zu komplexieren. In Homodimeren kann durch die unpassende Anordnung (*anti*) der Donoren keine Komplexierung stattfinden. Dies ermöglicht den effizienten Aufbau von Ligandenbibliotheken. Die Gruppe um Breit zeigte durch die Synthese von jeweils vier Aminopyridin- und Isochinolon-Monomeren, aus denen sie so 16 unsymmetrische, bidentate Ligandensysteme durch Selbstassoziation darstellen konnte.^[118,119] Auch in der asymmetrischen Rhodium-katalysierten Hydrierung konnte das Aminopyridin-Isochinolon Ligandensystem (**77b**) eingesetzt werden. Die Stereoinduktion erfolgte hierbei durch chirale Phosphine.^[120] Dieses grundlegende Prinzip konnte auch für andere Anwendungen, wie beispielsweise eine Tandem Hydroformylierung-Hydrierung von Olefinen eingesetzt werden.^[121]

Hydroborierung

Organoborane sind ein elementarer Bestandteil der organischen Chemie: Durch ihre einzigartigen Eigenschaften sind sie vielseitig einsetzbare Reagenzien und ein wichtiges Werkzeug in der organischen Synthese. Die Hydroborierung stellt einen einfachen und direkten synthetischen Zugang zu Organoboranen dar. In frühen Untersuchungen der Reaktivität von Diboran (B_2H_6) konnten bereits 1948 Hydroborierungsreaktionen beobachtet werden. So beschrieb Hurd die Reaktion von Diboran mit Olefinen und Benzol in der Gasphase bei 100 °C (Schema 15a).^[122] Aufgrund der hierfür benötigten harschen Bedingungen, langen Reaktionszeiten und komplizierten Aufbauten stellt dieses frühe Beispiel eher eine Ausnahme dar. Die heute geläufigen Hydroborierungen sind auf die umfassenden Arbeiten von Brown zurückzuführen. Einfach zugänglich wurden Organoborane erstmals durch die systematische Entwicklung der Hydroborierung durch Brown in den 1950er Jahren. Entscheidend hierfür war die Tatsache, dass in etherischen Lösungsmitteln Hydroborierungen deutlich schneller und apparativ einfacher durchgeführt werden können. Durch diesen vereinfachten Zugang konnten die chemischen Eigenschaften von Organoboranen deutlich einfacher systematisch erforscht werden.^[123,124]

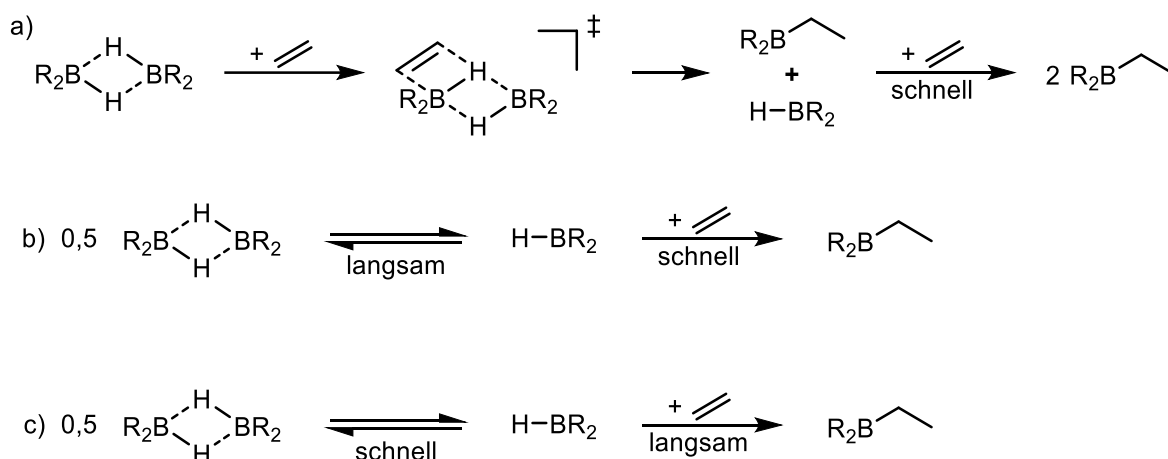


Schema 15: Entwicklung der Hydroborierung.

Bei der Untersuchung von $NaBH_4$ und $AlCl_3$ als Reduktionsmittel in Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) konnte Brown feststellen, dass sich in Gegenwart von Alkenen Trialkylborane bilden (Schema 15b).^[125] Durch Verwendung von THF oder Et_2O als Lösungsmittel konnten die Reaktionszeiten nochmals verringert werden. Aus diesen grundlegenden Beschreibungen entwickelte Brown unter anderem zwei bedeutsame Konzepte: Durch eine Sequenz von Hydroborierung und nachfolgender Oxidation sind *anti*-Markownikow-Produkte einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich.^[126] Zudem können durch Hydroborierungen dargestellte, sterisch anspruchsvolle, Dialkylborane (HBR_2) die Stereoselektivität von nachfolgenden

Hydroborierungen deutlich steigern (Schema 15c).^[124] Für seine grundlegenden Beiträge auf diesem Gebiet wurde Brown 1979 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[127]

Der zugrundeliegende Mechanismus der Hydroborierung war noch bis in die 1970er in der Diskussion. Die ersten kinetischen Untersuchungen von Pease bauten auf der von Hurd beschriebenen Hydroborierung in der Gasphase auf: Durch kinetische Untersuchungen bei 154 °C leitete Pease 1954 den Mechanismus der Hydroborierung von Ethylen durch B₂H₆ in der Gasphase ab.^[128] Hierbei erkannte er, dass die Dissoziation von Diboran den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Nachfolgend sollte die Bildung von Triethylboran (BET₃) durch eine Sequenz von Radikalreaktionen stattfinden. Kinetische Untersuchungen der „Brownschen“ Hydroborierung in kondensierter Phase zeigten sich komplexer: Nicht nur die kurzen Reaktionszeiten stellten ein Problem dar. Durch die Möglichkeit von konsekutiven Hydroborierungen bilden sich komplexe Reaktionsmischungen aus experimentell kaum unterscheidbaren Produkten und Intermediaten. Auch die anfänglich verwendete *in situ* Bildung von Boranen aus Borhydriden erschwerten kinetische Untersuchungen.



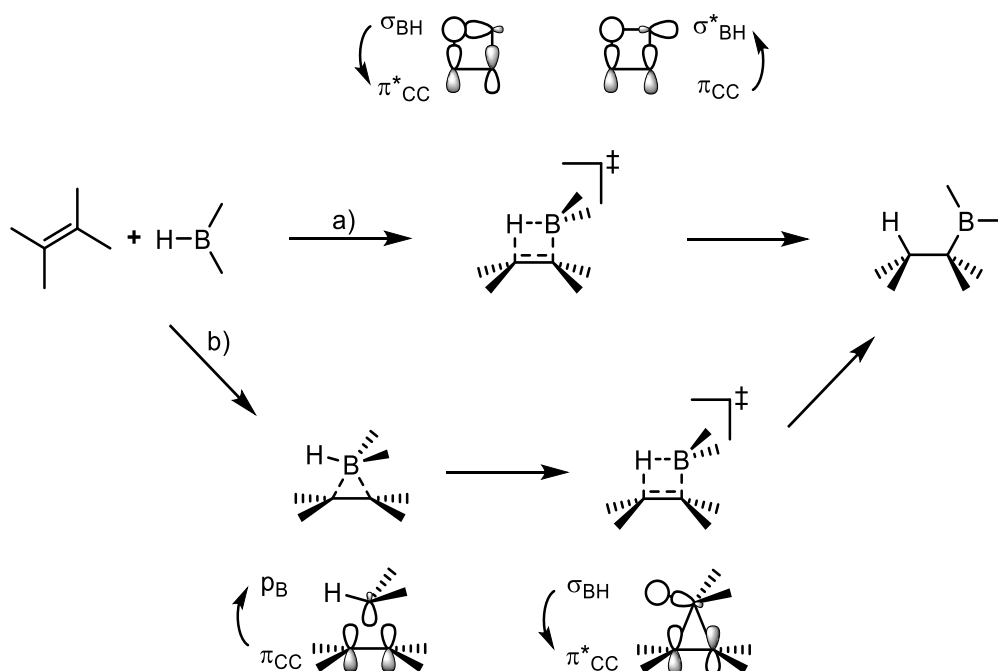
Schema 16: Zugrundeliegende Elementarschritte der beobachteten Reaktionsordnungen der Hydroborierung.

Erst durch die Verwendung von getrennt dargestellten Dialkylboranen und die Entwicklung neuer Methodiken konnte die Gruppe um Brown die Hydroborierung effizient untersuchen: Durch umfassende kinetische Untersuchungen der Hydroborierung verschiedenster Substrate mit Bis(1,2-Dimethylpropyl)boran (Disiamylboran, **78**) oder 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, **79**) konnten drei verschiedene produktive Mechanismen beobachtet werden.

So zeigen beispielsweise sterisch ungehinderte, nukleophile Amine in einer Reaktion zweiter Ordnung einen Angriff des Nukleophiles an Diboran (Schema 16a). Reaktive Alkene zeigen, wie auch sterisch gehinderte Amine, eine langsame Dissoziation des Boran-Dimers und eine sich

anschließende schnelle Addition. Somit kann hier eine Reaktion erster Ordnung beobachtet werden (Schema 16b). Für weniger reaktive Alkene hingegen ist die Dissoziation schneller. Nach diesem vorgelagerten Gleichgewicht findet eine langsamere Hydroborierung statt und eine Reaktionsordnung von 1,5 kann beobachtet werden (Schema 16c).

Schon 1961 schlugen Brown und Zweifel für die Hydroborierung, aufgrund der beobachteten *syn*-Produkte, einen 4-gliedrigen Übergangszustand vor.^[129]



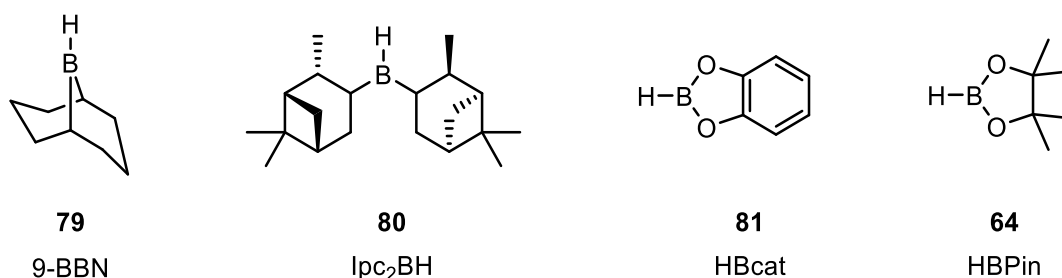
Schema 17: Orbitalbeschreibung der Hydroborierung. a) Symmetrieverbotener 4-Ring-TS. b) Konzertierter, symmetrieerlaubter TS durch Beteiligung des p_B -Orbitals im 3-Ring Intermediat.

Durch die Beobachtungen bei der Hydroborierung von *cis*-1-Buten-1-*d* (EtHC=CHD) schloss die Gruppe um Streitweiser auf die Bildung eines π -Komplexes in Form eines Dreiringes, von welchem aus sich ein geometrisch kaum veränderter Übergangszustand anschließt.^[130]

Parto und Kang fanden für die Hydroborierung von Olefinen durch Monochlorborane jedoch einen deutlichen kinetischen Isotopeneffekt (KIE), welcher in Einklang mit einem vierringgliedrigem Übergangszustand steht (hohe Beteiligung des H-B im Übergangszustand).^[131] Dies untermauerten sie 1972 durch Betrachtungen der Orbitalsymmetrie. Ein vierringgliedriger Übergangszustand, unter Beteiligung der B-H - sowie der C-C -Doppelbindung, wie von Brown skizziert, ist orbitalsymmetrisch verboten (Schema 17a). Bezieht man jedoch das leere p -Orbital des Borans mit ein, ergibt sich ein symmetrieerlaubter Übergangszustand.^[132] Eine analoge Beschreibung gelang auch zeitgleich Jones: Dieser fasste die Hydroborierung in zwei Teilschritten zusammen: Der erste stellt hierbei die intermediäre Bildung eines π -Komplexes mit einer CC-B -

Dreizentrenbindung im Gleichgewicht dar. Das Produkt wird dann im nachfolgenden, geschwindigkeitsbestimmenden und konzertierten Übergangszustand gebildet (Schema 17b).^[133] Während frühe computerchemische Untersuchungen auch einen dreiringgliedrigen Übergangszustand bevorzugten, konnte auch später ein vierringgliedriger Übergangszustand bestätigt werden.^[134]

Die π -B-Wechselwirkungen sind also entscheidend für die Reaktivität von Boranen in Hydroborierungsreaktionen. Klassischerweise in der Synthese genutzte Borane wie $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, 9-BBN (**79**), oder Diisopinocampheylboran (Ipc_2BH , **80**) reagieren in Hydroborierungen unter sehr milden Bedingungen in kurzer Zeit. Catecholboran **81**, Pinakolboran **64** und andere Borane mit zwei Sauerstoff-Substituenten zeigen sich unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen weniger reaktiv (Schema 18).



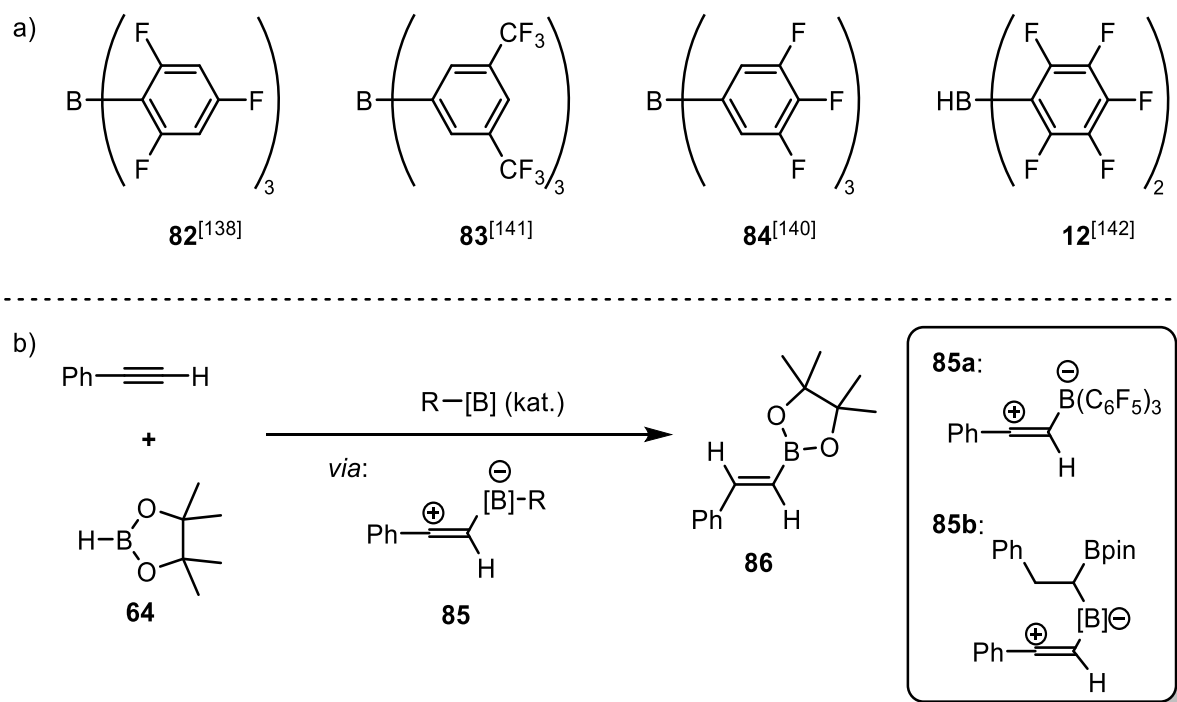
Schema 18: Auswahl häufig verwendeter Borane in der organischen Synthese.

Durch die Donation der nichtbindenden Elektronenpaare der O-Atome in das leere p-Orbital des B-Atoms findet eine Stabilisierung durch Konjugation statt. Hierdurch wird die Lewis-Acidität deutlich herabgesetzt und damit auch die Reaktivität verringert. Diese Borane liegen daher in Reinform meist als Monomere vor und sind einfacher zu lagern. Durch geeignete Metallkatalysatoren können Hydroborierungen mit diesen Boranen unter ebenso milden Bedingungen durchgeführt werden.^[135] So wird Pinakolboran beispielsweise durch den Wilkinson-Katalysator in einer oxidativen Addition aktiviert. Nach der Koordination des Olefins an das Metallzentrum wird das Produkt durch eine Insertion des Olefins in die Metall-Hydrid-Bindung und nachfolgenden reduktiver Eliminierung freigesetzt.

Durch die Wahl des Metalls und des Liganden kann im Vergleich zur nicht katalysierten Hydroborierung die Regioselektivität beeinflusst werden. Ebenso kann durch die Verwendung chiraler Liganden die Hydroborierung enantioselektiv durchgeführt werden.^[136] In den 2010er Jahren konnten auch metallfrei katalysierte Hydroborierungen beschrieben werden.^[137]

So kommen hierbei unter anderem auch elektronenarme Triarylborane aus der FLP-Chemie zum Einsatz (Schema 19a).^[138–141] Ebenso konnte auch schon Piers' Boran (**12**) als Katalysator für die

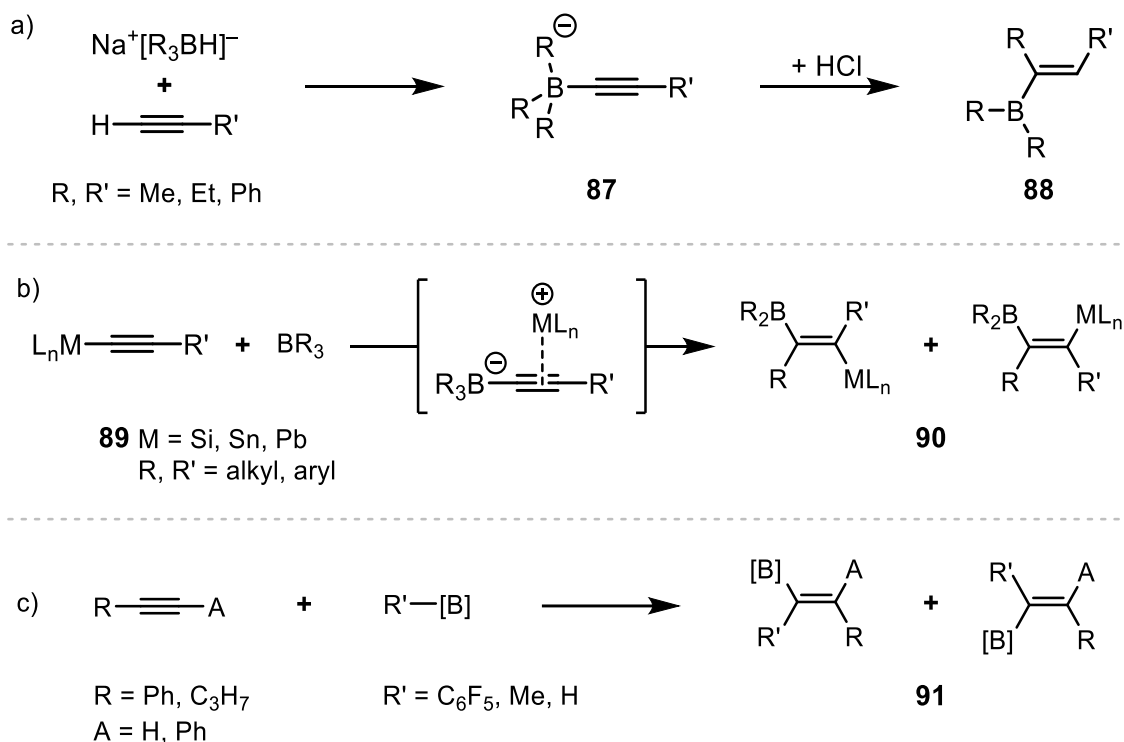
Hydroborierung von Alkinen beschrieben werden.^[142] So bilden sich hier mit Alkinen im Reaktionsverlauf durch eine π -B-Koordination Zwitterionen (**85**) aus (Schema 19).



Schema 19: a) Elektronenarme Borane in der metallfrei katalysierten Hydroborierung von Alkinen, Alkenen oder Iminen. b) Boran-katalysierte Hydroborierung von Alkinen.

Carbaborierungen

Im Gegensatz zu Hydroborierungen, welche in der Regel in Form einer 1,2-Hydroborierung stattfinden, verlaufen Carbaborierungen typischerweise als 1,1-Carbaborierungen.^[143] Frühe Beispiele sind von Binger und Köster beschrieben: Terminale Alkine bilden bei der Umsetzung mit Alkali-Trialkylboranaten ($\text{Na}^+[\text{R}_3\text{BH}]^-$) unter Erhaltung der Dreifachbindung und H_2 -Abspaltung Alkali-Alkynyl-Trialkylboranate (**87**). Bei der Umsetzung dieser mit z.B. HCl kann die Ausbildung einer Doppelbindung durch Übertrag eines Alkylrestes beobachtet werden (**88**). Diese Reaktionssequenz kann als erstes, wenn auch spezielles, Beispiel für eine 1,1-Carbaborierung gesehen werden (Schema 20a).^[144] Auch durch andere Elektrophile kann dieser Übertrag ausgelöst werden. Generell benötigen Carbaborierungen eine empfindliche Anpassung der Reagenzien.

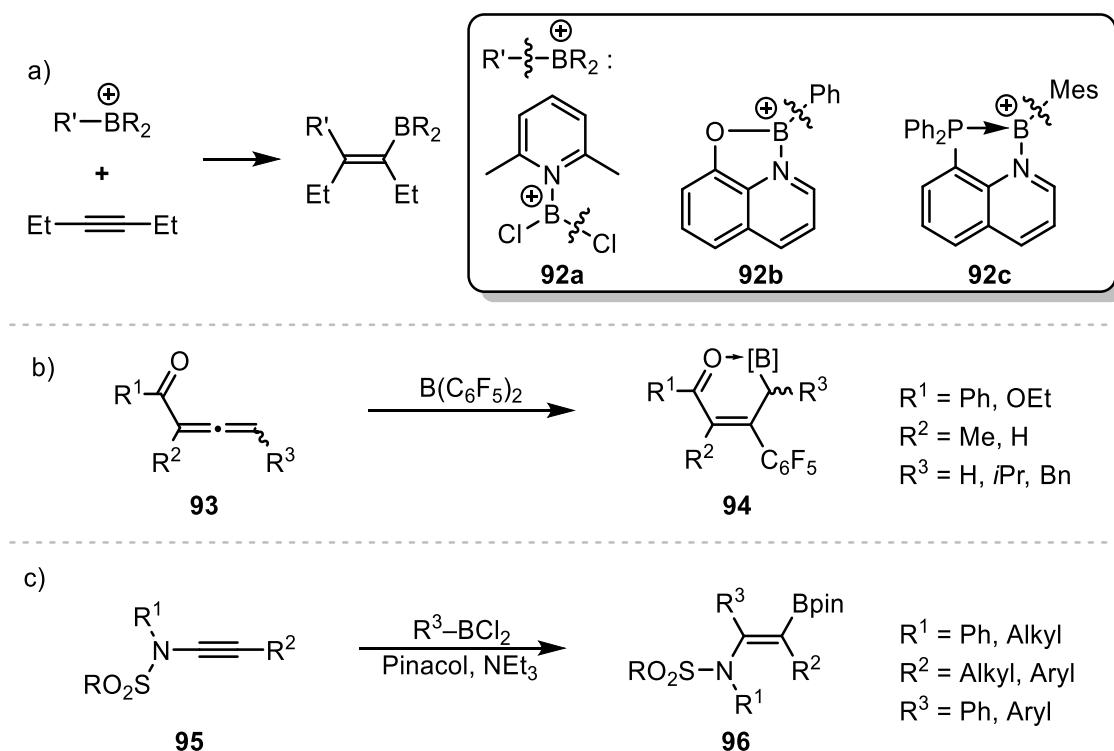


Schema 20: Unkatalysierte 1,1-Carbaborierungen. a) Frühes Beispiel von Binger und Köster. b) Wrackmeyer Reaktion. c) 1,1-Carbaborierung durch BCF-Derivate. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

So konnte die Gruppe um Wrackmeyer die 1,1-Carbaborierung als eigenständiges Synthesewerkzeug etablieren. In der auch als „Wrackmeyer Reaktion“ bezeichneten 1,1-Carbaborierung von Metall-Acetylenen (**89**) mit Boranen werden so z.B. Alkenylborane wie **90** erhalten (Schema 20b).^[145] Aus di-Acetylenen können somit verschiedenste Metall-Heterocyclen, besonders Metallacyclopentadiene, dargestellt werden. Hierbei entscheidend ist die Aktivierung

der Dreifachbindung durch eine Polarisierung durch das gebundene Metall. Durch besonders Lewis-saure Borane können jedoch auch nicht aktivierte Alkine eine Carboborierung eingehen. In frühen Untersuchungen wurden hierfür beispielsweise Dichlorphenylboran (Cl_2BPh) eingesetzt.^[146] Im Jahr 2010 konnten Erker und Berke unabhängig voneinander die 1,1-Carbaborierung von unaktivierten, terminalen Alkinen durch das besonders Lewis-saure BCF (**2**) beobachten (Schema 20c).^[147,148] Diese 1,1-Carbaborierung kann auch für andere Substrate beobachtet werden.^[149] Ebenso sind andere Di-pentafluorphenyl-substituierte Borane im Stande 1,1-Carbaborierungen einzugehen.^[150–152] Diese Borane sind z.B. auch aus der Hydroborierung mit Piers' Boran (**12**) zugänglich.^[147,153] Das zuvor postulierte und computerchemisch beschriebene Intermediat innerhalb der 1,1-Carbaborierung (**85a**) konnte kürzlich zudem durch Kristallisation, Abfangen und Tieftemperatur-NMR charakterisiert werden.^[154]

Seltener hingegen sind 1,2-Carbaborierungen. Als ein Vorläufer dieser Reaktion kann die Bildung von Nortricyclinderivaten bei der Umsetzung von Norbornadien mit Dichlorphenylboran (Cl_2BPh) aufgefasst werden.^[155] Hierauf aufbauend konnten auch erste 1,2-Carbaborierungen beschrieben werden. So bildete sich beispielsweise bei der Umsetzung von 1-Hexin mit Diphenylchlorboran durch den Übertrag eines Phenyl-Restes ein Alkenylboran^[156] – wobei dieses in anderen Untersuchungen nur als Nebenreaktion beobachtet wurde.^[146] Typischerweise werden 1,2-Carbaborierungen jedoch zum Beispiel durch verschiedene Metall- und Übergangsmetalle katalysiert.^[157,158] Zudem können diese auch durch Phosphine katalysiert werden.^[159]



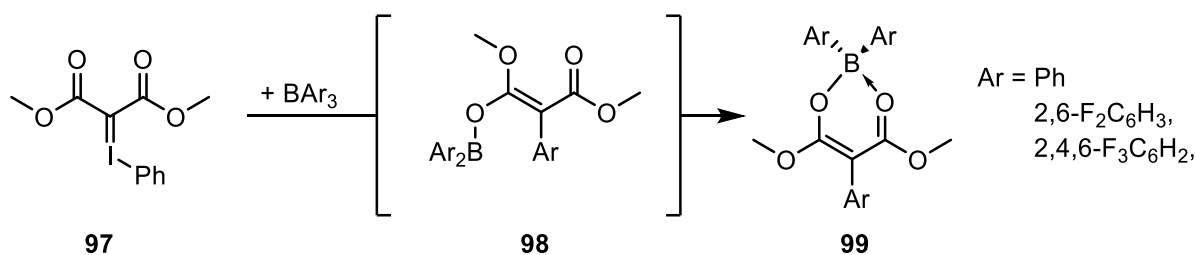
Schema 21: Beispiele für Metallfreie 1,2-Carbaborierung ohne externe Aktivierung.

[B] = B(C₆F₅)₂.

Durch ein Aktivieren der Substrate durch starke Basen wie *n*-BuLi oder die Aktivierung der Boronsäuren (RB(OH)₂) durch α -Hydroxycarbonsäuren können ebenso 1,2-Carboborierungen initiiert werden.^[160]

Jedoch sind auch unkatalysierte 1,2-Carboborierungen mit Lewis-aziden Boranen bekannt. Aufgrund der eingesetzten besonders elektronenarmen Bor-Spezies benötigen diese Reaktionen keine Aktivierung durch externe Reagenzien. Einerseits sind dies Borenium-Kationen (R'B⁺R₂, **92**): Neben 1,2-Haloborierungen^[161] reagieren diese auch in 1,2-Carboborierungen direkt mit Alkinen (Schema 21a).^[162] Auch BCF reagiert mit Allenylketonen (**93**) in einer 1,2-Carboborierung zu α - β -ungesättigten Systemen (**94**, Schema 21b).^[163] Ebenso reagieren Dichlorborane mit den polarisierten Dreifachbindungen in Inamiden (**95**) in einer 1,2-Carboborierung. Durch Umsetzen mit Pinakol in Gegenwart von Triethylamin (NEt₃) können dann Alkenyl-boronate (**96**) dargestellt werden (Schema 21c).^[164]

Auch Ausnahmen wie 1,3-Carboborierungen sind beschrieben. So reagieren Iodonium-Ylide (**97**) mit Triarylboranen nach dem Übertrag eines Aryl-Restes zu Enolaten (**99**, Schema 22).^[165]



Schema 22: 1,3-Carboborierung von Iodonium-Yliden.

Teil 1: Selbstassoziierende Frustrierte Lewis-Paare

Motivation

Die Bildung des Begegnungskomplexes (BK) stellt für die Wasserstoffaktivierung und somit auch für Hydrierungen durch FLP einen entscheidenden Reaktionsschritt dar. In intermolekularen FLP wird dieser hauptsächlich durch schwache Wechselwirkungen stabilisiert. Neben einer schwachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Lewis-Zentren sind ungerichtete disperse Wechselwirkungen zwischen den Substituenten hierfür verantwortlich. Sollen jedoch für eine katalytische Reaktion verschiedene intramolekulare FLPs getestet werden, müssen diese jeweils einzeln synthetisiert werden. Durch das Einführen einer zusätzlichen, gerichteten und stabilisierenden Wechselwirkung in ein intermolekulares FLP könnte die Bildung des Begegnungskomplexes begünstigt werden (Abbildung 2). Die getrennte Synthese dieser Lewis-Säuren und -Basen vereinfacht dann auch ein Screening von Permutationen.

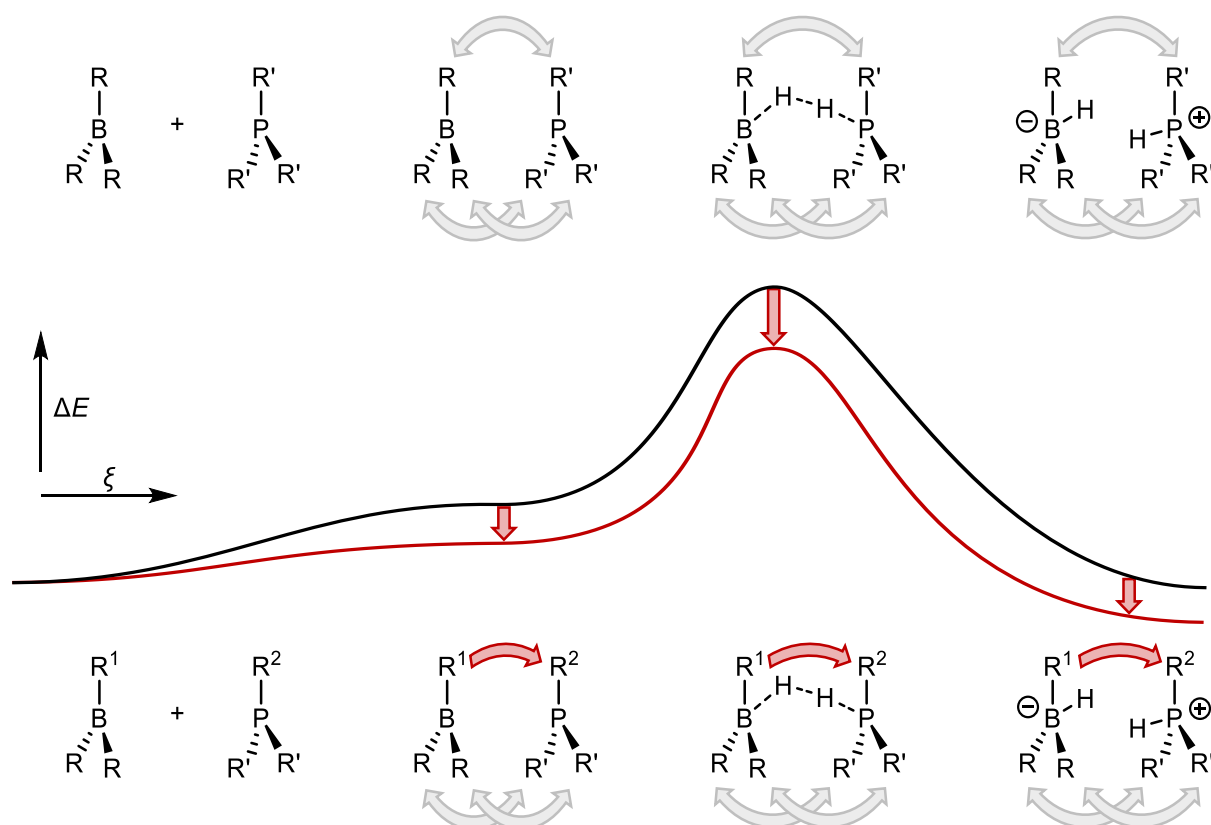


Abbildung 2: Auswirkung auf die H₂-Aktivierung durch ein FLP durch das Einführen einer gerichteten Wechselwirkung (zwischen R¹ und R²) und hieraus resultierenden Selbstassoziation des Begegnungskomplexes.

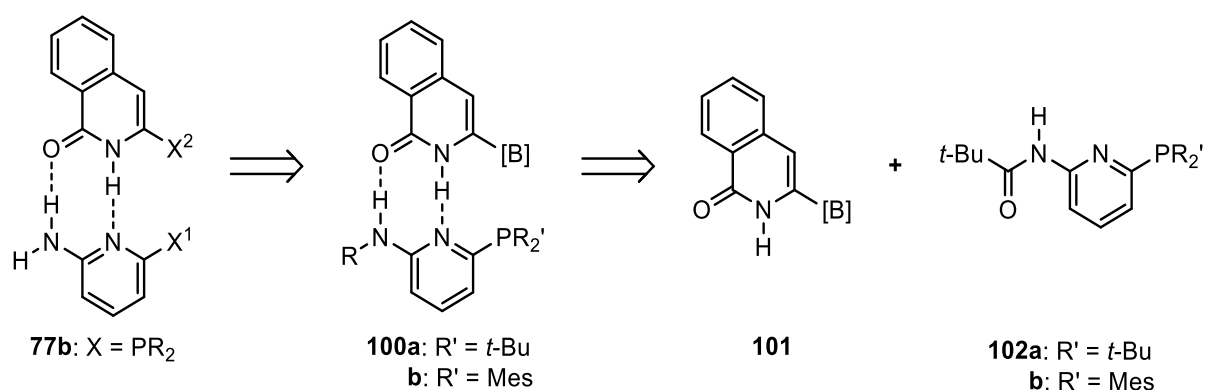
Neben dieser synthetischen Vereinfachung, ergeben sich auch Vorteile hinsichtlich der Bindungsaktivierung. Durch die zusätzliche Stabilisierung würde auch die Energie des Übergangszustandes abgesenkt. Bei einer exergonen Bildung des Begegnungskomplexes würde, vergleichbar mit intramolekularen FLPs, nahezu nur aktives FLP vorliegen. Doch auch eine endergone Bildung eines stabilisierten BK ist erstrebenswert. Durch eine Absenkung der freien Bildungsenthalpie steigt die Gleichgewichtskonzentration des Begegnungskomplexes. Hierdurch steigt ebenso die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffaktivierung.

Ziel dieser Arbeit war die Konzeptionierung solcher selbstassoziiierenden frustrierten Lewis-Paare (SA-FLP) auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen, die Erprobung der Synthese sowie deren experimentelle und computerchemische Untersuchung.

Ergebnisse und Diskussion

Isochinolon-Aminopyridin SA-FLP

Das oben besprochene Isochinolon Aminopyridin-System (Schema 14) zum Aufbau bidentater Liganden sollte ebenso analog zum Aufbau eines selbstassoziiierenden frustrierten Lewis-Paares (SA-FLP) im Stande sein. Durch die komplementären Wasserstoffbrückenbindungen des Rückgrats kann eine Präorganisation der beiden Lewis-Zentren erreicht werden. Das Stammsystem benötigt für die Assoziation der Liganden die Anwesenheit eines Metalls. Im Falle des hier angestrebten FLP sollte dies durch die vorliegende attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Lewis-Zentren ausgeglichen werden (Schema 23).



Schema 23: Bildung eines SA-FLP **100** inspiriert vom selbstassoziiierendem Ligandensystem **77b** aus Isochinolon **101** und Aminopyridin **102**.

Zudem ist die Synthese der halogenierten Vorläuferverbindung bereits bekannt. Ebenso ist die Synthese der hier als Lewis-Basen konzeptionierten Phosphine bereits beschrieben. Als Grundlage für dieses FLP wurden die prototypischen FLPs BCF/P(*t*-Bu)₃ (**8a**) und BCF/PMes₃ (**8b**) gewählt. Dies ermöglicht einen möglichst direkten Vergleich zwischen dem konzeptionierten SA-FLP **100** und den bekannten inter- bzw. intramolekularen Stammsystemen (**8** bzw. **10**). Die Synthesen der zum Aufbau der Lewis-Säuren benötigten Reagenzien Cl-B(C₆F₅)₂ (**103**) und H-B(C₅F₆) (**12**) sind literaturbekannt und bereits in der Arbeitsgruppe erprobt. Durch eine Pivaloylgruppe als *N*-Substituent am Amino-Pyridin sollten zwei Effekte erreicht werden. Durch den –M-Effekt der Carbonyl-Gruppe wird die N–H-Bindung weiter polarisiert. Diese sollte als stärkere Brønsted-Säure auch ein stärkerer H-Brücken Donor sein. Die *t*-Bu-Gruppe verhindert durch ihren sterischen Anspruch eine mögliche Homo-Dimerisierung des Aminopyridins **102**.

Parallel zu den experimentellen Untersuchungen des Systems wurden auch computerchemische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurde das SA-FLP **100a** betrachtet. Die Strukturoptimierungen erfolgten mit Gaussian16^[166] unter Verwendung des PBE0-

Funktionales^[167,168] und empirischer Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung (D3-BJ)^[169] und dem def2-SVP-Basissatz^[170,171]. Das Vorliegen von stationären Punkten wurde durch Frequenzrechnungen auf ebenjenem Niveau bestätigt. Aus diesen wurden zudem die thermischen Korrekturen abgeleitet. Mittels ORCA (Version 4)^[172–174] wurden mit DLPNO-CCSD(T)^[175] die elektronischen Energien berechnet. Hierbei wurde auf den def2-TZVP-Basissatz^[170,171] zurückgegriffen. Ein ähnliches Schema wird auch zur Evaluation von Bildungsenthalpien mit chemischer Genauigkeit empfohlen.^[176] Solvation wurde durch zusätzliche Berechnungen der elektronischen Energien unter Verwendung des SMD-Modells und Korrekturen zum Standardzustand (ca. 1,89 kcal mol⁻¹) miteinbezogen.^[177]

Tabelle 1: Zusammenfassung ausgewählter Bindungsparameter. Definition von $\Phi(\text{N-N-O-N})$ in Abbildung 3

	105a	100a	TS_{100a-104}	104a
$d(\text{P-B}) / \text{\AA}$	2,16	2,25	4,38	4,04
$d(\text{N-N}) / \text{\AA}$	5,35	2,75	3,09	3,12
$d(\text{N-O}) / \text{\AA}$	8,85	2,87	2,87	2,81
$\Phi(\text{N-N-O-N}) / ^\circ$	—	23,5	52,3	52,1

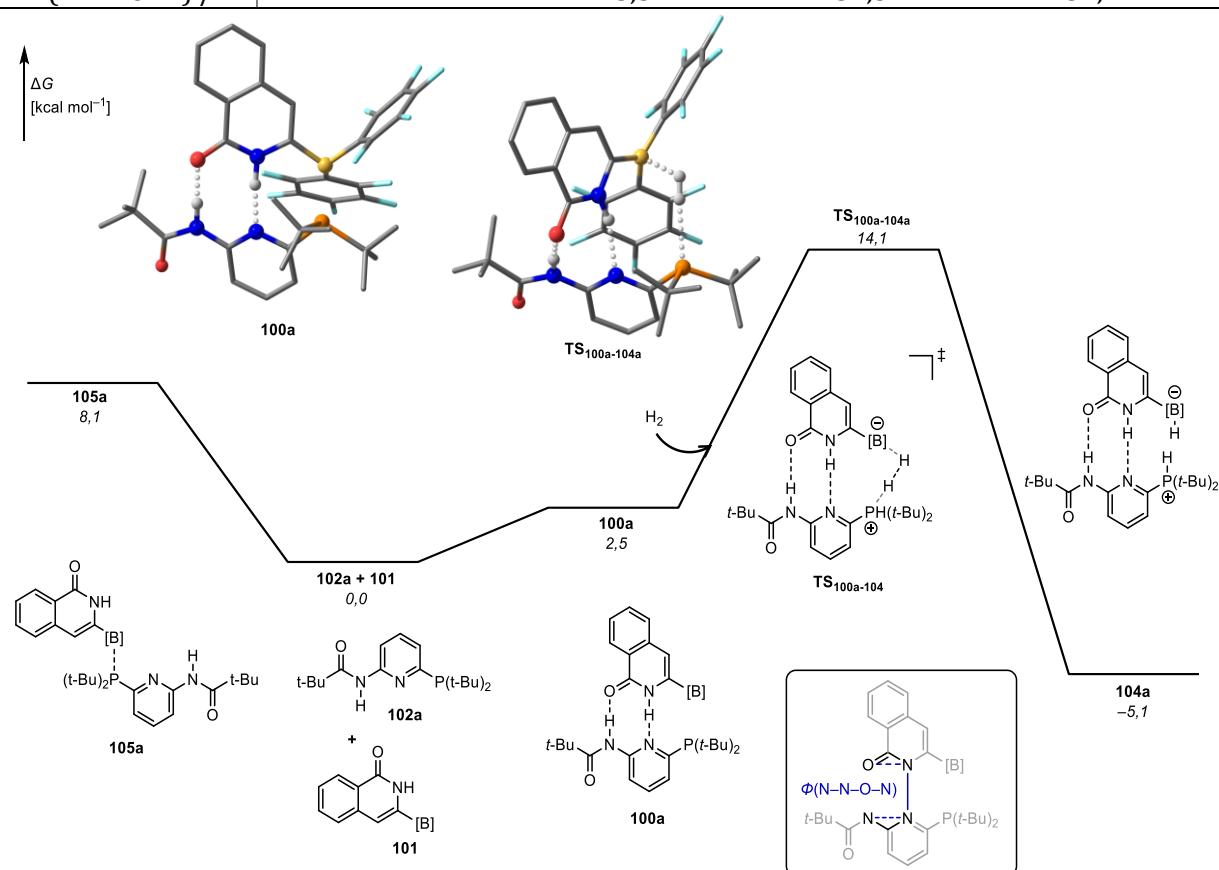
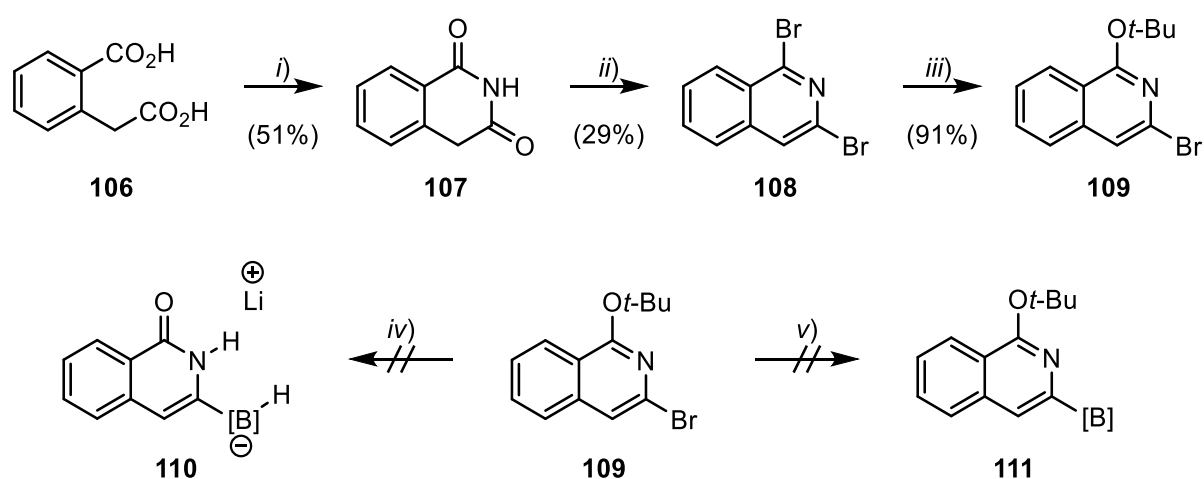


Abbildung 3: Schematische PES der H₂-Aktivierung durch SA-FLP **100a**. H-Atome in optimierten Strukturen zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/def2-SVP SMD: Benzol. [B] = B(C₆F₅)₂

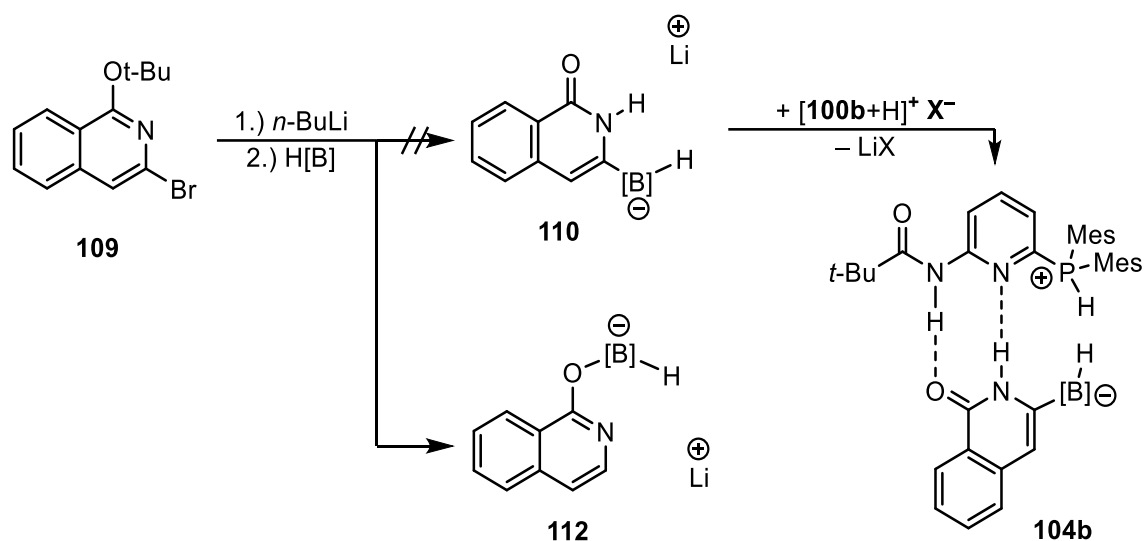
Als prototypische Reaktion wurde zunächst die Aktivierung von molekularem Wasserstoff untersucht (Abbildung 3). Ausgehend von den isolierten Monomeren ist die Bildung des nicht durch H-Brücken stabilisierten Begegnungskomplexes **105a** mit 8,1 kcal mol⁻¹ endergon. Die Bildung des Begegnungskomplexes unter Ausbildung von H-Brücken (**100a**) ist mit 2,5 kcal mol⁻¹ weniger endergon als die Bildung von **105a**. In beiden Begegnungskomplexen zeigen sich jedoch auffallend kurze Abstände der Lewis-Zentren. Für **105a** zeigt sich ein P-B-Abstand von 2,16 Å. In **100a** zeigt sich eine leichte Aufweitung auf 2,25 Å (Tabelle 1). Aufgrund der Flexibilität der Wasserstoffbrückenbindungen können die Substituenten der Lewis-Zentren **100a** auch eine gestaffelte Konformation annehmen. Diese kurzen P-B-Abstände in **100a** sprechen, wie auch die deutliche Pyramidalisierung des Bor-Zentrums, für das Vorliegen eines inaktiven, klassischen Lewis-Adduktes. Für aktive FLPs beträgt der ideale Abstand der Lewis-Zentren von 3,4 Å bis 4,6 Å.^[178] Jedoch wurden in der zugrundeliegenden Arbeit nur intermolekulare FLPs untersucht. Im Vergleich hierzu zeigt das prototypische, intramolekulare FLP Mes₂PCH₂CH₂[B] (**10b**) auch ein Addukt mit einem P-B-Abstand von 2,21 Å als stabilste Konformation. Für dieses kann aufgrund einer leicht zugänglichen offenen Form dennoch experimentell eine Wasserstoffaktivierung beobachtet werden.^[11] Auch für das konzipierte SA-FLP **100a** kann eine Aktivierung von H₂ erwartet werden: Die Barriere der H₂-Aktivierung beträgt 14,1 kcal mol⁻¹. Im Übergangszustand (**TS_{100a-104a}**) liegen aktive H-Brücken vor. Auch wenn die innere H-Brücke (N-H...N) auf 3,09 Å leicht aufgeweitet ist, ist die äußere (N-H...O) mit 2,87 Å in ihrem Bindungsabstand unverändert. Die Aufweitung des Adduktes kommt somit größtenteils durch eine Verkipfung (ϕ) im Rückgrat zustande (Tabelle A-1). Die höhere Flexibilität von H-Brücken zeigt sich in diesem Beispiel als vorteilhaft. Für ein steiferes, kovalentes Rückgrat ist bei einer vergleichbaren Deformation im Rückgrat mit einer höheren Deformationsenergie zu rechnen.



Schema 24: Übersicht der durchgeführten Synthesen zum Aufbau des SA-FLP **100b**. *i*) NH₄OH, Δ (ca. 450 °C); *ii*) PBr₃ (2,1 Åq), 160 °C, 4h, PhCN; *iii*) KOt-Bu (1,4 Åq), 80 °C, Toluol; *iv/v*) n-BuLi (1,0 – 1,05 Åq), -78 °C, dann H[B] (*iv*) bzw. Cl[B] (*v*). [B] = B(C₆F₅)₂.

Die Synthese des Phosphins **102b** erfolgte nach literaturbekannten Synthesen und diese Verbindung war bereits in der Arbeitsgruppe vorhanden. Das Imid **107** konnte ausgehend von Homophthalsäure **106** durch Umsetzung mit wässrigem Ammoniak und anschließender Thermolyse erhalten werden. Hieraus konnte **108** durch Bromierung mit Phosphortribromid (PBr_3) erhalten werden. Nach der Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat konnte es in **109** überführt werden. Durch Lithium-Metall-Austausch in **109** mit *n*-BuLi und anschließender Umsetzung mit Borchlorid **103** ($\text{Cl-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$) konnte jedoch keine Bildung des gewünschten Borans **111** beobachtet werden (Schema 24).

Bei der analogen Umsetzung von **109** mit *n*-BuLi und Piers' Boran konnte das erwartete Borat **110** ebenso nicht erhalten werden. Dieses Borat würde den Lewis-sauren Teil des SA-FLP **100b** nach erfolgter H_2 -Aktivierung (**104b**) darstellen. Somit wäre durch das Umsetzen mit protoniertem **102b** die Darstellung des SA-FLP nach H_2 -Aktivierung möglich gewesen. Auch wenn das ^{11}B -NMR-Signal von $-13,9$ ppm die Bildung eines Borats anzeigt, zeigt sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, dass ein Hydrid-Übertrag auf das Kohlenstoff-Gerüst stattgefunden hat. Eine C-B-Bindungsknüpfung ist also auch hier nicht erfolgt. So konnte das isolierte Produkt dieser Defunktionalisierung (siehe 16 bzw. [90–93]) als **112** identifiziert werden (Schema 25).



Schema 25: Konzeptionierte Synthese von **104b** über das Borat **110** und beobachtetes Borat **112**. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Neben der Synthese wurde das konzeptionierte SA-FLP **100a** auch computerchemisch weitergehend untersucht. Da die Lewis-Zentren des FLPs als Elektronenpaar-Donoren und Akzeptoren auch ebenso H-Brücken-Akzeptoren bzw. -Donoren darstellen wurde die Bildung von Homodimeren untersucht. Durch solche Homodimerisierungen könnten zu einer Inaktivierung der Lewis-Zentren führen. Das einfach gebundene Dimer (**113**) des Phosphins **102a** über eine N–

H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindung zeigt sich mit +11,0 kcal mol⁻¹ deutlich endergon. Ein cyclisches Amid-Dimer (**114**) konnte ebenso wie ein cyclisches N-H $\cdots$ N-Dimer (**115**) nicht gefunden werden. Dies kann durch die starke sterische Überfrachtung der beteiligten Zentren erklärt werden (Abbildung 4).

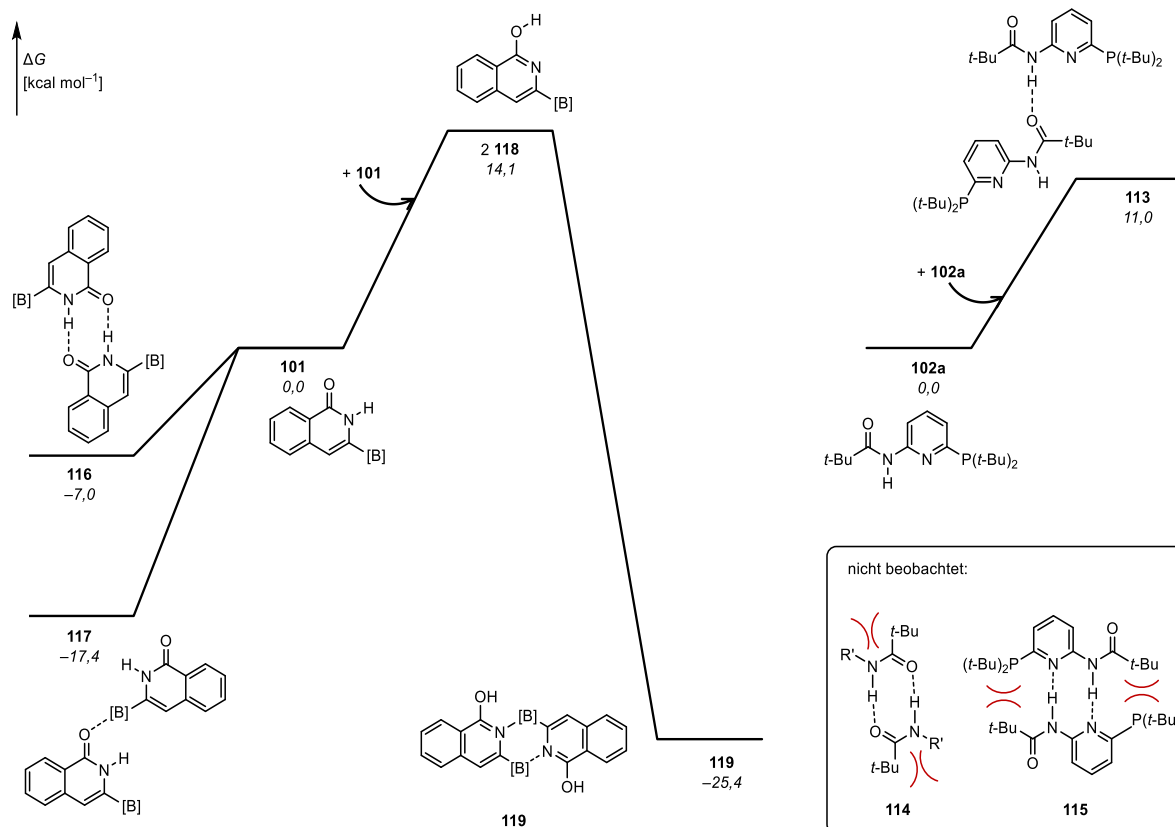


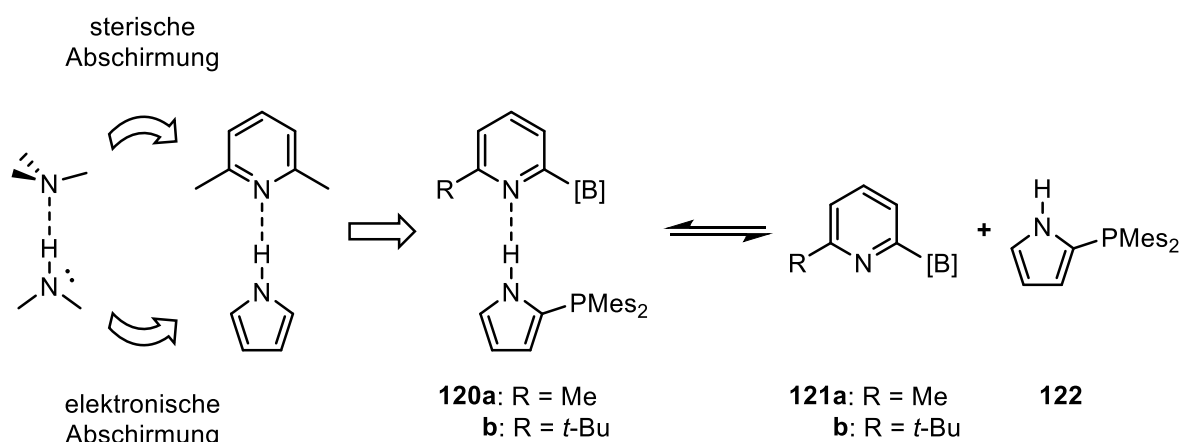
Abbildung 4: Computerchemisch untersuchte Dimerisierungen der Monomere **101** und **102a**. DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/def2-SVP SMD: Benzol. [B] = B(C₆F₅)₂

Somit kann eine Inaktivierung durch Dimerisierung für **102** ausgeschlossen werden. Für **101** zeigt sich die Bildung eines cyclischen Amid-Dimers (**116**) mit -7,0 kcal mol⁻¹ nur schwach exergon. Jedoch zeigt sich die Koordination des Carbonyl-Sauerstoffes im Lactam-Gerüst an das Bor-Zentrum eines zweiten Moleküls **101** mit -17,4 kcal/mol⁻¹ deutlich exergoner (**117**). Aufgrund seiner entscheidenden Rolle innerhalb der konzipierten H-Brücke kann dieser Carbonyl-Sauerstoff nicht sterisch abgeschirmt werden. Daher ist dieser auch ein gut geeigneter Elektronenpaar-Donor für die Koordination an das elektronenarme Boran. Auch wenn Isochinolon im Gleichgewicht nahezu vollständig in seiner Lactam-Form vorliegt, ist die tautomere Lactim-Form **118** mit ca. 7,0 kcal mol⁻¹ pro Molekül noch zugänglich. Dieses Tautomer ist zudem auch im Stande das cyclische Dimer **119** zu bilden. In diesem fungiert nicht der Carbonyl-Sauerstoff, sondern das in der Lactim-Form vorliegende Stickstoffatom als Donor. Das freie Elektronenpaar des Hydroxy-

Pyridins ist zwar ein schlechterer Donor als der Carbonyl-Sauerstoff, jedoch ist das gebildete Dimer aufgrund der doppelten Koordination mit $-25,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die übrigen. Betrachtet man dieses Dimer (**119**) als Grundlage für die H_2 -Aktivierung, ergibt sich somit eine Barriere von $39,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Aufgrund dieser unerwünschten Dimerisierung ist auch bei einer Synthese des SA-FLP **100** nicht mit einer Wasserstoffaktivierung oder anderer FLP-Reaktivität zu rechnen. Daher wurde die Synthese nicht weiterverfolgt und ein zweites SA-FLP konzeptioniert.

Pyrrol-Pyridin SA-FLP

Aufgrund der oben computerchemisch beobachteten, vielfältigen Nebenreaktionen sollte das zweite SA-FLP deutlich vereinfacht werden. Wasserstoffbrückenbindungen mit Carbonyl-Funktionen wurden daher grundsätzlich ausgeschlossen: Selbst, wenn Ihre Donor-Fähigkeit durch eine geeignete Substitution mit sterisch anspruchsvollen Resten vermindert werden kann, führen sie ggf. zu einer ungewollten Tautomerisierung. Daher sollte nur auf eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung zurückgegriffen werden. Durch die Verwendung einer einzelnen $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindung sollte keine intrinsische Dimerisierung, wie z.B. in Pyridon **67**, stattfinden. Diese ist jedoch sterisch und elektronisch so abzuschirmen, dass unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden. Auf der Seite des H-Brücken-Donors (N-H) sollte das potenziell störende freie Elektronenpaar am Stickstoffatom durch die Inkorporation in ein aromatisches System elektronisch abgeschirmt werden. Hierfür wurde ein Pyrrol-Grundkörper gewählt. Auf der Seite des H-Brücken-Akzeptors sollte eine mögliche Koordination durch sterische Abschirmung erreicht werden. Dies sollte hierbei durch die Verwendung eines 2,6-substituierten Pyridin-Gerüsts erfolgen



Schema 26: Bildung des SA-FLP **120** auf Basis einer $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindung zwischen Pyridin **121** und Pyrrol **122**. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Auf Grundlage dieser Überlegungen wurde als synthetisches Ziel das SA-FLP **120** gewählt (Schema 26). Als Substituenten zur sterischen Abschirmung in 6-Position des Pyridins wurde auf Methyl- und *tert*-Butyl-Gruppen zurückgegriffen. Analog zu SA-FLP **100** wurde auch dieses System mit identischen Methoden computerchemisch untersucht (Abbildung 5). Auch hier wurde die Aktivierung von molekularem Wasserstoff als prototypische FLP-Reaktivität untersucht. Ebenso wurden, wie oben, keine vereinfachten Derivate betrachtet.

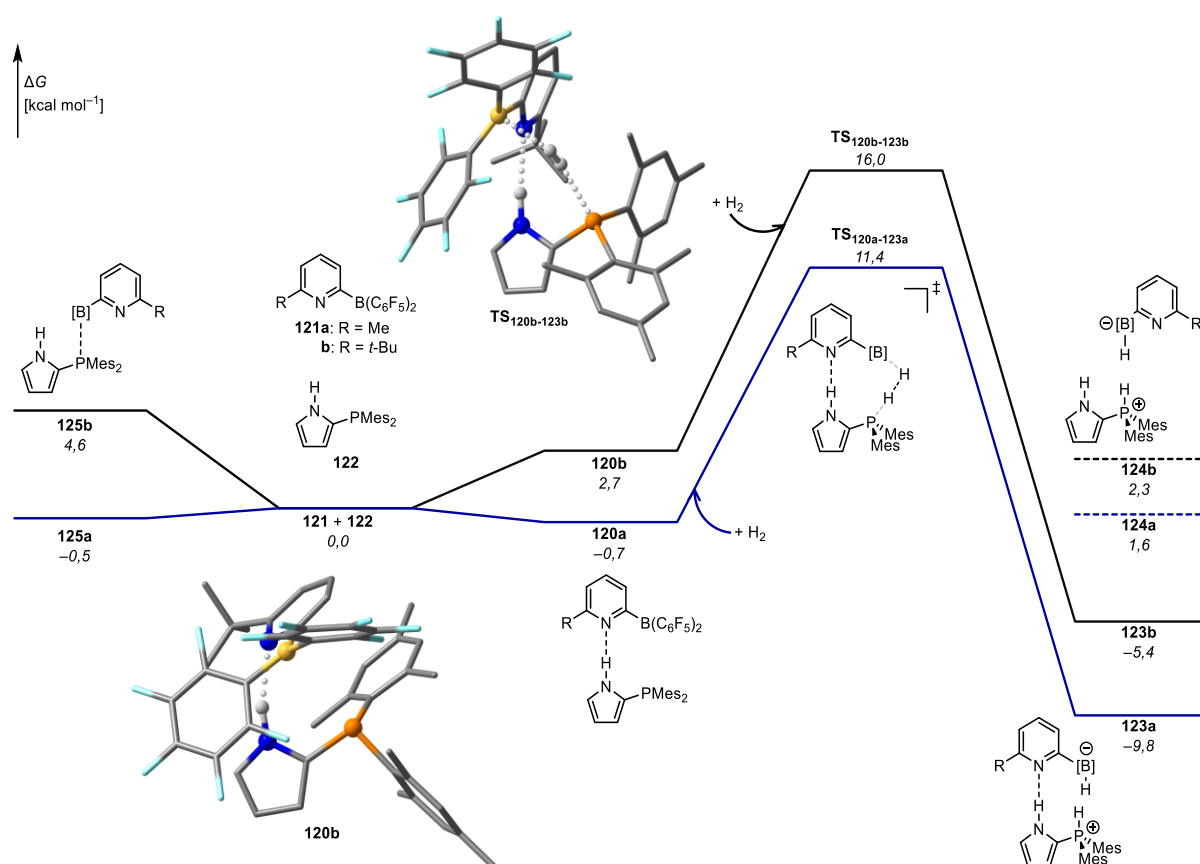


Abbildung 5: Schematische PES für die Bildung Wasserstoffaktivierung durch die SA-FLPs **120a** und **120b**. DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/def2-SVP SMD: Benzol. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Durch den Vergleich mit den nicht stabilisierten Begegnungskomplexen (**125a/125b**) kann für dieses System die Stabilisierung durch die H-Brückenbindung ermittelt werden. Die hier vorliegende N-H $\cdots$ N-Brücke zeigt sich schwächer als die N-H $\cdots$ O-Brücken in **100**. So trägt jede N-H $\cdots$ O-Brücke in **100a** im Mittel ca. $-2,8$ kcal mol^{-1} zur Stabilisierung des Begegnungskomplexes bei ($(\Delta G = G(\mathbf{100a}) - G(\mathbf{105})) \div 2$). Im SA-FLP **120b** wird der Begegnungskomplex durch die N-H $\cdots$ N-Brücke nur noch um $-1,9$ kcal mol^{-1} stabilisiert. Durch die *tert*-Butyl Gruppe und deren +I-Effekt ist **121b** elektronenreicher und somit auch basischer. Das weniger basische **121a** stabilisiert den Begegnungskomplex mit $-0,2$ kcal mol^{-1} kaum. Jedoch ist die Bildung des stabilisierten BK für **120a** ausgehend von den isolierten Edukten mit $-0,7$ kcal mol^{-1} erstmals, wenn auch nur leicht, exergon. So zeigt **120a** mit $12,1$ kcal mol^{-1} auch die geringste Barriere der

Wasserstoffaktivierung (**TS**_{120a-123a}). Analog ergibt sich für **120b** eine Barriere von 16,0 kcal mol⁻¹ (**TS**_{120b-123b}). Für beide Systeme läuft die Wasserstoffaktivierung exergon ab. Der Vergleich mit den nicht verbrückten Produkten **124a/124b** zeigt, dass ein Großteil der Exergonie der H₂-Aktivierung durch die H-Brücken zustande kommt.

Die insgesamt höheren Energien für **120b** können durch den größeren sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe erklärt werden. Dieser zeigt sich auch durch Unterschiede innerhalb der optimierten Strukturen der Begegnungskomplexe. Der gesteigerte sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe führt, im Vergleich zur Methyl-Gruppe, zu einer stärkeren Deformation der Wasserstoffbrückenbindung (Tabelle 2 und Abbildung 6). Zum einen fällt eine stärkere Rotation um die NH...N-Bindungsachse (ϕ) auf. Andererseits ein deutlich einseitiges Verkippen der beiden aromatischen Ringsysteme zueinander (α_1 , α_2). Der größere Teil dieser Verformung erfolgt im Pyridin-Boran-Fragment (α_1) und weniger auf der Seite des Pyrrol-Phosphins (α_2). Diese Änderung der Strukturen führt zudem dazu, dass für den Begegnungskomplex **120b** eine Minimumsstruktur mit einer teilweise ausgebildeten B-P-Koordination zwischen den beiden Lewis-Zentren des FLPs gefunden werden konnte (**120b-2**). Diese geschlossene Form ($d(\text{P-B}) = 2,11 \text{ \AA}$) zeigt sich mit 0,1 kcal mol⁻¹ nahezu isoenergetisch mit den isolierten Edukten.

Tabelle 2: Zusammenfassung Ausgewählter Bindungsparameter in den diskutierten BK. Freie Bildungsenthalpie ausgehend von den isolierten Edukten.

	120a (R = Me)	120b (R = <i>t</i> -Bu)	120b-2 (R = <i>t</i> -Bu)
$\Delta G \setminus \text{kcal mol}^{-1}$	-0,7	2,7	0,1
$d(\text{P-B}) / \text{\AA}$	4,02	3,59	2,11
$d(\text{N-N}) / \text{\AA}$	2,93	3,01	2,79
$\alpha_1(\text{C-N-N}) / ^\circ$	145,0	133,5	133,4
$\alpha_2(\text{N-N-C}) / ^\circ$	149,4	151,2	149,8
$\phi(\text{C-N-N-C}) / ^\circ$	-58,1	-41,5	-6,8

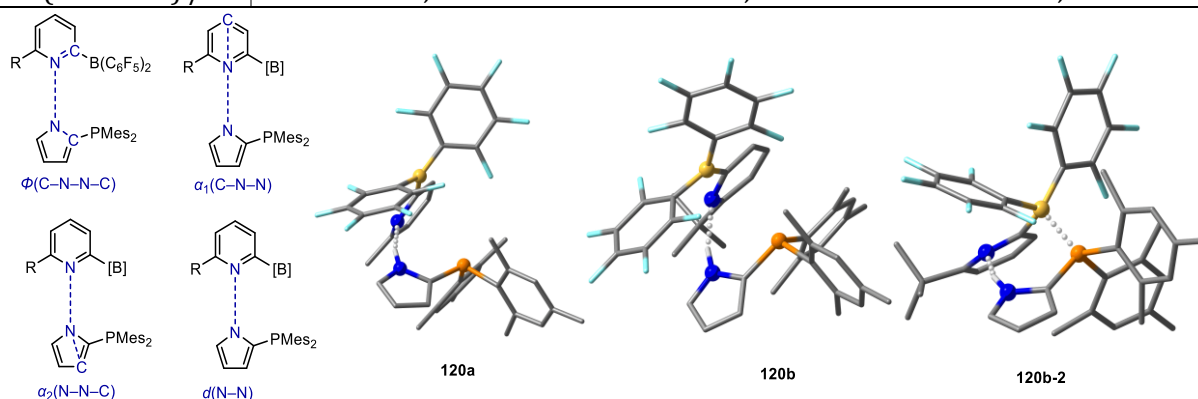
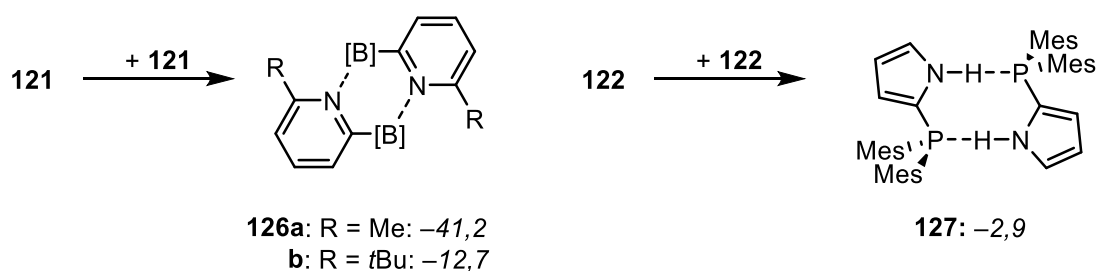


Abbildung 6: Optimierte Strukturen der diskutierten BK und Definition der Bindungsparameter. DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/def2-SVP SMD: Benzol. [B] = B(C₆F₅)₂.

Da die Homo-Dimerisierung von **101** (zu **119**) als entscheidender Einfluss auf die Reaktivität gefunden wurde, wurde diese ebenso für **121** und **122** untersucht. Die stabilsten gefundenen Dimer-Strukturen waren stets die cyclischen Dimere wie in Schema 27 dargestellt.

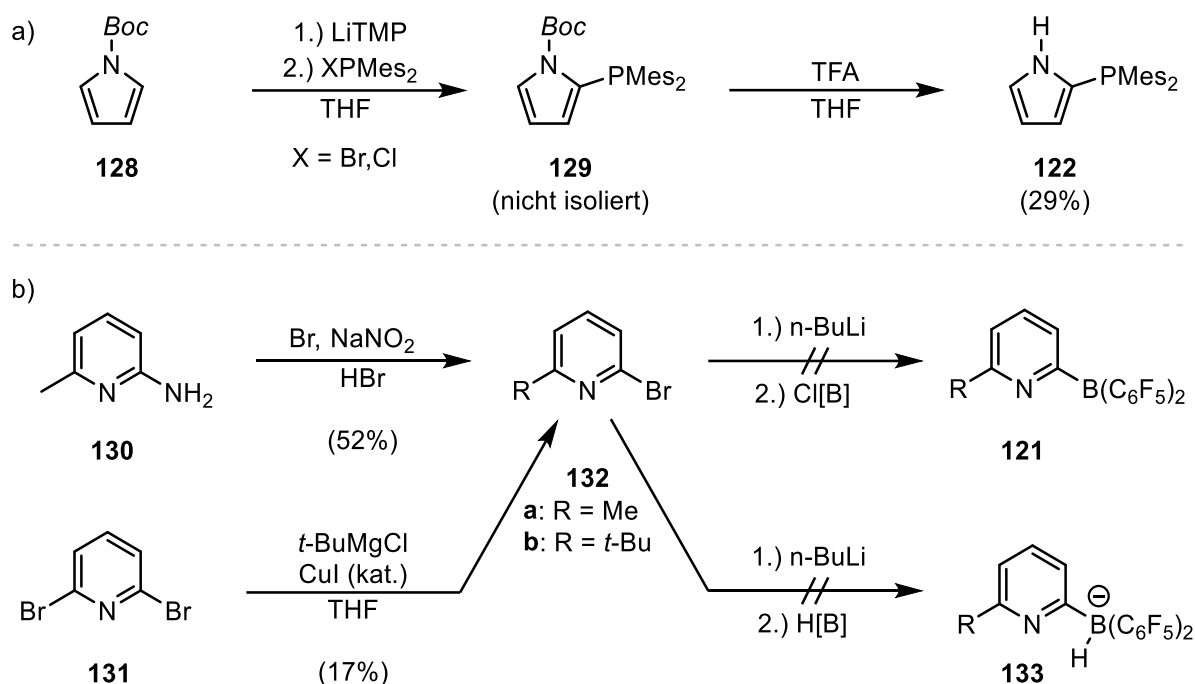
Eine cyclische Dimerisierung durch doppelte N $\cdots$ B-Koordination zeigt sich wie für SA-FLP **100** als die Stärkere. Für **121a** sorgt die geringe sterische Abschirmung durch die Methyl-Gruppen mit $-41,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für eine deutliche exergone freie Enthalpie der Bildung des Dimers **126a**. Somit ergibt sich für dieses System (R = Me) eine kaum überwindbare Gesamtbarriere der Wasserstoffaktivierung von $55,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Auch wenn die *tert*-Butyl-Gruppe in **121b** die Basizität des Pyridin-Stickstoffs erhöht, sorgt deren sterischer Anspruch für eine schwächere Dimerisierung. Durch die freie Enthalpie der Bildung des Dimers **126b** von $-12,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt sich die Barriere der H₂-Aktivierung mit $31,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Bildung des Dimers **127** aus **122** hingegen hat in beiden Fällen nur einen kleinen Einfluss ($\Delta G = -2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) auf die Gesamtbarriere der H₂-Aktivierung.



Schema 27: Freie Enthalpie (ΔG / kcal mol^{-1}) der Dimerisierung der Base **122** bzw. Säuren **121a/b**. DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/def2-SVP SMD: Benzol. [B] = B(C₆F₅)₂.

Ausgehend von *Boc*-Pyrrol **128** erfolgte die Synthese des Phosphins. Nach Deprotonierung mit Li-TMP und Umsetzen des so gebildeten Li-Organyls mit Dimesityl-halophosphin (XPMes₂, X = Cl, Br) konnte das Phosphin **129** erhalten werden. Dieses Rohprodukt konnte dann durch Trifluoressigsäure entschützt werden und das Phosphin **122** mit einer Ausbeute von 29% ausgehend von **128** erhalten werden (Schema 28a).

Die Synthese von 2-Brom-6-methylpyridin **132a** und 2-Brom-6-*tert*-butylpyridin **132b** erfolgte ebenso durch literaturbekannte Synthesen. Das aus 6-Amino-2-Picolin (**130**) zugängliche Brompyridin **132a** konnte in einer Ausbeute von 52% erhalten werden. Die Synthese von *tert*-Butyl-brompyridin **132b** erfolgte durch die literaturbekannte Synthese aus Dibrompyridin (**131**) mit 17% Ausbeute (Schema 28b).



Schema 28: Synthesen zum Aufbau des SA-FLP **120**. a) Synthese des Lewis-Base **122**.

b) Synthese der Konzipierten Lewis-Säuren von **121a/b** bzw. Borate **133a/b**.

Unter verschiedensten Reaktionsbedingungen war keine Synthese der gewünschten Borane (**121**) bzw. Borhydride (**133**) möglich. Die nahezu quantitative Bildung der jeweiligen Li-Organyle konnte hierbei durch Abfangen eines Aliquotes mit einem Überschuss an D₂O per ¹H-NMR nachgewiesen werden. Nach der Umsetzung der Li-Organyle mit ClB(C₆F₅)₂ (**103**) konnte in verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen nur eine unkontrollierte Zersetzung beobachtet werden. Eine Isolation der Reaktionsprodukte durch Kristallisation aus diesen Reaktionslösungen war ebenso nicht möglich.

Durch einen Halogen-Metall-Austausch und anschließender Umsetzung mit Piers' Boran (**12**) konnte die Bildung des Borats **133** ebenso nicht beobachtet werden. Somit konnte kein synthetischer Zugang zum SA-FLP **120** über **123** realisiert werden.

Teil 1: Zusammenfassung

Die Bildung von zwei SA-FLP auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen wurde experimentell und computerchemisch untersucht. Das konzipierte Isochinolon-Aminopyridin SA-FLP **100** zeigte in den computerchemischen Untersuchungen eine Stabilisierung des Begegnungskomplexes. Ebenso zeigte sich eine überwindbare Barriere der Wasserstoffaktivierung ausgehend von den isolierten Produkten. Die Freisetzung von Wasserstoff zeigt sich in den Berechnungen leicht endergon, sollte jedoch unter geeigneten Bedingungen ablaufen können. Eine erweiterte Betrachtung des SA-FLP zeigt jedoch eine starke Dimerisierung der konzipierten Lewis-Säure. Ein Miteinbeziehen dieser in die Betrachtung der H₂-Aktivierung zeigt, dass die Dimerisierung zu einer hohen kinetischen Barriere führt. Eine direkte Synthese beider Komponenten des SA-FLP konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Eine indirekte Synthese des SA-FLP nach H₂-Aktivierung (**104**) über das Borat **110** war ebenso nicht erfolgreich.

Ein weiteres SA-FLP (**120**) wurde konzeptioniert und ebenso experimentell und computerchemisch untersucht. Für diese System konnte in den DFT-Rechnungen eine exergone Bildung eines Begegnungskomplexes (**120a**) aus den isolierten Edukten (**121** und **122a**) gefunden werden. Für dieses Methyl-substituierte System **120a** ist jedoch auch mit einer Inaktivierung durch eine Dimerisierung der Lewis-Säure zu rechnen. Für das *t*-Bu-substituierte System **120b** ist diese Dimerisierung deutlich abgeschwächt und sollte eine Wasserstoffaktivierung zulassen. Die Synthese der Lewis-Base konnte hier auch erfolgreich durchgeführt werden. Eine Synthese der Lewis-Säure gelang jedoch nicht. Die hierbei beobachteten, unkontrollierten Zersetzungsreaktionen erlaubten hierbei auch keine Isolierung eines Borats **133**.

Teil 1: Ausblick

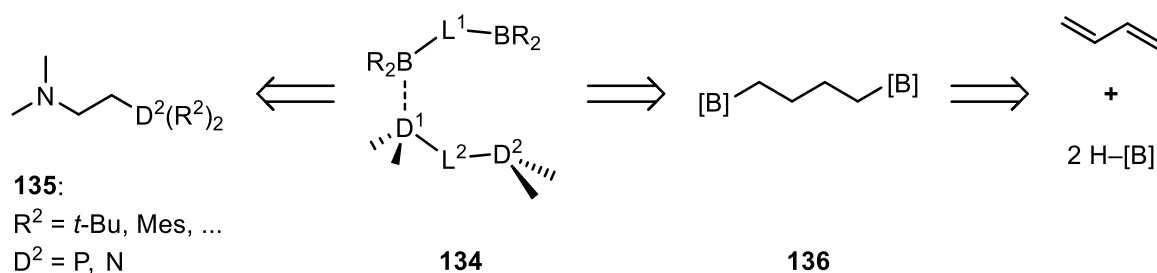
Auch wenn die Synthese und angestrebten experimentelle Untersuchungen der konzeptionierten SA-FLP nicht möglich war, ermöglichen die erhaltenen Ergebnisse wichtige Erkenntnisse für mögliche, nachfolgende Untersuchungen. Die verwendeten Vorläufer (Cl[B] (**103**) und H[B] (**12**)) zeigen durch ihre hohe Elektronenaffinität eine geringe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen. Diese geringe Toleranz elektrophiler Borane zeigt sich auch in den geringen Substrattoleranzen in FLP-katalysierten Reaktionen. Für zukünftige Synthesevorhaben ist diese Tatsache deutlich stärker zu berücksichtigen. Jegliche Lewis-basischen Substrate sollten daher sorgfältig auf mögliche Nebenreaktionen geprüft werden. Auch wenn H-Brücken als Triebkraft der Selbstassoziation Vorteile (flexible, aber gerichtete Bindung) bieten, überwiegt für diese die möglichen Nebenreaktionen innerhalb der Synthese. Zudem ist durch H-Brücken-Akzeptoren als Lewis-Basen stets eine inhärent hohe Wahrscheinlichkeit von Dimerisierung bzw. Inaktivierung gegeben. Hydroborierung von ungesättigten C-C-Bindungen mit Piers' Boran ist eine erprobte Strategie in der C-B-Bindungsknüpfung und Einführung von $B(C_6F_5)_2$ -Gruppen. Neben der hier betrachteten H-Brückenbindung kann auf andere Wechselwirkungen als Triebkraft der Selbstassoziation zurückgegriffen werden. Dispersive Wechselwirkungen könnten wie auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und koordinative Bindungen durch weniger reaktive Gruppen in möglichen Systemen installiert werden.

Ein durch London-Dispersion stabilisiertes SA-FLP würde somit ohne zusätzliche funktionelle Gruppen auskommen. Zwar sind in „klassischen“ intermolekularen FLP disperse Wechselwirkungen für die Stabilisierung des BK verantwortlich, jedoch sind keine Bestrebungen bekannt, diese gezielt durch das Einführen von Dispersionsenergie-Donoren (DED) auszubauen. So können durch gezielte Nutzung von London-Dispersion verschiedene Metallkomplexe stabilisiert werden.^[179] Durch die stetige Entwicklung von Dispersions-Korrekturen wie D4^[180,181] oder Dekompositionsanalysen wie DLPNO-CCSD(T)-LED^[182] können diese Wechselwirkungen zudem genauer untersucht werden.

Ein durch koordinative Wechselwirkung stabilisiertes SA-FLP hingegen muss *per se* funktionelle Gruppen aufweisen. Da sich in den vorangegangenen Untersuchungen die Einführung der $B(C_6F_5)_2$ -Gruppe als besonders kritischer Reaktionsschritt gezeigt hat, sollte diesem hierbei eine besondere Aufmerksamkeit zukommen (Schema 29).

Durch eine doppelte Hydroborierung von Dienen könnten Diborane erhalten werden, welche keine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Während das eine Boran als aktives Zentrum im FLP dient, ermöglicht das andere die koordinative Bindung. Eine komplementäre Di-Base stellt dann

analog ein "aktives" Zentrum für das FLP und einen Donor für die Ausbildung der koordinativen Bindung bereit. Durch diese Verwendung der Di-Basen und Di-Säuren wird zudem die Homo-Dimerisierung ausgeschlossen. Eine solche radikale Simplifizierung auf der Seite des (Di-)Borans **136** müsste jedoch durch eine stärkere Anpassung der Lewis-Base **135** ausgeglichen werden. Die somit benötigten Di-Basen sind als gemischte (hemi labile) Liganden innerhalb der Komplexchemie bekannt und deren Synthese somit gut untersucht.^[183]



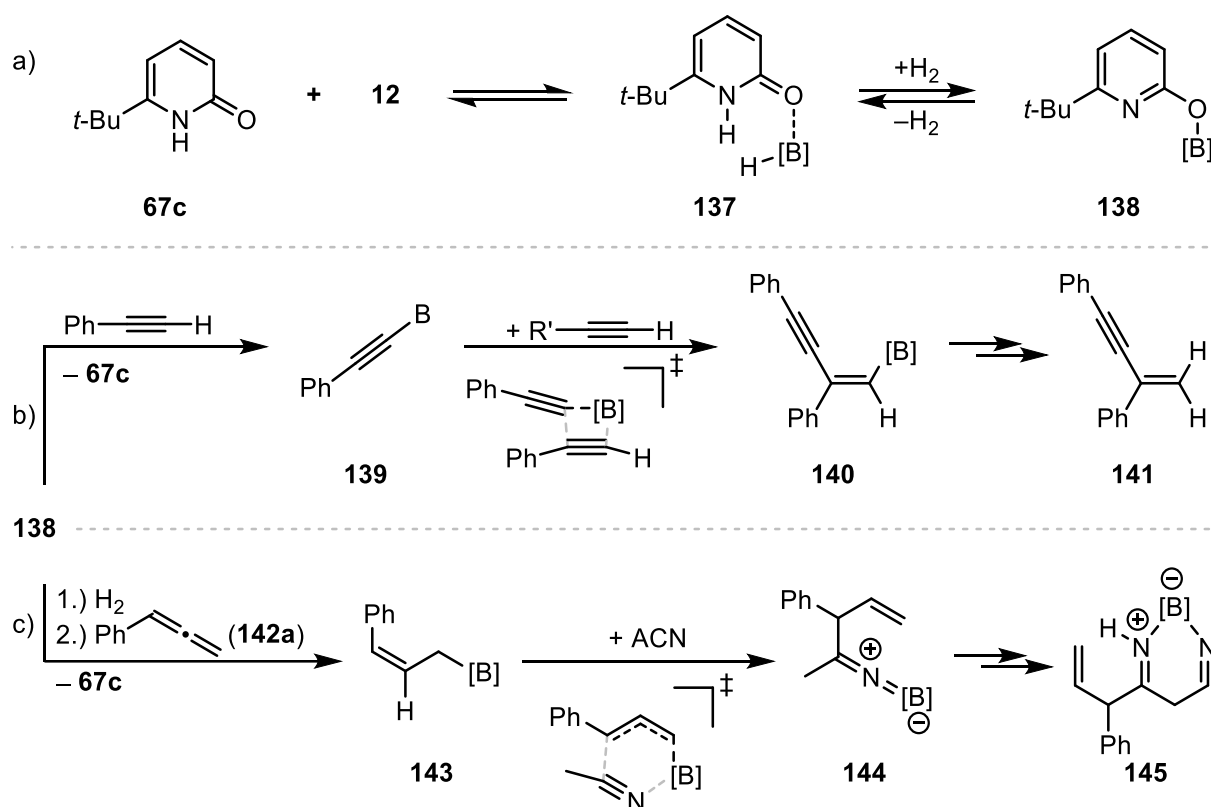
Schema 29: Konzeptioneller Aufbau eines SA-FLP **134** durch eine koordinative Bindung. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Die so konzeptionierten Systeme, auf Basis von dispersiven oder dativen Wechselwirkungen, zeigen mit ihrer erhöhten Flexibilität eine deutliche Zunahme der zu beachtenden Konformere. Mit den automatisierten Konformeren-Analysewerkzeugen wie *crest*^[184] und *CENSO*^[185] wird diese Betrachtung deutlich vereinfacht. Eine weitergehende computerchemische Untersuchung einer großen Anzahl von Konformeren ist durch die stetig wachsende Familie an 3c-Funktionalen (PBEh-3c^[186], r²scan-3c^[187], B97-3c^[188], ω B97X-3c^[189]) mit deutlich verringerten Rechenzeiten im Vergleich zu klassischen DFT-Methoden möglich.

Teil 2: Piers' Boran induzierte Umlagerungen und Carboborierungen

Motivation

Mit der erstmaligen Synthese von Bis(pentafluorphenyl)boran (**12**, $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$; Piers' Boran, $\text{H}[\text{B}]$) beschrieb Piers 1995 auch Hydroborierungsreaktionen dieses Borans.^[190,191] Wie andere Dialkyl- oder Diaryl-Borane liegt Piers' Boran als Dimer im Feststoff vor. In Benzol gelöst liegen ca. 20% als Monomer vor.^[191] Aufgrund des besonders elektronenarmen Bor-Zentrums ist Piers' Boran im Stande bei RT Hydroborierungsreaktionen einzugehen. So fand Piers' Boran aufgrund dieser Kombination aus Reaktivität und elektronischen Eigenschaften Einzug als Reagenz in die FLP-Chemie. Neben ihrem reinen Nutzen innerhalb der Synthese zeigen elektronenarme Alkyl- und Alkenylborane auch bemerkenswerte inhärente Eigenschaften und Reaktivitäten. Neben der durch Hydroborierung dargestellten prototypischen FLPs wie **10** sind Alkenylborane auch durch Carboborierungen zugänglich. So konnte durch das, durch 1,1-Carboborierung dargestellte, Alkenylboran **91** auch in der katalytischen FLP-Hydrierung eingesetzt werden.^[52]



Schema 30: a): Bildung und H_2 -Aktivierung des FLPs **139** aus Pyridon **67c** und Piers' Boran (**12**). b) *gem*-Dimerisierung von terminalen Alkinen. c) Allylierung von Acetonitril. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Durch die Koordination des Pyridons **67c** an Piers' Boran bildet sich der Pyridon-Boran-Komplex **137**. Dieser ist im Stande Wasserstoff freizusetzen und das FLP **138** zu bilden. Dieses kann unter geeigneten Bedingungen auch Wasserstoff aktivieren und **137** zurückbilden (Schema 30a).^[192]

Ein Beispiel der besonderen Reaktivität elektronenarmer Borane aus der Arbeitsgruppe ist die *gem*-Dimerisierung von terminalen Alkinen.^[81] Hierbei reagiert das Boroxypyridin **138** mit terminalen Alkinen in einer C-H-Spaltung, wie sie auch für andere FLPs schon beobachtet wurde. Aus dem gebildeten Pyridon-Komplex kann im Gleichgewicht das Alkynylboran **139** freigesetzt werden. Mit einem weiteren Äquivalent Alkin bildet dieses in Form einer 1,2-Carboborierung das Alkenylboran **140**. Durch eine nachfolgende Protodeborylierung wird der katalytische Zyklus geschlossen, das En-in **141** gebildet und **138** freigesetzt (Schema 30b). Vergleichbare Reaktionen waren bis dahin nur durch Metallkatalysatoren möglich.^[158]

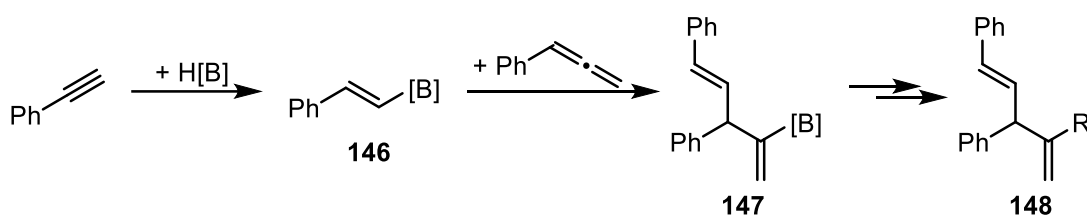
Der aus **138** gebildete Pyridon-Boran-Komplex **137** kann im Gleichgewicht dissoziieren und hierdurch Piers' Boran freisetzen. Das in einer nachfolgenden Hydroborierung eines Allens (**142a**) gebildete Allylboran **143** reagiert dann in Gegenwart von Acetonitril mit ebenjenem in einer Allylierung (Schema 30c).^[193] Beide oben dargestellten Reaktionen stellen als metallfreie Carboborierungen wertvolle, aber und wenig untersuchte Reaktionen dar.

Ziel dieser Arbeit war die Reaktionen der durch Hydroborierung mit Piers' Boran zugänglichen Organoborane und deren zugrundeliegenden Mechanismen durch DFT-Rechnungen und experimentelle Studien zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussion

1,2-Carbaborierung von Aryllallen

Durch die Hydroborierung von Phenylacetylen mit Piers' Boran ist das Alkenylboran **146** zugänglich. Dieses reagiert bei Erwärmen mit Aryllallen (**142**) zu 1,4-ungesättigten Alkenylboranen (**147**). Durch eine anschließende Suzuki-Miyaura-Kupplung mit Arylhalogeniden können so 1,4-Diene (**148**) aufgebaut werden (Schema 31).^[194]



Schema 31: Bildung von 1,4-Dienen aus Alkenylboran **146**. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Der zweite Reaktionsschritt ist hierbei die zentrale C-C-Bindungsknüpfung. Ebenjene Carbaborierungen wurden somit zuerst computerchemisch untersucht.

Innerhalb dieses Teiles wurden alle computerchemischen Untersuchungen mithilfe von *ORCA* (Version 5) durchgeführt.^[172,173] Die Optimierungen erfolgten mit PBEh-3c.^[186] Dieses zeigt wie andere Funktionale der 3c-Familie eine deutliche Verkürzung der Rechenzeiten bei einem vergleichbaren Fehler in den Geometrien wie „klassische“ DFT-Funktionale im GMTKN-30-Benchmark.^[195] Basierend auf PBE nutzt es einen festen, modifizierten polarisierten Valenz doppel- ζ Basissatz. Durch atompaarweise Korrekturen werden Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE) ausgeglichen und auch disperse Wechselwirkungen erfasst. Durch Frequenzrechnungen auf diesem Niveau wurde das Vorliegen stationärer Punkte bestätigt und die thermischen Korrekturen ermittelt. Die elektronischen Energien wurden mittels revDSD-PBEP86-D4 unter Verwendung des def2-QZVPP-Basisatzes ermittelt.^[170,171] Dieses Spin-skalierte und dispersionskorrigierte Doppelhybridfunktional zeigt sich im umfassenden GMTKN-55-Benchmark^[196], unter Verwendung der D4-Dispersionskorrektur^[180,181], als eines der genauesten Funktionale.^[197] Da im Verlauf der stattfindenden Carbaborierungen mit der deutlichen Ausbildung von Partialladungen zu rechnen ist, wurde Solvation durch C-PCM^[198] für Dichlormethan innerhalb der Optimierungen und den Berechnungen der elektronischen Energie berücksichtigt.

Die im letzten Reaktionsschritt stattfindende Suzuki-Miyaura-Kupplung ist nicht an der Bildung des 1,4-Dienes als grundlegendes Strukturmotiv innerhalb des Produktes beteiligt. Somit wurde

dieser Teil der Reaktion nicht näher computerchemisch untersucht. Die unten dargestellte PES (Abbildung 7) zeigt diesen strukturbildenden Teil der Reaktion aus Hydro- und Carboborierung.

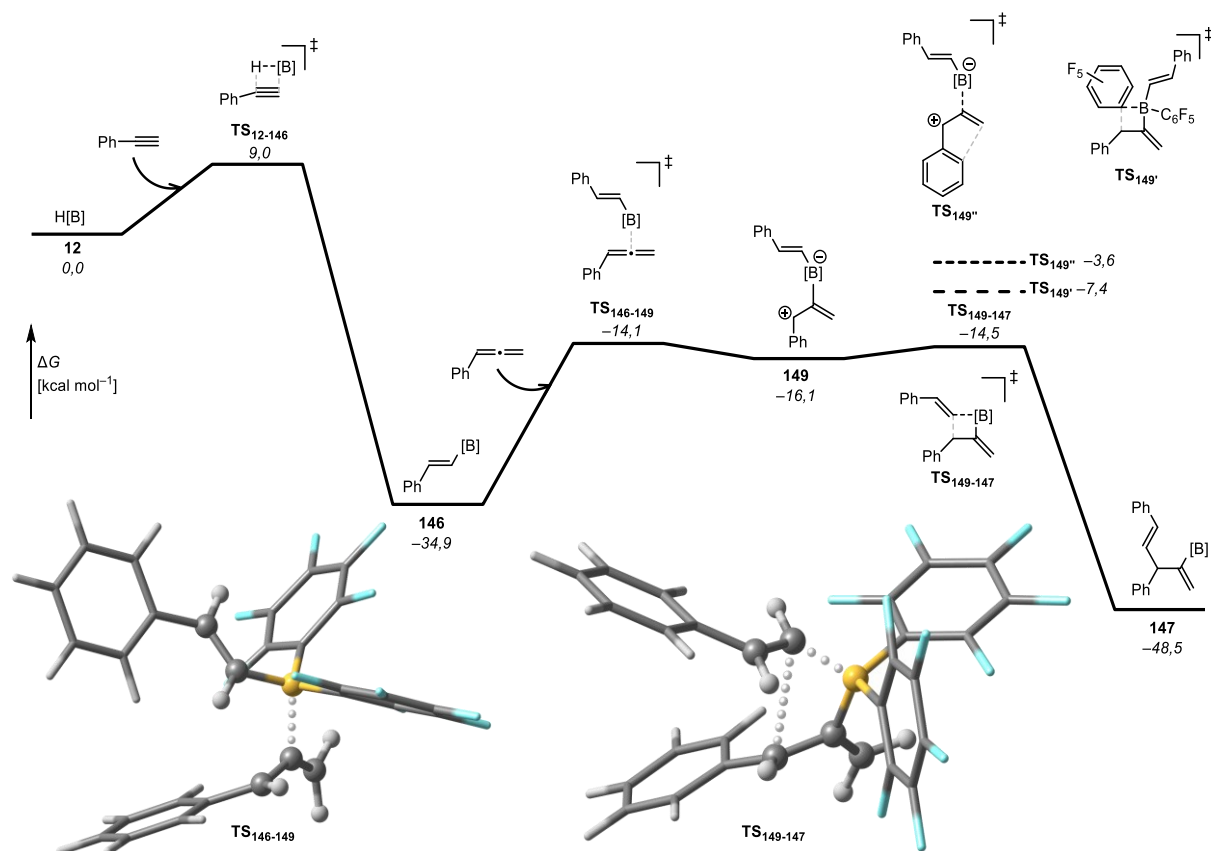
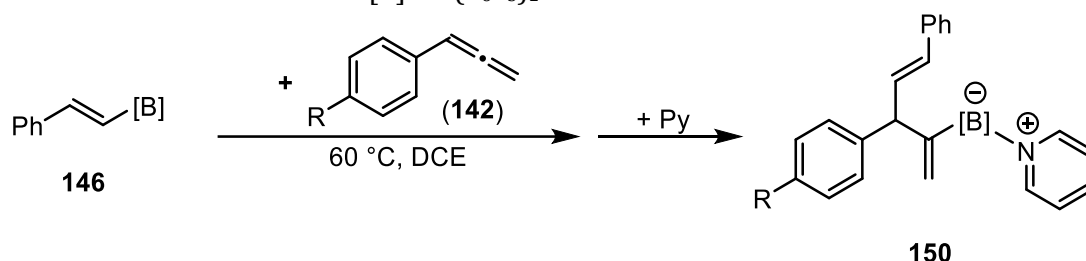


Abbildung 7: Schematische PES für die Bildung von **147**. Nach der Hydroborierung findet die Carboborierung schrittweise über die Bildung eines zwitterionischen Intermediates **149** statt. C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Die im ersten Teilschritt stattfindende Hydroborierung (TS_{12-146}) zeigt sich mit einer geringen Barriere von $9,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Bildung des Alkenylborans **146** zeigt sich mit $-34,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich exergon. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt folgt nun die Koordination des elektronenarmen Alkenylborans **146** an das zentrale C-Atom des Phenylallens mit einer Barriere von $20,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{TS}_{146-149}$). Aus dem gebildeten Zwitterion **149** schließt sich der Übertrag der Vinylgruppe über eine flache Barriere ($\text{TS}_{149-147}$) von $1,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ an. Im Vergleich hierzu ist der analoge Übertrag eines Pentafluorphenyl-Restes ($\text{TS}_{149'}$) mit einer Barriere von $8,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ vom Borat **149** ausgehend deutlich ungünstiger. Zudem würde diese Reaktion den Transfer des organischen Restes als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aufweisen. Dem Zwitterion **149** verwandte Systeme zeigen zudem die Bildung eines Indens durch einen Angriff des aromatischen π -Systems an die terminale Doppelbindung^[199]. Ein analoger TS ($\text{TS}_{149''}$) zeigt sich jedoch auch mit einer deutlich höheren Barriere von insgesamt $31,3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Durch die Ausbildung des Zwitterions **149** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Mechanismus sollte eine große Sensitivitätskonstante (ρ) in einer Hammett-Analyse zu beobachten sein. Die in **149** auftretende positive Partialladung in benzylicher Position sollte über den aromatischen Rest des Allens stabilisiert werden. Daher wurden für die kinetischen Untersuchungen verschiedene *para*-substituierte Allene (**142a-d**) in der Reaktion untersucht. Um Reaktionsgeschwindigkeiten in einem gut beobachtbaren Zeitrahmen zu erreichen, wurden die nachfolgenden kinetischen Untersuchungen in 1,2-Dichlorethan (DCE) bei 60°C durchgeführt. Zu äquidistanten Zeitpunkten wurde dabei ein Aliquot aus der Reaktionsmischung entnommen und mit Pyridin das luftstabile Addukt **150** gebildet. Ein definierter Teil dieser Lösung wurde in ein separates Vial überführt und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom komplett entfernt. Nach der Zugabe von *p*-Xylol als internem Standard und Aufnehmen des Rückstandes in CDCl₃ konnte die Menge an gebildetem Produkt durch die nachfolgend aufgenommenen ¹H-NMR Spektren bestimmt werden. Für jeden Substituent wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt und so die Geschwindigkeitskonstanten ($\bar{k}$) ermittelt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammenfassung der kinetischen Untersuchungen und Hammett-Parameter der untersuchten Substituenten.^[200] [B] = B(C₆F₅)₂.



Allen	R =	k / min ⁻¹	k / min ⁻¹	k / min ⁻¹	$\bar{k}$ / min ⁻¹	σ	σ^+
142a	H	0,0287	0,0269	0,0274	0,0277	0	0
142b	F	0,0364	0,0429	0,0391	0,0394	0,06	-0,07
142c	Cl	0,0094	0,0085	0,0092	0,0090	0,23	0,11
142d	Me	0,1524	0,1664	0,0183	0,1673	-0,17	-0,31

Die somit erhaltenen Hammett-Analysen sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Auswertung erfolgte für die „klassischen“ Hammett-Parameter (σ) sowie für die Hammett-Parameter konzipiert für mesomere Stabilisierung (σ^+). In beiden Auftragungen zeigt sich eine deutlich negative Sensitivitätskonstante ρ von ca. -3,0. Dies bestätigt die durch die Rechnungen prognostizierte Ausbildung einer positiven Ladung innerhalb des Allen-Fragments in **TS₁₄₆₋₁₄₉**. Die Betrachtung der klassischen Hammett-Analyse (σ) zeigt jedoch eine deutliche Abweichung vom erwarteten linearen Zusammenhang ($R^2 = 0,923$): Der Hammett-Parameter für Fluor ist mit $\sigma_{p-F} = 0,06$ positiv. Somit ist für dieses Derivat eine langsamere Reaktion als für das Stammsystem (R = H) zu

erwarten. Die hierfür ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen jedoch einen umgekehrten Trend. Die zur Ermittlung der Parameter zugrundeliegende Reaktion, die Hydrolyse von Benzoessäure-Derivaten, zeigt jedoch weniger den Einfluss mesomerer Effekte und vielmehr der Einfluss induktiver Effekte.

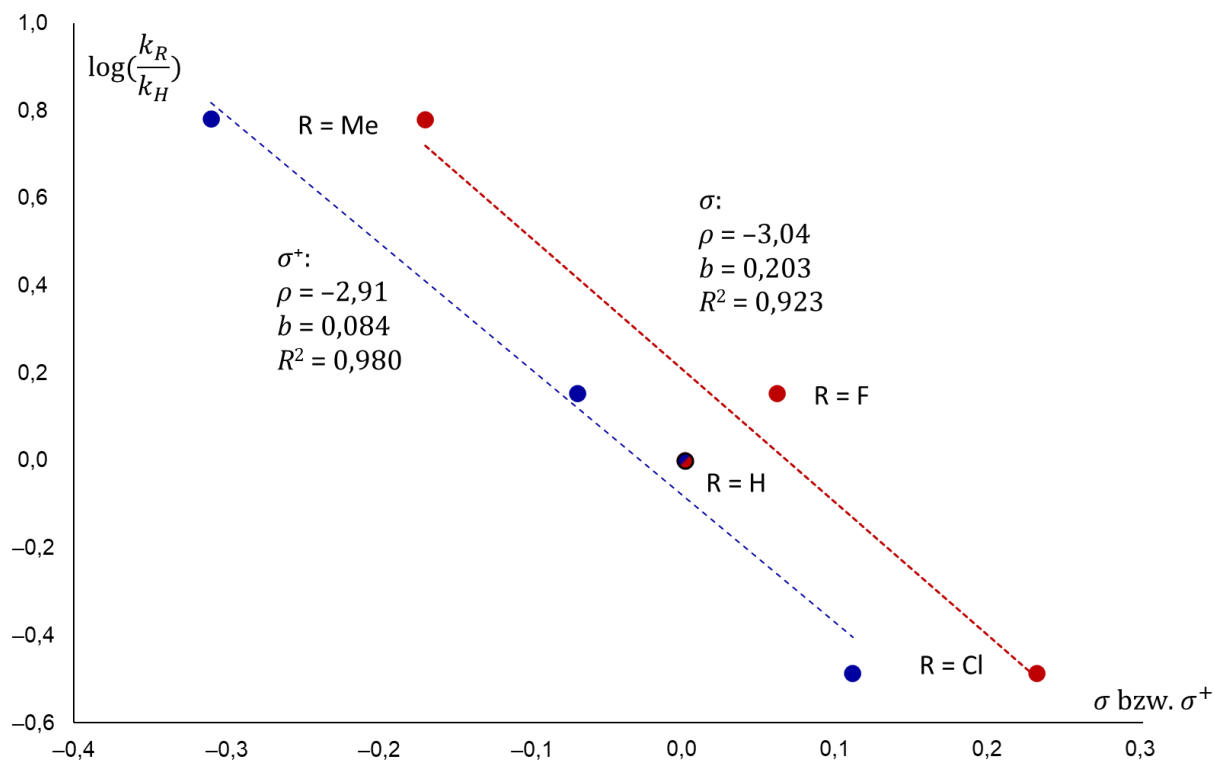
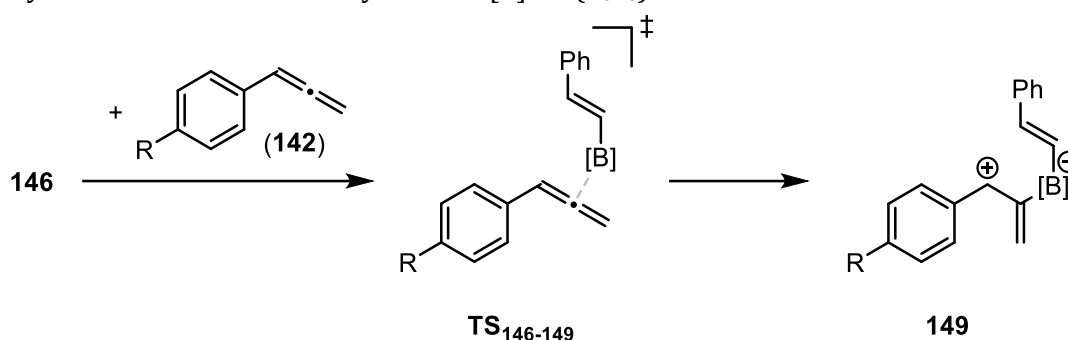


Abbildung 8: Hammett-Analyse der Carboborierungen der substituierten Phenylallene durch Alkenylboran **146**.

Eine bessere Beschreibung von mesomerer Stabilisierung auf den Übergangszustand bieten die σ^+ Parameter: In beiden Betrachtungen zeigt sich durch negative Steigung, dass eine positive Ladung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgebildet wird. Jedoch zeigt sich in der Hammett-Analyse der σ^+ -Parameter eine bessere Regression ($R^2 = 0,980$). Die beobachtete Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten ($k = \text{Me} > \text{F} > \text{H} > \text{Cl}$) ist zudem in Einklang mit den Rechnungen. Die berechneten Barrieren für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zeigen über die betrachteten Derivate hinweg denselben Trend ($\Delta G = \text{Me} < \text{F} < \text{H} < \text{Cl}$). Dies gilt ebenfalls für die relative Stabilität der gebildeten zwitterionischen Intermediate (Tabelle 4).

Tabelle 4: Berechnete Barrieren und Energien für die Bildung des Zwitterions **149** aus Alkenylboran **146** und den Phenylallenen. [B] = B(C₆F₅)₂.

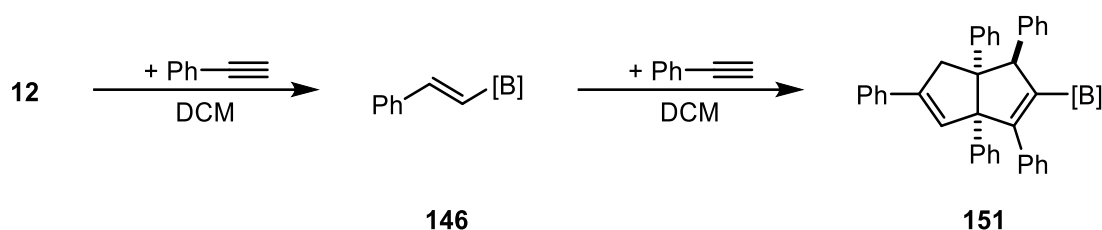


R =	142d Me	142b F	142a H	142c Cl
$\Delta G^\ddagger(\text{TS}_{146-149})$ / kcal mol ⁻¹	19,8	20,4	20,8	21,6
$\Delta_r G(\mathbf{149})$ / kcal mol ⁻¹	17,0	18,4	18,9	19,8

C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c.

Diese Transformation ist jedoch nicht nur auf die hier diskutierten *para*-substituierten Allene beschränkt. Die beschriebene Sequenz aus Hydroborierung, Carboborierung und Kupplung konnte für verschiedene Phenylacetylene, Allene und Aryliodide gezeigt werden. Hierbei konnten die 1,4-Diene in Ausbeuten von 36% bis 74% erreicht werden. Dies zeigt, dass die zugrundeliegende 1,2-Carboborierung nicht nur konzeptionell interessant ist, sondern als C-C-Bindungsknüpfung auch einen synthetischen Nutzen zeigt.

Das oben beschriebene Alkenylboran **146** ist auch imstande mit anderen ungesättigten Systemen Carboborierungsreaktionen einzugehen. Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen Phenylacetylen mit Piers' Boran konnte nicht nur das zu erwartende Hydroborierungsprodukt beobachtet werden. Zudem zeigte sich auch ein Nebenprodukt, welches sich bei der Verwendung eines Überschusses an Phenylacetylen als Hauptprodukt bildet. Dieses Produkt konnte per NMR und SC-XRD als das Tetrahydropentalenderivat **151** identifiziert werden (Schema 32).



Schema 32: Bildung des Tetrahydropentalen **151** aus Phenylacetylen und dem durch Hydroborierung gebildeten Alkenylboran **146**. [B] = B(C₆F₅)₂

Als beachtlich zeigt sich die Tatsache, dass sich im Reaktionsverlauf bei RT insgesamt fünf neue C-C-Bindungen bilden. Den vorliegenden Mechanismus zu verstehen war das Ziel der im Folgenden diskutierten computerchemischen Untersuchungen.

Carbaborierungssequenz

Als erster Schritt der Reaktionssequenz ist die bereits oben beschriebene Hydroborierung zu sehen. Experimentell kann die Bildung von **151** auch bei Zugabe von Phenylacetylen zu zuvor getrennt dargestelltem Alkenylboran **146** beobachtet werden. Ausgehend von **146** sind noch weitere Bindungsknüpfungen von Nöten: Drei für die Inkorporation von drei weiteren Äquivalenten Phenylacetylen sowie zwei weitere für den Aufbau des bityklischen Systems. Ausgehend von **146** sind vier Carboborierungsreaktionen als mögliche C-C Bindungsknüpfungen denkbar.

Eine 1,1-Carbaborierung mit Übertrag eines C₆F₅-Ringes, wie in Abbildung 9a dargestellt, wurde jedoch nicht betrachtet: Das entstehende Dialkenylboran **152** ist deutlich elektronenreicher als solche mit einer Bis(pentafluorphenyl)-substitution. Für ein solches, elektronenreicheres Boran sind nachfolgende Carbaborierung auch mit einer deutlich höheren Barriere zu erwarten. Zudem wird im Produkt ein intakter B(C₆F₅)₂-Substituent beobachtet. Der hierfür benötigte Rückübertrag des Pentafluorphenyl-Restes ist als unwahrscheinlich zu erachten. Bei einem solchen Rückübertrag müsste die zuvor gebildete C-C-Bindung gebrochen und eine weniger stabile B-C

Bindung gebildet werden. Aufgrund dieser kinetischen und thermodynamischen Überlegungen wurden im Folgenden alle Reaktionen, die einen Verlust der Bis(pentafluorphenyl)-Substitution darstellen, nicht betrachtet.

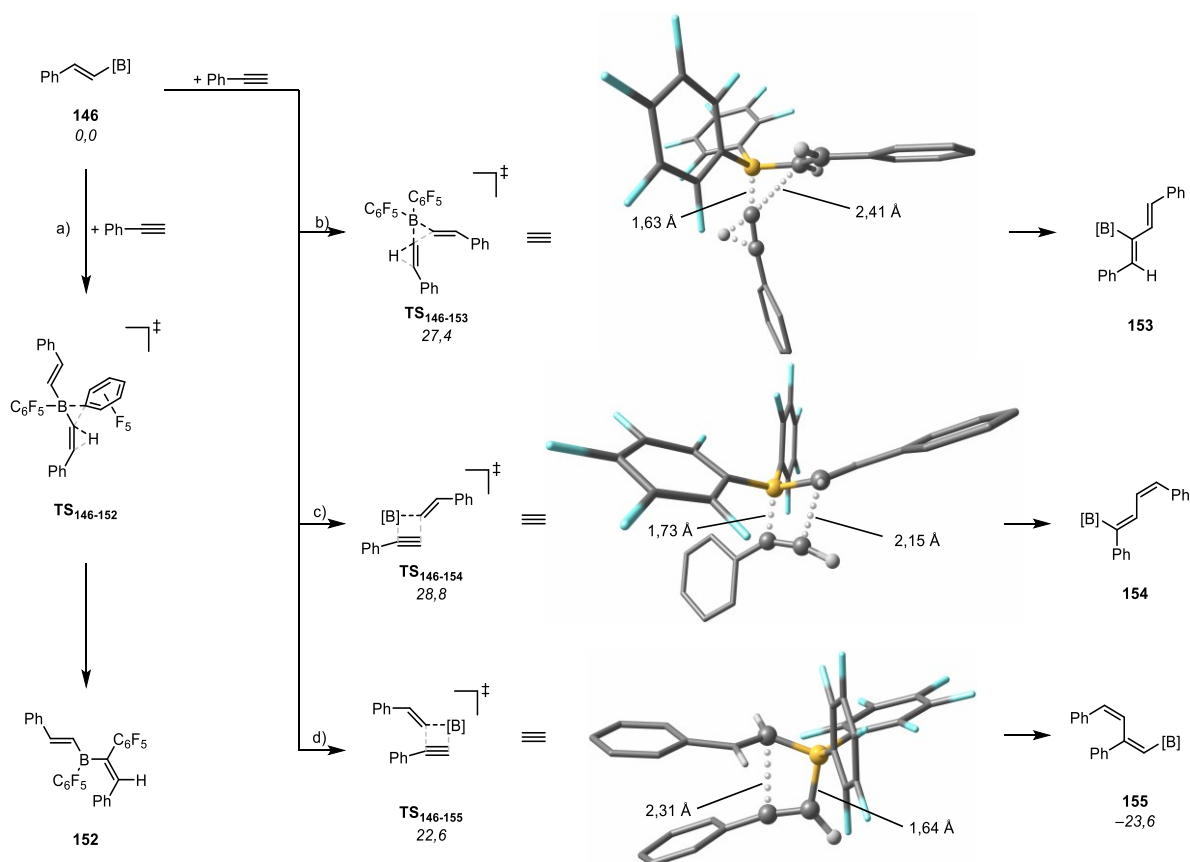


Abbildung 9: Mögliche Carboborierungen ausgehend von **146** und optimierte Strukturen der Übergangszustände: a/b) 1,1-Carboborierungen. b/c) 1,2-Carboborierungen. [B] = $\text{B(C}_6\text{F}_5)_2$. C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. Kursiv: ΔG [kcal mol⁻¹]

Bei einer 1,1-Carboborierung, wie in Abbildung 9b gezeigt, bliebe dieser $\text{B(C}_6\text{F}_5)_2$ -Rest erhalten. Der hierfür gefundene Übergangszustand (**TS₁₄₆₋₁₅₃**) zeigt sich strukturell ähnlich wie der der 1,1-Carboborierung von Phenylacetylen durch BCF (Schema 20c).^[147] Das entstehende Alkenylboran **153** könnte somit weitere Carboborierungen eingehen, jedoch ist durch die berechnete Barriere von 27,4 kcal mol⁻¹ unter den vorherrschenden Bedingungen eine solche Reaktion eher als unwahrscheinlich anzusehen. Für eine 1,2-Carboborierung ergeben sich insgesamt zwei weitere Reaktionspfade. Die in Abbildung 9c gezeigte 1,2-Carboborierung (**TS₁₄₆₋₁₅₄**) zeigt mit 28,8 kcal mol⁻¹, ebenso wie die 1,1-Carboborierung, eine hohe Barriere. Günstiger zeigt sich die in Abbildung 9d gezeigte 1,2-Carboborierung (**TS₁₄₆₋₁₅₅**) mit 22,6 kcal mol⁻¹. Diese kann unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen in ausreichender Geschwindigkeit überschritten werden. Die betrachteten Übergangszustände der Carboborierungen zeigen sich vergleichbar in ihren C-C- und C-B-Bindungslängen. In **TS₁₄₆₋₁₅₄** ist die C-B-Bindung (1,73 Å) am

wenigsten stark ausgebildet. Weiter fortgeschritten ist sie in den Übergangszuständen **TS**₁₄₆₋₁₅₅ (1,64 Å) und **TS**₁₄₆₋₁₅₃ (1,63 Å). In diesen Übergangszuständen kann die im angegriffenen Phenylacetylen ausgebildete positive Partialladung über das aromatische π -System stabilisiert werden. In **TS**₁₄₆₋₁₅₄ steht dieses jedoch nahezu senkrecht ($\theta(\text{C-C-C}) = 8,1^\circ$) zum angegriffenen π -System des Acetylens. Auch in den C-C-Bindungslängen zeigen sich **TS**₁₄₆₋₁₅₅ (2,31 Å) und **TS**₁₄₆₋₁₅₃ (2,41 Å) vergleichbar. Durch den ausgebildeten Dreiring in **TS**₁₄₆₋₁₅₃ kommt es hierbei zu einer größeren Spannung (schlechterer Überlapp der beteiligten Grenzorbitale) im Übergangszustand.

Somit ist eine Bildung von Dien **155** als am wahrscheinlichsten anzunehmen. Die Bildung verläuft hierbei mit einer freien Reaktionsenthalpie von $-23,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die beiden Konformere *s-cis*-**155** und *s-trans*-**155** (Abbildung A-28) sind nahezu isoenergetisch ($\Delta G = 0,03 \text{ kcal mol}^{-1}$). Hierbei wird die Verzerrung in *s-cis*-**155** durch eine π -Stapelung (π -stacking) zwischen einem Phenyl-Rest und einem (C₆F₅)-Rest ($d_{\text{Ar}\cdots\text{Ar}} = 3,91 \text{ Å}$) der B(C₆F₅)₂-Gruppe ausgeglichen. Die nachfolgenden Enthalpien beziehen sich auf das leicht stabilere *s-cis*-**155**. Ausgehend von diesem wurden daraufhin weitere Reaktionen betrachtet (Abbildung 10). Neben den oben betrachteten Carboborierungen wurden auch für Diene typische Reaktionen betrachtet.

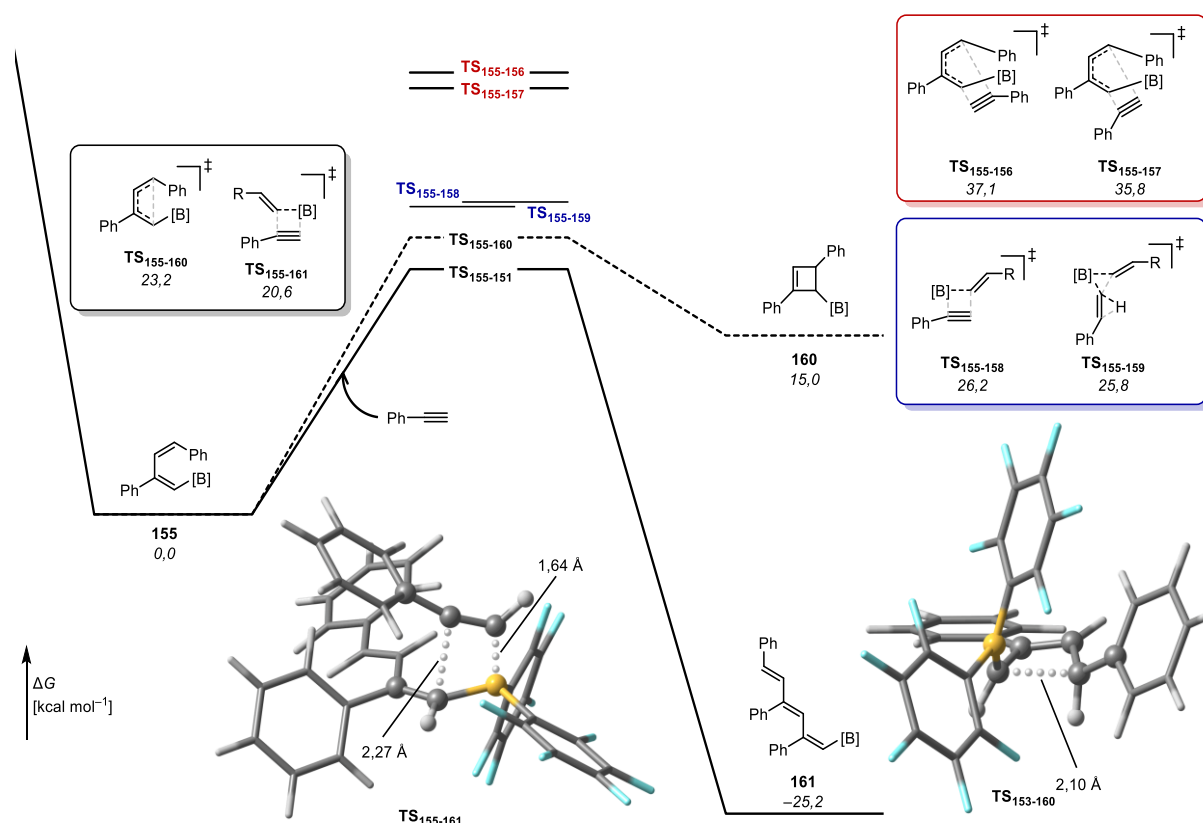
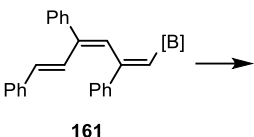
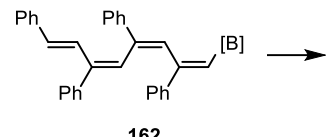


Abbildung 10: Schematische PES für die betrachteten Reaktivitäten ausgehend von **155**. Die optimierten Strukturen der Übergangszustände **TS**₁₅₅₋₁₆₀ und **TS**₁₅₅₋₁₆₁. C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

So sind zudem u.a. auch ein electrocyclic 4 π -Ringschluss sowie Diels-Alder-Reaktionen möglich. Die denkbaren Diels-Alder-Reaktionen (**TS**₁₅₅₋₁₅₆/**TS**₁₅₅₋₁₅₇) zeigten sich mit 37,1 kcal mol⁻¹ und 35,1 kcal mol⁻¹ als die höchsten berechneten Barrieren für diesen Elementarschritt. Daher wurden diese für die nachfolgenden Betrachtungen, ähnlich wie oben der C₆F₅-Übertrag, für die nachfolgenden Reaktionsschritte nicht mehr in Betracht gezogen.

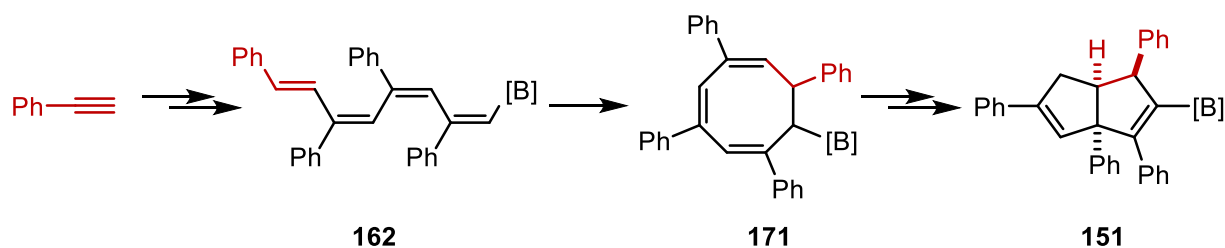
Für die betrachteten Carboborierungen zeigt sich dieselbe relative Lage der Übergangszustände zueinander wie oben. Die 1,2-Carboborierung zur 1,3-Substitution (**TS**₁₅₅₋₁₆₁) zeigt sich auch hier wieder als geringste aller betrachteten Barrieren mit 20,6 kcal mol⁻¹. Alle Übergangszustände dieser Carboborierungen zeigen sich im Vergleich zu den analogen Übergangszuständen im ersten Elementarschritt kaum verändert in ihrer Gestalt. Durch das in **155** vorliegende, konjugierte System zeigen sich die C-B- und C-C-Bindungen im Übergangszustand der 1,1-Carboborierung (**TS**₁₅₅₋₁₅₉, 2,42 Å bzw. 1,61 Å) und der 1,2-Carboborierung (**TS**₁₅₅₋₁₆₁, 2,27 Å bzw. 1,64 Å) aufgrund der besseren Delokalisierung der Partialladungen leicht verkürzt. Für die 1,2-Carboborierung in **TS**₁₅₅₋₁₅₈ kann hingegen eine Verlängerung (2,22 Å bzw. 1,75 Å) dieser Bindungen im Übergangszustand beobachtet werden. Die relative Lage dieser drei Carboborierungen ist jedoch identisch mit der im vorangegangenen Reaktionsschritt (Abbildung 9). Ein konrotatorischer 4 π -electrocyclic Ringschluss (**TS**₁₅₅₋₁₆₀) zeigt sich den Berechnungen zufolge mit einer Barriere von 23,2 kcal mol⁻¹. Aufgrund der sehr ähnlichen Energien der Übergangszustände des electrocyclic Ringschlusses (**TS**₁₅₅₋₁₆₀) und der 1,2-Carboborierung (**TS**₁₅₅₋₁₆₁) kann die Electrocyclisierung nicht generell als möglicher, produktiver Pfad ausgeschlossen werden. Jedoch ist die Bildung des Vierringsystems in **160** mit einer freien Reaktionsenthalpie von 15,0 kcal mol⁻¹ in Bezug auf **155** deutlich endergon. Die Bildung des Triens **161** durch eine 1,2-Carboborierung hingegen ist mit -25,2 kcal mol⁻¹ deutlich exergon. Durch die sich so ergebende Barriere der Rückreaktion (**161**→**155**) von 45,7 kcal mol⁻¹ ist diese, unter den Reaktionsbedingungen, als irreversibel anzusehen. Um einen produktiven Schritt innerhalb des Mechanismus darzustellen, müsste eine Reaktion über das Vierring-Intermediat **160** wesentlich schneller ablaufen. Auch wenn man von einer Überschätzung der Barriere der Electrocyclisierung ausgeht, darf eine sich anschließende Barriere nicht höher sein als die der 1,2-Carboborierung. Aufgrund des energetisch ungünstigen Intermediates **160** dürfte diese somit nicht größer als 5,8 kcal mol⁻¹ sein ($G^\ddagger(\text{TS}_{155-161}) - G(\text{160})$). Diese wäre somit kleiner als die der initialen Hydroborierung und kann als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Daher wurden die nachfolgenden Untersuchungen ausgehend von Trien **161** fortgeführt. Das energetisch günstigste Konformer ist *s-cis-s-cis*-**161** (Abbildung A-28). Für dieses sind nun, neben den Carboborierungen und dem 4 π -electrocyclic Ringschluss, auch ein 6- π -electrocyclic Ringschluss möglich. Die hierfür errechneten Barrieren finden sich in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Freie Aktivierungsenergien der betrachteten Reaktionen ausgehend von Trien **161** und Tetraen **162**.

					
Produkt		$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$	Produkt		$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$
1,2-Carbaborierung	162	19,7	168		21,4
1,2-Carbaborierung	163	25,5	169		26,6
1,1-Carbaborierung	164	25,8	170		26,4
4- π Elektrocyclisierung	165	32,6	—		—
4- π Elektrocyclisierung	166	27,0	—		—
6- π Elektrocyclisierung	167	27,7	—		—
8- π Elektrocyclisierung	—	—	171		20,8

C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c

Für das Trien **161** zeigt sich für diesen Elementarschritt erneut die 1,2-Carbaborierung im 1,3-Abstand ($\text{TS}_{161-162}$) als wahrscheinlichste der betrachteten Reaktionen. Für das so gebildete Tetraen **162** zeigt sich erneut nicht die *all-s-trans*-Form als stabilstes Konformer. Die nachfolgenden Barrieren beziehen sich auf das am niedrigsten liegende Konformer *s-trans-s-cis-trans*-**162d** (Abbildung A-29). Für das Tetraen **162** zeigt sich nun erstmals eine Änderung in der Reaktivität. Tabelle 5 fasst die Barrieren aller von **162** ausgehenden Übergangszustände zusammen. Die Barriere einer 8 π -Elektrocyclisierung ($\text{TS}_{162-171}$, 20,8 kcal mol⁻¹) liegt niedriger als die der 1,2-Carbaborierung ($\text{TS}_{162-168}$, 21,4 kcal mol⁻¹). Die Bildung des Cyclooctatriens **171** ist im Einklang mit experimentellen Beobachtungen: Durch Deuterierungsexperimente konnte gezeigt werden, dass sich das initial in der Hydroborierung verbrauchte Phenylacetylen im Produkt in α -Position zum C-Atom befindet, welches die B(C₆F₅)₂-Gruppe trägt (Schema 33).



Schema 33: Deuterierungsexperimente zeigen das erste verbrauchte Äquivalent Phenylacetylen (hier in Rot dargestellt) in α -Position zur B(C₆F₅)₂-Gruppe: Im Einklang hiermit steht die Sequenz konsekutiver Carbaborierungen mit anschließender 8 π -Elektrocyclisierung. [B] = B(C₆F₅)₂.

Die Bildung des Cyclooctatriens **171** ist mit $+4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur leicht endotherm. In einer nachfolgenden, für **171** durchgeführte Konformeren-Analyse konnte der B-verbrückte, zwitterionische Bicyclus **172** gefunden werden. Durch die räumliche Nähe kann die gegenüberliegende Doppelbindung am elektronenarmen Bor-Zentrum angreifen. Für diese Bindungsbildung konnte der Übergangszustand $\text{TS}_{171-172}$ gefunden werden. Ausgehend von **171** zeigt sich somit eine Barriere von $12,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Bildung von **172** ist in Bezug auf **171** ($-11,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) wie auch von **162** ($-7,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) exergon. Das gebildete Allyl-Kation wird hierbei durch zwei Phenylreste weiter delokalisiert und somit stabilisiert. Die somit bis hierhin erhaltene PES ist in Abbildung 11 gezeigt.

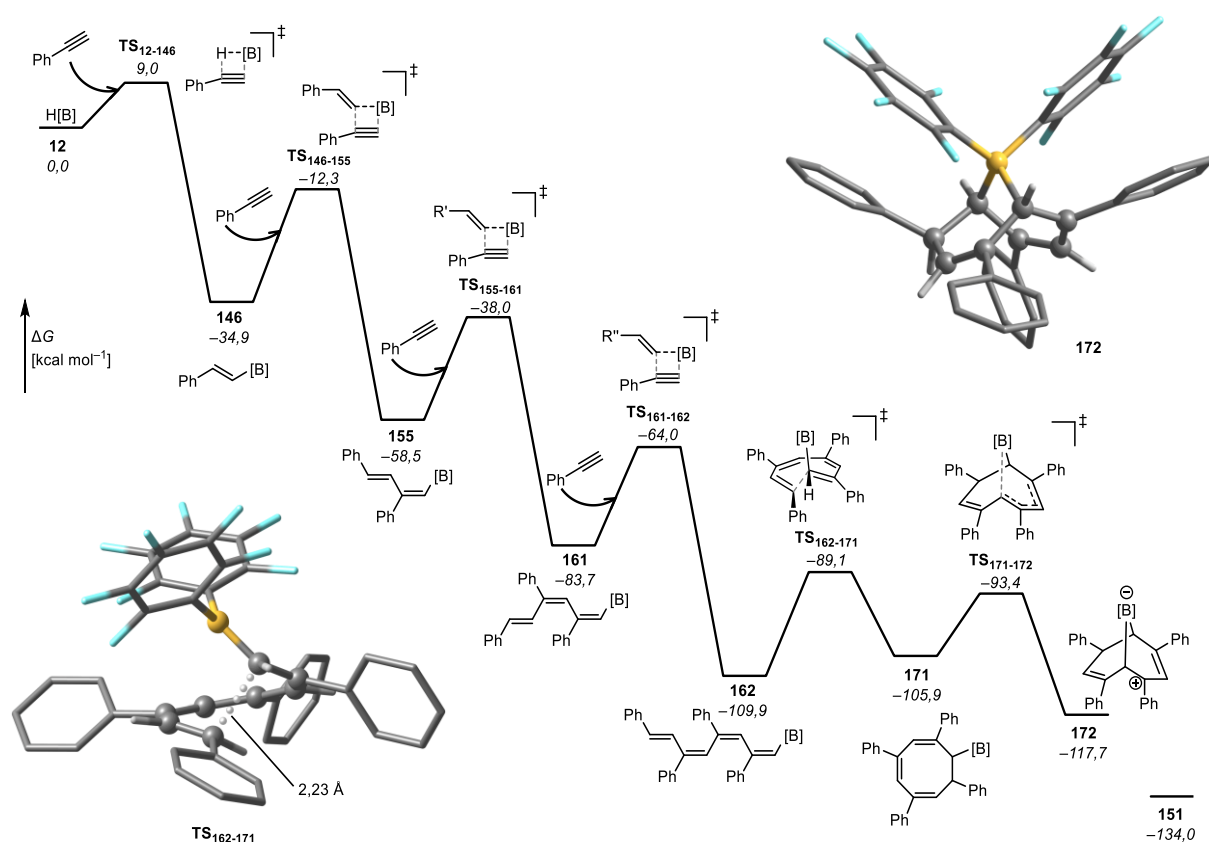


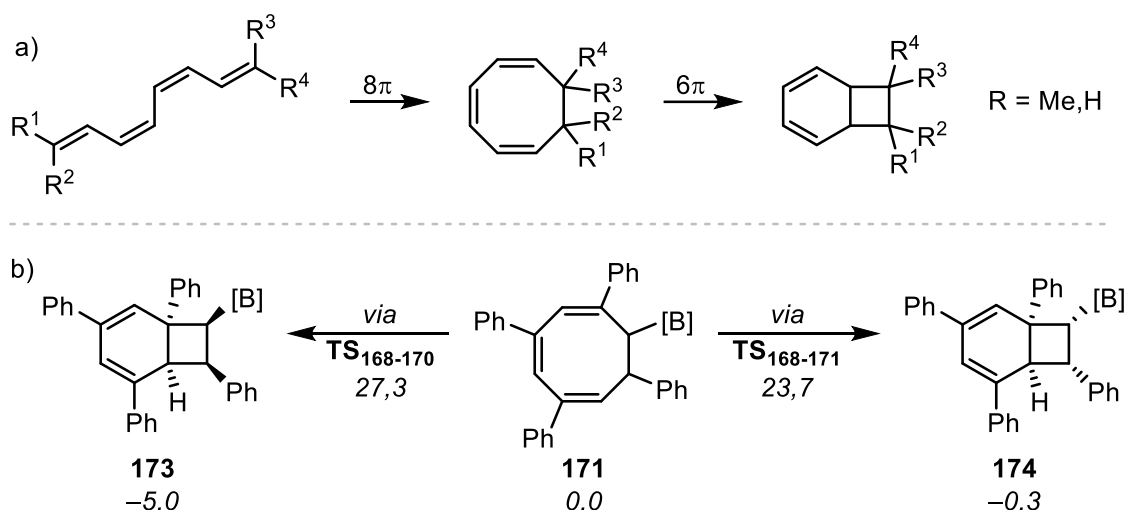
Abbildung 11: Schematische PES für die Sequenz aus konsekutiven Carboborierungen, 8π -Elektrocyclisierung und nachfolgender Bildung des Bicyclus **172**. Oben rechts: Geometrie von **172**. Unten links: Geometrie von $\text{TS}_{162-171}$.

C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Auffallend ist, dass die ersten vier Reaktionsschritte deutlich exergon verlaufen. Dies ist nicht mehr für die beiden Nachfolgenden zutreffend. Somit wurde für die nachfolgenden Untersuchungen neben **162** auch **171** und **172** als mögliche Ausgangsverbindungen betrachtet.

Cyclooctatriene analog zu **171** wurden bereits umfangreich hinsichtlich einer 6π -Elektrocyclisierung computerchemisch untersucht (Schema 34a).^[201] Für unterschiedliche Methyl-

substituierte Tetraene konnten vergleichbare Barrieren von 13 bis 24 kcal mol⁻¹ für die 8- π Elektrocyclisierung gefunden werden. Dabei zeigte sich für höher substituierte Tetraene, dass diese auch bereitwillig eine nachfolgende 6- π -Elektrocyclisierung eingehen. Die Autoren führten diese Beobachtungen auf die Destabilisierung der Cyclooctatrien-Intermediate durch eine zunehmende sterische Abstoßung zurück. Für das vorliegende System zeigt sich jedoch eine deutlich höhere Barriere der 6- π -Elektrocyclisierung von 27,3 kcal mol⁻¹ (**TS**₁₇₁₋₁₇₃) bzw. 23,7 kcal mol⁻¹ (**TS**₁₇₁₋₁₇₄) ausgehend von **171** (Schema 34b).



Schema 34: a) 8- π -6- π -Elektrocyclisierungskaskade für Methyl-substituierte Tetraene.

b) 6- π -Elektrocyclisierungen in **171**. Kursiv: ΔG [kcal mol⁻¹]. [B] = B(C₆F₅)₂.

Aufgrund der niedrigen Barriere zur Bildung von **172** ist dessen Bildung bei der Betrachtung von Barrieren miteinzubeziehen. Daher sind die im Folgenden betrachteten Barrieren, sofern nicht explizit anders dargestellt, auf **172** bezogen.

Zwitterionenbildung und Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung

Durch einen intramolekularen H-Shift ist die Bildung von Zwitterionen denkbar. Durch einen Shift des in α -Position befindlichen Protons auf das übrige π -System in **171** sind insgesamt neun Zwitterionen denkbar (Schema 35). Hierbei zeigten sich vier der so gebildeten Zwitterionen energetisch günstiger als das **171**, jedoch keines stabiler als das aus der π -B-Koordination resultierende, intramolekulare Zwitterion **172**. Sechs der neun denkbaren Zwitterionen (**175**) zeigten in der Geometrieoptimierung die Bildung eines Dreiringes durch Rekombination der zuvor gebildeten Formalladungen. Bei der analogen Untersuchung der Zwitterionen (**176**), welche aus den bizyklischen Systemen **173** bzw. **174** gebildet werden können, zeigte sich ebenso eine solche Rekombination. Somit konnten insgesamt 14 dieser Dreiring-Systeme gefunden werden.

Umlagerung über einen schrittweisen Mechanismus mit einer bedeutsam niedrigeren Barriere ablaufen. Durch die Koordination des elektronenarmen Bor-Zentrums an die Doppelbindung kann diese polarisiert und somit aktiviert werden (siehe Seite **Fehler! Textmarke nicht definiert.**).

Um eine solche Aktivierung intramolekular zu realisieren, ist jedoch eine geeignete Substitution des Stammsystems notwendig. Nur das am Cyclopropanring substituierte **179** erlaubt die Ausbildung eines Fünfring-Intermediates **180**. Dieses kann über eine Barriere von 20,6 kcal mol⁻¹ (**TS**_{179a-180a}) gebildet werden. Dieses Intermediat (**180**) zeigt sich zwar endergon in seiner Bildung (+11,9 kcal mol⁻¹), jedoch kann über eine nachfolgende, niedriger liegende Barriere von 19,2 kcal mol⁻¹ (**TS**_{180a-181a}) das Cyclopentenderivat **181a** gebildet werden.

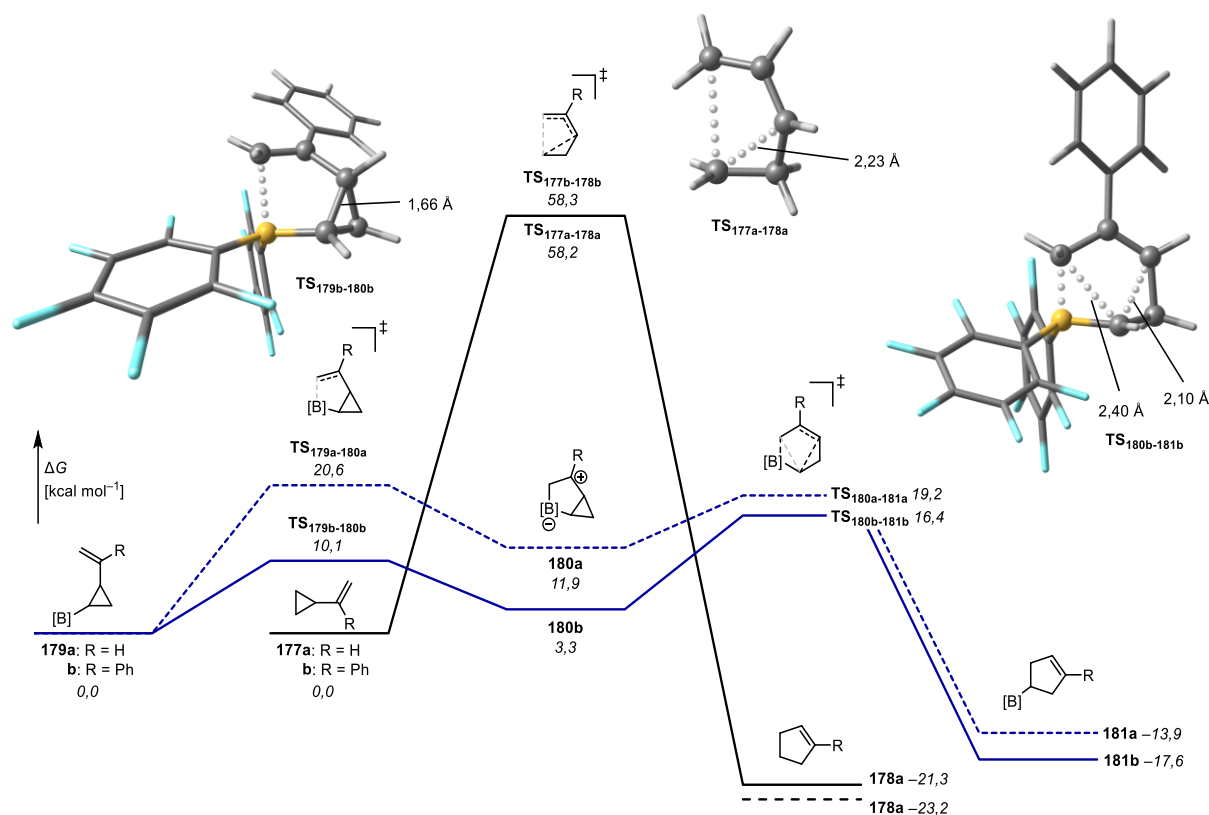
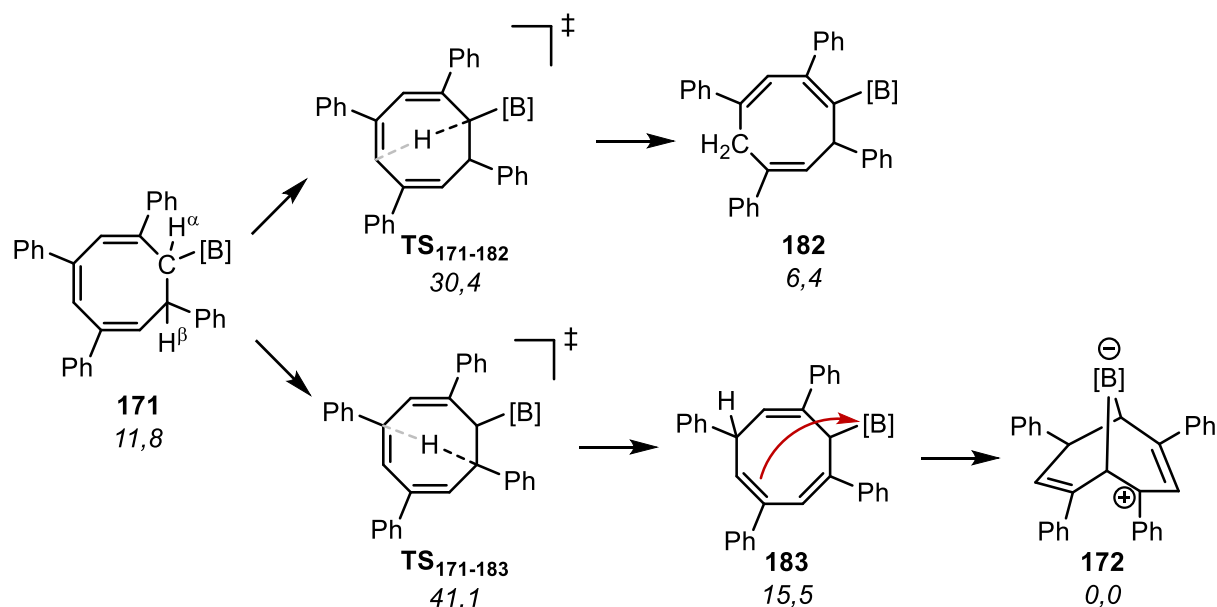


Abbildung 12: Schematische PES der untersuchten Modellsysteme zur Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerung.

C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂

Durch die initiale Koordination werden die reaktiven Zentren in räumliche Nähe zueinander gebracht. Im Vergleich hierzu sind im Übergangszustand des Stammsystems (**TS**_{177a-178a}) die betreffenden C-C-Abstände deutlich länger. Ebenso kann durch die Koordination in **180a** auch die Elongation der zu brechenden C-C Bindung von 1,56 Å zu 1,66 Å beobachtet werden. Wird das intermediär gebildete Zwitterion zusätzlich durch Einführen einer Phenyl-Gruppe (**180b**) stabilisiert, ist dessen Bildung mit 3,3 kcal mol⁻¹ nur noch schwach endergon. Die Koordination

des Bor-Zentrums an das π -System (**TS**_{179b-180b}) stellt dann mit 10,1 kcal mol⁻¹ nicht mehr die höchste Barriere dar. Die Barriere der Umlagerung (**TS**_{180b-181b}) sinkt in diesem Fall auf 16,4 kcal mol⁻¹. Ohne Stabilisierung durch $\pi \rightarrow B$ -Koordination hat ein Phenyl-Rest keinen deutlichen Einfluss auf die Barriere. Die Barriere dieser Umlagerung (**TS**_{177b-178b}) ist mit 58,3 kcal mol⁻¹ nahezu identisch mit der des Stammsystems (**TS**_{177a-178a}). Entscheidend für die effektive Absenkung der Barriere ist somit die Koordination der B(C₆F₅)₂-Gruppe an die Doppelbindung. Nur unter dieser ist eine intramolekular katalysierte Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerung möglich. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden die zuvor erhaltenen Dreiring-Intermediate auf das oben beschriebene Strukturmotiv untersucht. Jedoch zeigt keines der gefundenen Intermediate eine passende räumliche Anordnung. Für die aus **173** bzw. **174** abgeleiteten Intermediate (**176**) befindet sich der bis(pentafluorphenyl)-Rest entweder nicht am Dreiring oder ist durch Einbindung in ein tricyclisches System so eingeschränkt, das hieraus keine Koordination an eine C-C-Doppelbindung stattfinden kann.



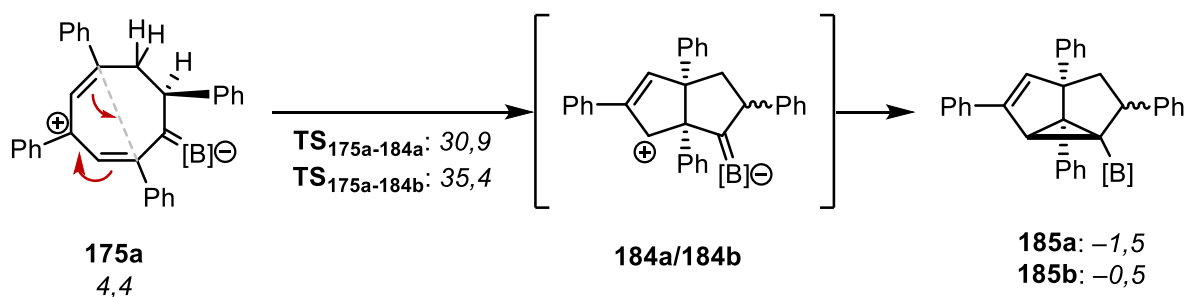
Schema 36: 1,5-H-Shifts in **171**. Kursiv: ΔG [kcal mol⁻¹].

C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

Ähnlich zeigen sich die aus **171** abgeleiteten Intermediate (**175**): In allen Intermediaten, die einen Dreiring aufweisen, befindet sich der bis(pentafluorphenyl)-Rest an einem Brückenkopf. Für eine wirksame Koordination müsste dieser Rest jedoch innerhalb der Brücke in *endo*-Position befinden. Um ein solches Strukturmotiv aus z.B. **171** zu konstruieren, müsste das β -Proton in einen H-Shift vollzogen haben. Dieses stammt jedoch, wie in Schema 33 gezeigt, aus dem im ersten Elementarschritt verbrauchten Phenylacetylen. Intermolekulare H-Shifts sollten in Deuterierungsexperimenten eine weniger spezifische Inkorporation zeigen und wurden daher

nicht explizit untersucht. Diese Beobachtung wäre jedoch mit definierten und konzentriert ablaufenden H-Shifts im Einklang. Ein thermischer 1,3-H-Shift wurde als thermisch verbotene Reaktion ebenso nicht betrachtet.

Der thermische 1,5-H-Shift (**TS**₁₇₁₋₁₈₂) des α -H zeigt sich mit einer Barriere von 30,4 kcal mol⁻¹ ausgehend vom verbrückten Zwitterion **172**. Neben dieser kinetischen Hinderung ist die Reaktion durch den Aufbau der zwei isolierten π -Systeme insgesamt auch leicht endergon (6,4 kcal mol⁻¹). Ungünstiger zeigt sich der 1,5-Shift des β -H: Durch den verminderten Einfluss der bis(pentafluorphenyl)-Gruppe kann eine im Übergangszustand ausgebildete Partialladung weniger gut stabilisiert werden. Somit zeigt sich dieser Shift (**TS**₁₇₁₋₁₈₃) mit einer deutlich höheren Barriere (41,1 kcal mol⁻¹) und ebenso endergon (15,2 kcal mol⁻¹). Aufgrund der gefundenen Barrieren können also auch 1,5-H-Shifts ausgeschlossen werden. Zudem müsste, um aus **183** einen Dreiring mit der gewünschten Konstitution zu bilden, eine Doppelbindung mit dem gegenüberliegenden π -System reagieren. Aufgrund der geringen elektronischen Unterschiede der beteiligten Doppelbindungen ist dies in einer direkten Reaktion sehr unwahrscheinlich. Eine in **183** denkbare Koordination des Bor-Zentrums an eine Doppelbindung wäre hierzu imstande, und würde das bereits bekannte Zwitterion **172** liefern. Ausgehend von diesem konnte jedoch kein solches, verbrücktes Dreiring-Intermediat gefunden werden (Schema 36).



Schema 37: 4 π -Elektrocyclisierung in **175a**. Kursiv: ΔG [kcal mol⁻¹].
C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

Ebenso ausgehend von den intermediär gebildeten Zwitterionen wurde eine möglicher elektrozyklischer Ringschluss betrachtet. Aus dem energetisch günstigsten Zwitterion **175a** wäre durch das vorliegende 5-Zentren-4- π -System eine thermisch erlaubte konrotatorische Elektrocyclisierung (**TS**_{175a-184}) denkbar (Schema 37). Die hierbei formal gebildeten zwitterionischen Pentalen-Derivate bilden durch Rekombination die Semibullvalen-Derivate **185a** bzw. **185b**. Diese zeigen sich zwar stabiler als **172** (-0,5 bzw. -1,5 kcal mol⁻¹), jedoch sind die hierfür gefundenen Barrieren von 30,9 kcal mol⁻¹ bzw. 35,4 kcal mol⁻¹ auch als zu hoch anzusehen.

Thermische FRP-Bildung

Obwohl die Reaktion auch unter Lichtausschluss beobachtet wird, kann eine Reaktion unter Beteiligung von radikalischen Spezies nicht *per se* ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit hierfür stellt die Bildung von thermisch zugänglichen frustrierten Radikalpaaren (FRPs) dar. Analog zu den Untersuchungen von Slootweg^[109] (siehe Seite 18) wurde daher die Energie zur Bildung von FRPs abgeschätzt. Diese erfolgen auf dem in diesem Teil verwendeten PBEh-3c-Funktional. Auf diesem Niveau zeigt sich die Bildungsenergie des FRP BCF^{•-}/PMes₃^{•+} in Toluol mit 2,54 eV (58,6 kcal mol⁻¹) vergleichbar zu der von Slootweg gefundenen (2,51 eV; 57,8 kcal mol⁻¹). Für DCM als Lösungsmittel höherer Polarität zeigt sich die Bildungsenergie des FRP BCF^{•-}/PMes₃^{•+} mit 1,7 eV (39,8 kcal mol⁻¹) wie zu erwarten geringer. Als mögliche Reaktionspartner wurden hierfür alle Substanzen innerhalb des oben beschriebenen Gleichgewichts betrachtet. Neben dem verbrückten Zwitterion **172** und dem Cyclooctatrien **171** wurden auch alle für das offene Tetraen **162** gefundenen Konformere untersucht. Durch den experimentell eingesetzten Überschuss wurde auch Phenylacetylen in diese Betrachtung miteinbezogen. Für alle betrachteten Substrate wurden jeweils die Ionisierungsenergien (IE) wie auch die Elektronenaffinitäten (EA) berechnet (Tabelle 6).

Tabelle 6: Berechnete IE und EA der betrachteten Radikalanionen und -Kationen.

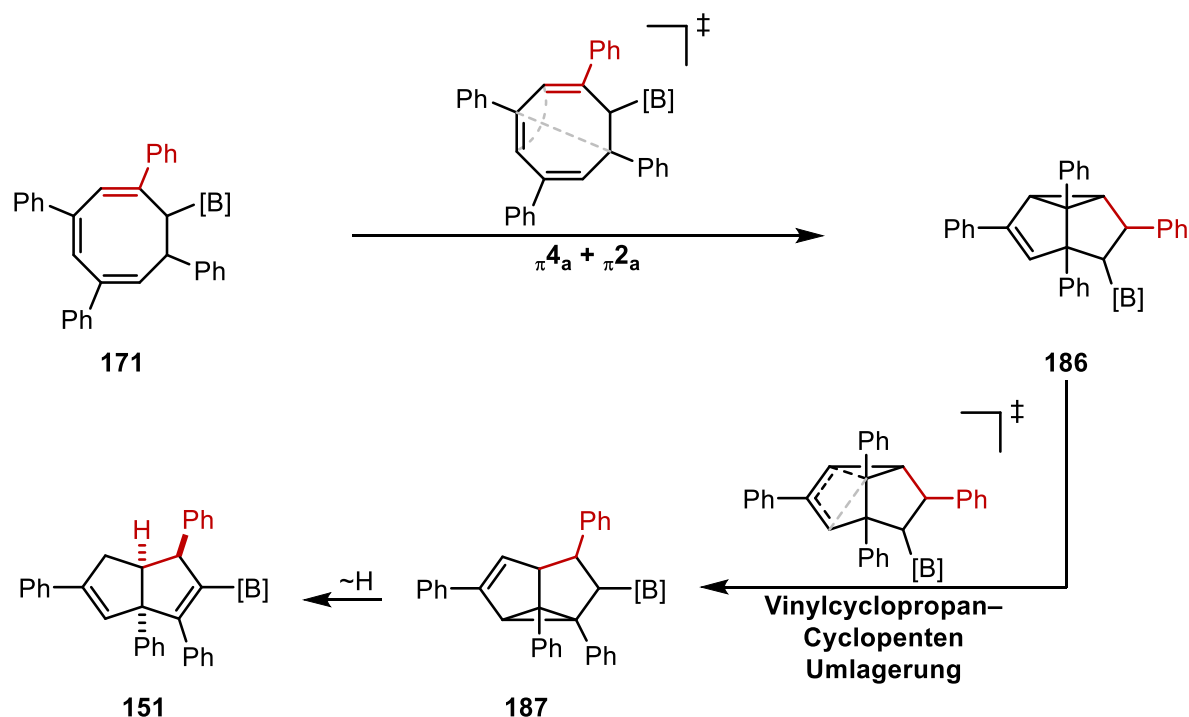
Substanz	IE / eV	EA / eV
171	5,90	-2,79
162a (<i>ttt</i>)	5,70	-3,30
162b (<i>ttc</i>)	5,67	-3,20
162c (<i>tct</i>)	5,85	-3,32
162d (<i>tct</i>)	5,73	-3,24
162e (<i>tcc</i>)	5,74	-3,27
162f (<i>ctt</i>)	5,70	-3,32
162g (<i>ctc</i>)	5,72	-3,16
162h (<i>cct</i>)	5,70	-3,32
162i (<i>ccc</i>)	5,51	-3,34
172	6,39	-3,94
Phenylacetylen	6,91	-1,45
2 (BCF)	—	-3,34 (-2,94)
7b (PMes ₃)	5,06 (5,48)	—

Phenylacetylen zeigt für alle betrachteten Verbindungen die höchste Ionisierungsenergie und ebenso die geringste Ionenaffinität. Eine Beteiligung von Phenylacetylen an einem FRP kann somit

nahezu ausgeschlossen werden. Die größte Elektronenaffinität, und damit als bester Akzeptor, zeigt sich das verbrückte Zwitterion **172**. Mit der höchsten Ionisierungsenergie aller betrachteten Borane ist es als möglicher Elektronen-Donor jedoch ungeeignet. Zudem zeigen sich für alle Intermediate eine höhere Ionisierungsenergie als für PMes_3 . Die geringste Ionisierungsenergie der Intermediate zeigt das offene, helikale Tetraen **162i**. Der sich ergebende Energieunterschied aus **172** als bester Elektronenakzeptor und **162i** als bester Elektronendonator ist mit $36,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich größer als die für bekannte, thermisch gebildete FRP. Vielmehr ist der Energieunterschied vergleichbar mit dem für $\text{BCF}^{\bullet-}/\text{PMes}_3^{\bullet+}$ gefundene ($39,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zudem vernachlässigt diese Betrachtung die geringe, zu erwartende Konzentration innerhalb des Gleichgewichts aus **162** und **172**. Für das vorliegende System kann eine thermische Bildung eines FRP ausgeschlossen werden. Daher wurden keine weiteren radikalischen Pfade dieser Art betrachtet.

Vorgeschlagene $\pi 4_a + \pi 2_a$ Umlagerung

Auch wenn durch die durchgeführten Berechnungen kein geschlossener Mechanismus abgeleitet werden konnte, kann ausgehend vom Cyclooctatrien **171** ein möglicher Mechanismus der Produktbildung formuliert werden (Schema 38).



Schema 38: Vorgeschlagene Bildung des Pentalen **151** über eine $\pi 4_a + \pi 2_a$ Umlagerung und nachfolgender Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Das in der Hydroborierung verbrauchte Phenylacetylenfragment ist in Rot dargestellt.

Im ersten Schritt bildet sich durch eine $\pi 4_a + \pi 2_a$ Umlagerung^[207] des Cyclooctatriens **171** das tricyclische Dihydrosemibullvalen **186**. Der Aufbau eines Semibullvalen-Gerüsts kann so zum Beispiel auch durch thermische Umlagerungen aus Derivaten des Cyclooctatetraen beobachtet werden.^[208] Ebenso ist auch die Bildung von Dihydrosemibullvalen in thermischen Umlagerungen aus Bicyclo[4.2.0]octadienen beschrieben.^[209,210] Aus diesem bildet sich im Reaktionsverlauf intermediär ein Cyclooctatrien, welches dann im nächsten Schritt ein Dihydrosemibullvalen in einer $\pi 4_a + \pi 2_a$ Umlagerung bildet. Ein solches Cyclooctatrien-Derivat konnte zudem auch nach der Umsetzung von Bicyclo[4.2.0]octadienen isoliert werden.^[209]

Eine nachfolgende Vinylcyclopropan–Cyclopenten Umlagerung innerhalb von **186** liefert dann das Dihydrosemibullvalen **187**. Durch einen nachfolgenden H-Shift würde so das als Produkt beobachtete Tetrahydropentalen **151** gebildet. Diese Umlagerungssequenz ist zudem im Einklang mit der scheinbaren Wanderung eines Phenylrestes und den Beobachtungen der Deuterierungsexperimente.

Das Intermediat **186** zeigt hierbei nicht die Konstitution, die für eine intramolekular katalysierte Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung benötigt wird. Eine intermolekular katalysierte Vinylcyclopropan–Cyclopenten Umlagerung, durch die in der Reaktionsmischung anwesenden Borane, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. So können VCP-CP-Umlagerungen beispielsweise mit Lewis-sauren Ni(0)-Komplexen bei Reaktionstemperaturen von 70 °C realisiert werden.^[206] Rh(I)-Katalysatoren ermöglichen sogar Reaktionstemperaturen von nur 35 °C.^[211] Grundlage dieser Katalysen ist stets die Aktivierung der Substrate durch Interaktion mit der Doppelbindung. Wie oben gezeigt kann diese Art der Aktivierung auch durch Lewis-saure Borane erfolgen.

Beim Versuch, diesen Mechanismus computerchemisch zu untersuchen, lag die niedrigste gefundene Barriere für die $\pi 4_a + \pi 2_a$ Umlagerung (**TS₁₇₁₋₁₈₆**) bei 54,6 kcal mol⁻¹. Die computerchemische Betrachtung einer durch eine externe Lewis-Säure ablaufende Katalyse ist aufgrund der Systemgröße nicht mehr ökonomisch. Daher wurde dieser Reaktionspfad nicht weiter computerchemisch untersucht.

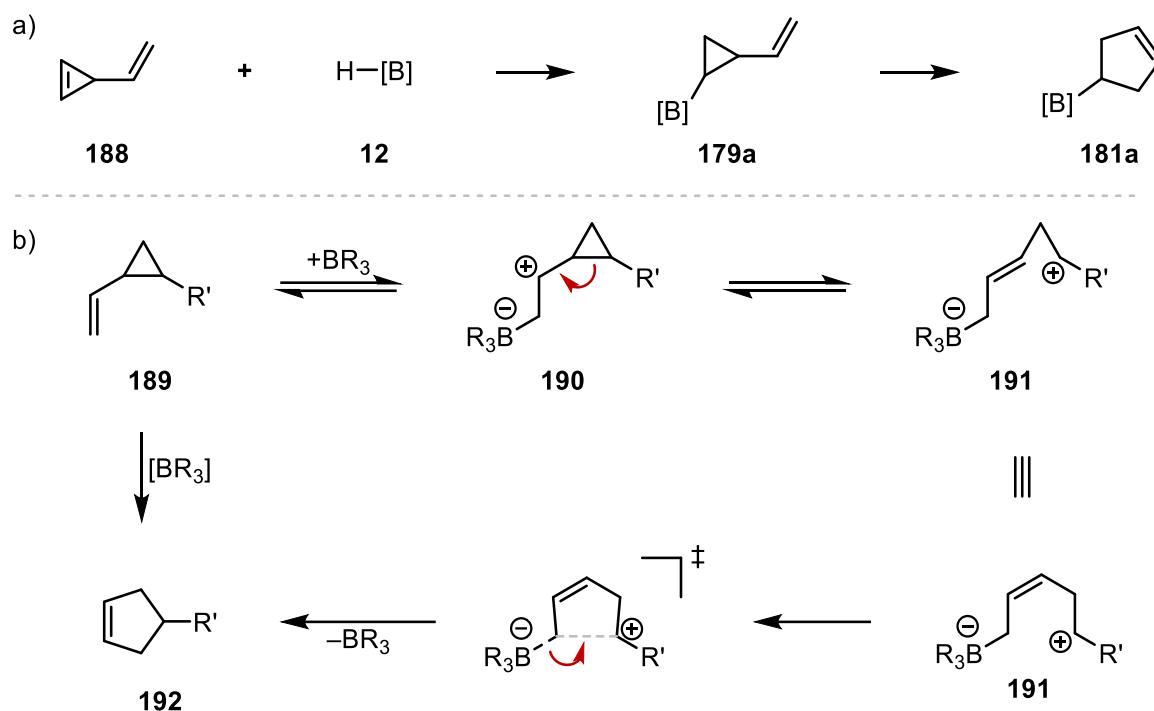
Zusammenfassung und Ausblick

Für die Bildung des Tetrahydropentalens **151** aus Piers' Boran und Phenylacetylen konnte ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen werden. Durch quantenmechanische Berechnungen konnte eine initial ablaufende Sequenz aus 1,2-Carboborierungen identifiziert werden. Die Selektivität dieser konnte hierbei durch den Vergleich mit anderen, konkurrierenden Reaktionspfaden erklärt werden. Aus dem durch Hydroborierung erhaltene Alkenylboran **146** bildet in dieser Sequenz das Tetraen **162**. Dieses kann über eine geringe Barriere das Cyclooctatrien bilden. Deuterierungsexperimente stützen diese Reaktionssequenz. Ausgehend von diesem Cyclooctatrien (**171**) kann das Produkt durch eine Sequenz aus $\pi 4_a + \pi 2_a$ Umlagerung, Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerung und H-Shift gebildet werden. Diese postulierte Sequenz erklärt die in **151** beobachtete Konstitution und ist im Einklang mit den Deuterierungsexperimenten.

Sowohl die $\pi 4_a + \pi 2_a$ -Umlagerung wie auch die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung scheinen jedoch durch eine noch nicht vollständig aufgeklärte Katalyse stattzufinden. Weitere computerchemische Untersuchungen hierzu könnten hilfreich sein, um diese abschließend zu aufzuklären. Hieraus könnten dann neue Konzepte in der C-C-Bindungsknüpfung entwickelt werden. Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerungen eignen sich für den Aufbau wichtiger Fünfringsysteme, beispielsweise in der Totalsynthese.^[203] Jedoch können diese nur selten unter milden Bedingungen stattfinden. Durch mildere Bedingungen kann die Bildung von Nebenprodukten deutlich verringert werden. Durch das wachsende Feld der FLP-Chemie stehen zudem eine Vielzahl an Lewis-sauren Boranen als mögliche Katalysatoren bzw. Substituenten zur Verfügung (siehe Seite 6).

Als möglicher Einstieg in experimentelle Untersuchungen soll hier Vinylcyclopropan **188** diskutiert werden. Neben seiner Synthese konnte dieses auch schon mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.^[212] In einer Hydroborierung mit Piers' Boran bei tiefer Temperatur sollte diese bevorzugt an der gespannten und somit reaktiveren Doppelbindung im Dreiring stattfinden. Somit wäre das oben konzeptionierte **176a** (Seite 59) für weitere experimentelle Studien zugänglich. Da die Barriere der Hydroborierung deutlich unter der Barriere der VCP-CP-Umlagerung (20,6 kcal mol⁻¹) liegt, sollte **176a** auch isolierbar sein (Schema 39a).

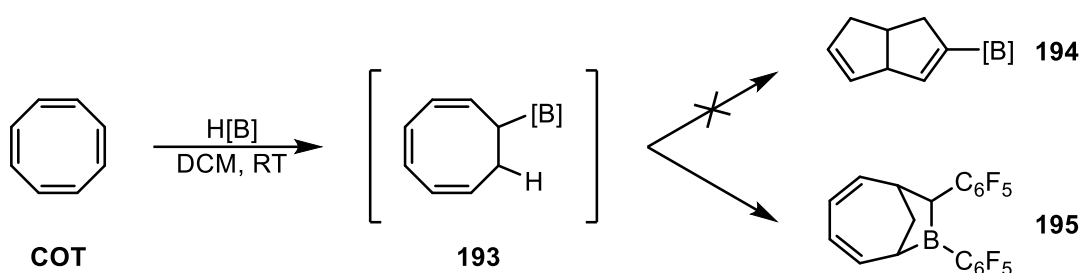
Eine solche intramolekulare VCP-CP-Umlagerung bietet den Vorteil, dass durch den vorhandenen Bis(pentafluorphenyl)boran-Rest für nachfolgende Kupplungsreaktionen eine geeignete funktionelle Gruppe zur Verfügung steht. Jedoch ergeben sich durch die Notwendigkeit von Vinylcyclopropan als Edukt größere Restriktionen für die Substrate und deren Synthese.



Schema 39: a) möglicher synthetischer Zugang zum Bor-substituierten Vinylcyclopropan **179a** zur experimentellen Untersuchung der intramolekularen, Boran-katalysierten VCP-CP-Umlagerung. b) Möglicher Reaktionspfad in der konzeptionierten, intermolekularen Boran-katalysierten VCP-CP-Umlagerung. [B] = B(C₆F₅)₂.

Wesentlich attraktiver unter synthetischen Gesichtspunkten würde sich eine intermolekular katalysierte VCP-CP-Umlagerung zeigen. Eine computerchemische Untersuchung einer solchen Reaktion empfiehlt sich daher: Ein möglicher Pfad der Aktivierung (Schema 39b) könnte durch die Koordination eines elektronenarmen Borans an die Doppelbindung von Vinylcyclopropan (**189**) initiiert werden. Das so gebildete Zwitterion **190** könnte dann, ggf. unterstützt durch geeignete Substituenten R' (+M, +I), eine heterolytische Spaltung im Cyclopropanring eingehen. Die erhöhte Flexibilität in **191** ermöglicht daraufhin die Rekombination der ausgebildeten Ladungen in einer C-C-Bindungsbildung. Unter gleichzeitiger oder nachfolgender Dissoziation des Borans aus dem Produkt (**192**) steht das Boran wieder als Katalysator zur Verfügung.

Das oben in den Rechnungen identifizierte, intermediär gebildete Cyclooctatrien **171** kann auch als Produkt einer Hydroborierung eines Cyclooctatetraen (COT) mit Piers' Boran verstanden werden. Daher wurde die Reaktion von COT mit Piers' Boran als mögliche Modellreaktion der Tetramerisierung (Seite 53) untersucht. Jedoch führt die Umsetzung beider in DCM bei RT weder zum Hydroborierungsprodukt **193** noch zum Tetrahydropentalen **194**. Mittels NMR- und SC-XRD Analysen konnte das Bicyclo[4.2.1]nonadien-Derivat **195** als Produkt der Reaktion identifiziert werden (Schema 40).^[213]



Schema 40: Bildung des Bicyclo[4.2.1]nonadiens **195** aus COT und Piers' Boran. [B] = B(C₆F₅)₂.

Ziel der daraufhin durchgeführten Berechnungen war den zugrundeliegenden Mechanismus aufzuklären und zu verstehen.

Initiale retrosynthetische Überlegungen

Aus dem identifizierten Produkt **195** ist bereits ersichtlich, dass nach einer möglichen Hydroborierung noch eine weitere B-C-Bindung gebildet wird. Weiterhin zeigt sich im Produkt ein auffallend kleiner B-C-C-Winkel (92,3 °) in der der aus SC-XRD erhaltenen Struktur. Ebenso zeigen sich die B-C_π-Abstände (2,23 Å und 2,98 Å) unter der Summe der Van-der-Waals-Radien (B: 1,92 Å. C: 1,70 Å).^[214] Dies ist auf eine intramolekulare π-B-Wechselwirkung in **195** zurückzuführen. Diese Strukturparameter zeigen sich ebenso in der optimierten Struktur von **195**. Somit kann eine Kompression in der Kristallstruktur durch Packungseffekte ausgeschlossen werden. Die optimierte Struktur des Methoxy-Derivates **196** hingegen zeigt eine Aufweitung des B-C-C-Winkels und der B-C_x-Abstände. Durch die nun in Konjugation zum Bor-Zentrum befindlichen freien Elektronenpaare des Sauerstoff-Atoms überwiegt diese der in **195** vorherrschenden π-B-Wechselwirkungen. Eben solche intramolekularen π-B-Wechselwirkungen konnten bereits computerchemisch, per ¹H{¹⁹F} HOESY NMR, IR-Spektroskopie oder mittels Kristallstrukturanalyse beschrieben werden.^[215–218] Abbildung 13 fasst ausgewählte Bindungsparameter von **195** und **196** im Vergleich zu Literaturbeispielen zusammen.

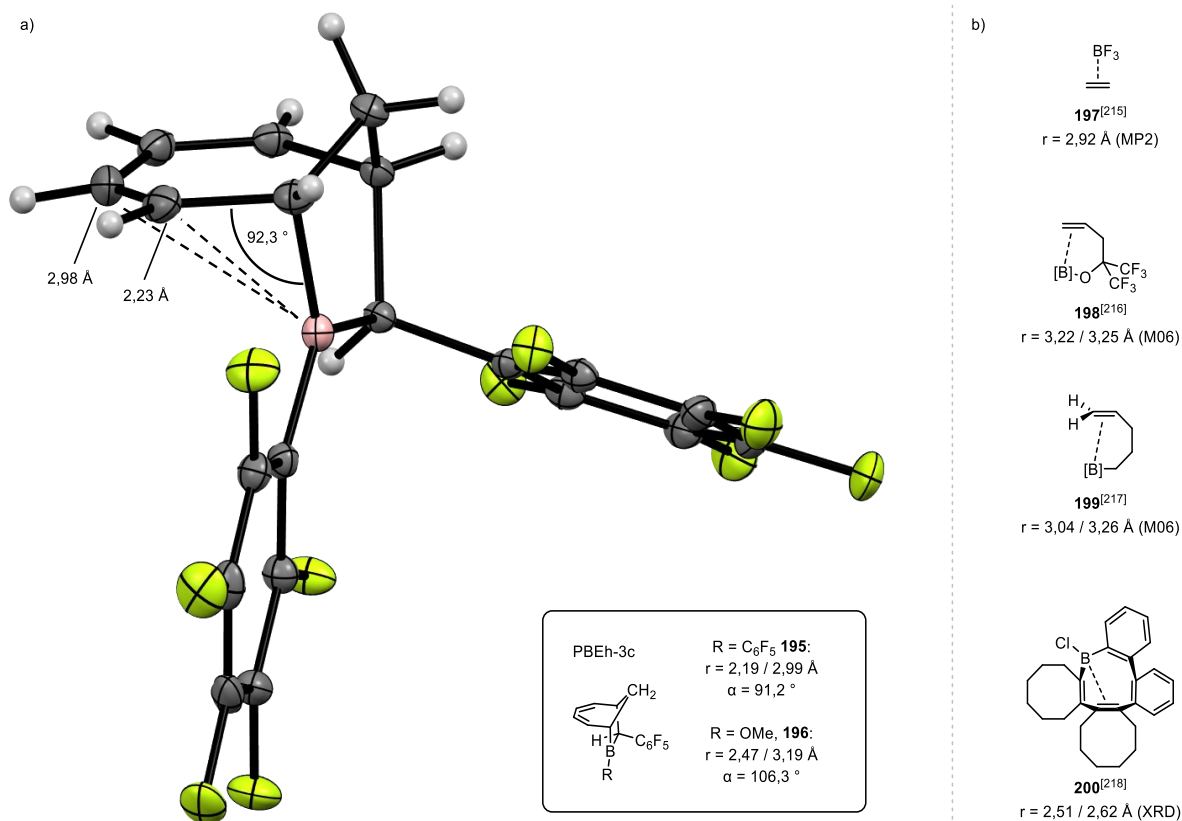
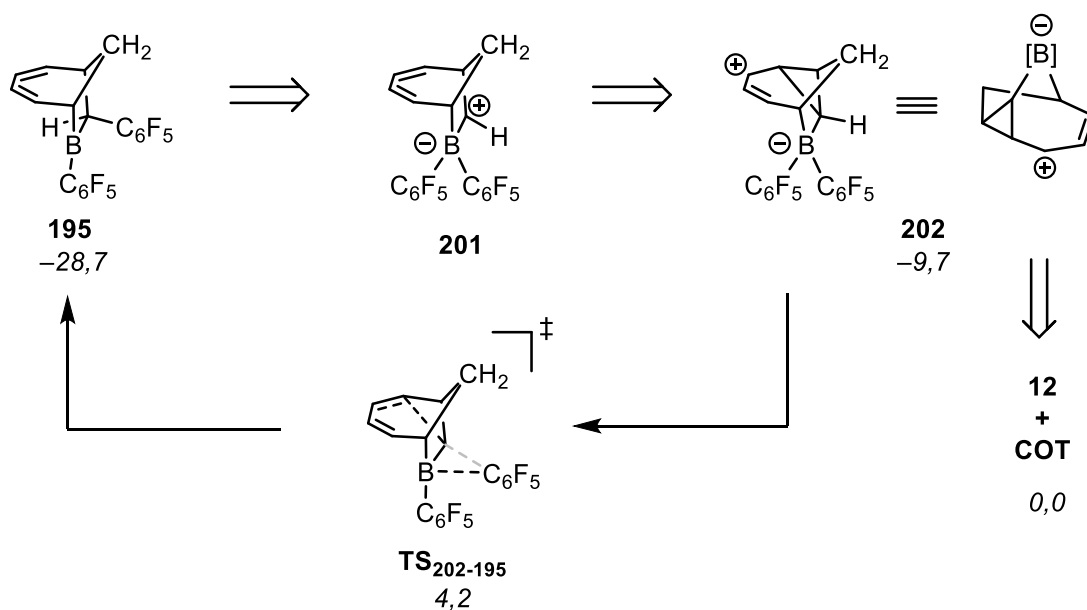


Abbildung 13: a) SC-XRD Struktur von **195** mit ausgewählten Bindungsparametern. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Einschub: Ausgewählte Bindungslängen der optimierten Strukturen von **195** und **196**. b) Ausgewählte Literaturbeispiele für π -B-Wechselwirkungen mit B-C-Bindungslängen. [B] = B(C₆F₅)₂.

Weiterhin auffallend an der Struktur des beobachteten Produktes **195** ist die Spaltung der B(C₆F₅)₂-Gruppe durch den Übertrag eines Pentafluorphenyl-Restes auf das Kohlenstoffgerüst des COT. Ein solcher Übertrag sollte durch die Bildung einer stabileren C-C-Bindung mit einer stark negativen freien Reaktionsenthalpie einhergehen. Zudem wird durch den Verlust der bis(pentafluorphenyl)-Substitution am Bor-Zentrum dessen Elektrophilie stark vermindert. Ebenjene Elektrophilie ist jedoch für die typische Reaktivität solcher Borane ausschlaggebend. Daher kann angenommen werden, dass dieser Übertrag den letzten Reaktionsschritt in der Produktbildung darstellt. Die Konstitution des Produktes **195** lässt zudem eine 1,2-Wanderung der C₆F₅-Gruppe zurück auf das B-Zentrum nur über die *exo*-Seite zu. In einer solchen sollte der C₆F₅-Rest im Stande sein, eine auftretende negative Ladung zu stabilisieren. Diese Wanderung führt somit zum Zwitterion **201**. Dieses kann als isolobal zum Produkt aufgefasst werden (Schema 41). Somit kann für das auftretende sekundäre Carbeniumion **201** eine analoge π -p-Wechselwirkung wie im Produkt angenommen werden. Durch die Koordination des Diens an das kationische Zentrum bildet sich ein Dreiring, wie auch ein allyl-stabilisiertes Carbokation im

Intermediat **202**. In einer Strukturoptimierung konnte **202** als ein Minimum gefunden werden. Die Bildung dieses Zwitterions **202** zeigt sich, bezogen auf die isolierten Edukte, mit einer negativen freien Reaktionsenthalpie freiwillig ($\Delta G = -9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der konzeptionierte Übertrag der C_6F_5 -Gruppe konnte in Form eines konzertierten Übergangszustandes (**TS**₂₀₂₋₁₉₅) gefunden werden. Dieser zeigt sich ausgehend von **202** mit einer geringen Barriere von $13,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Bildung des Produktes ist, in Bezug auf die isolierten Edukte, stark negativ ($-28,7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Wie bereits prognostiziert, zeigt sich der Übertrag als starke Triebkraft der Reaktion. Nahezu zwei Drittel ($-19,0 \text{ kcal mol}^{-1}$) der gesamten freien Reaktionsenthalpie werden in diesem Schritt freigesetzt.

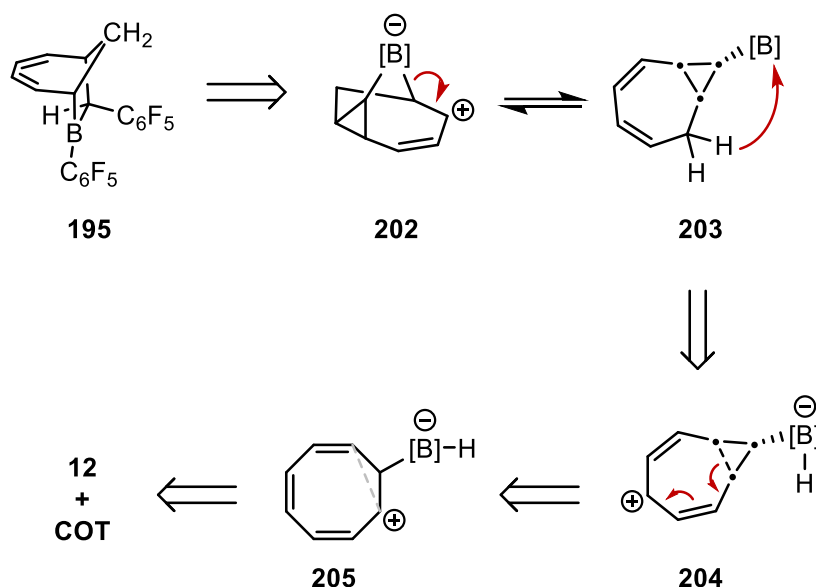


Schema 41: Retrosynthetische Überlegungen zum C_6F_5 -Übertrag. Kursiv: $\Delta G[\text{kcal mol}^{-1}]$. C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Elektrozyklischer Ringschluss und H-Shift

Ausgehend vom Intermediat **202** wurden die retrosynthetischen Überlegungen fortgesetzt (Schema 42). So kann das verbrückte Zwitterion auch als Resultat einer π -B-Koordination aufgefasst werden. Ein Auflösen dieser koordinativen B-C-Bindung liefert den Bicyclus **203**. Zwar zeigt **203** klar die oben gefundene, ideale Anordnung für eine intramolekular katalysierte VCP-CP-Umlagerung. Da diese nicht das beobachtete Produkt liefern würde, wurde diese jedoch nicht weiter untersucht. Jedoch ist dies als ein möglicher Pfad für die Bildung von Nebenprodukten anzunehmen.

Im bicyclischen Intermediat **203** können zwei Struktur motive gefunden werden, die nicht im Edukt COT vorhanden sind: Einerseits der Dreiring und ebenso die im Produkt vorhandene Methylenbrücke. Aufgrund der hohen Elektrophilie des Bor-Zentrums ist in **203** auch ein H-Shift denkbar. Das in einem Hydrid-Übertrag gebildete Pentenyl-Kation **205** legt nahe, dass das bicyclische System durch eine thermisch erlaubte, disrotatorische 6- π -Elektrocyclisierung gebildet werden kann. Das hierfür benötigte Heptenyl-kation **205** ist durch Koordination von Piers' Boran an COT zugänglich.



Schema 42: Retrosynthetisch abgeleiteter Mechanismus für die Bildung von **195** über einen elektrozyklischen Ringschluss und nachfolgendem Hydrid-Shift. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Für den so abgeleiteten Mechanismus konnten, bis auf **205**, alle postulierten Intermediate und Übergangszustände gefunden werden. **205** konnte nicht als Minimum auf der PES gefunden werden. Jedoch kann **205** als transientes Intermediat zwischen dem Addukt **206** und dem Übergangszustand der Elektrocyclisierung ($\text{TS}_{206-204}$) verstanden werden (Abbildung 14). Die vorangehende Elektrocyclisierung $\text{TS}_{206-204}$ zeigt sich mit $17,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ als überwindbar bei RT, jedoch nicht der nachfolgende Hydrid-Shift $\text{TS}_{204-203}$ mit $26,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die nachfolgende Bildung

des Zwitterions **202** durch π -B-Koordination in **203** zeigt sich mit einer geringen Barriere ($\text{TS}_{203-202}$) und nahezu isoenergetisch. Die Koordination einer Doppelbindung des COT an Piers' Boran ist als eine Konkurrenzreaktion zu einer Hydroborierung zu sehen. Diese zeigt sich mit einer Barriere von $13,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (TS_{12-193}) als günstiger. Das Hydroborierungsprodukt **193** muss somit als niedrigstes gefundenes Intermediat miteinbezogen werden. Somit ergibt sich für diesen Mechanismus eine Barriere von $37,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Mechanismus ist somit als unwahrscheinlich anzusehen. Jedoch können aus den Berechnungen zwei Erkenntnisse für weitere Vorschläge gezogen werden: Einerseits ist eine initiale Hydroborierung aufgrund der geringen Barriere als sehr wahrscheinlich anzusehen. Sofern keine geringe Barriere gefunden wird, muss diese als erster Reaktionsschritt angenommen werden. Andererseits liegt die Barriere der Wanderung des pentafluorphenyl-Restes in $\text{TS}_{202-195}$ niedriger als die der Hydroborierung (TS_{12-193}). Sofern eine Reaktionssequenz vom Hydroborierungsprodukt **193** den Intermediaten **202** oder **203** gefunden werden kann, ist $\text{TS}_{202-195}$ sehr wahrscheinlich auch überwindbar.

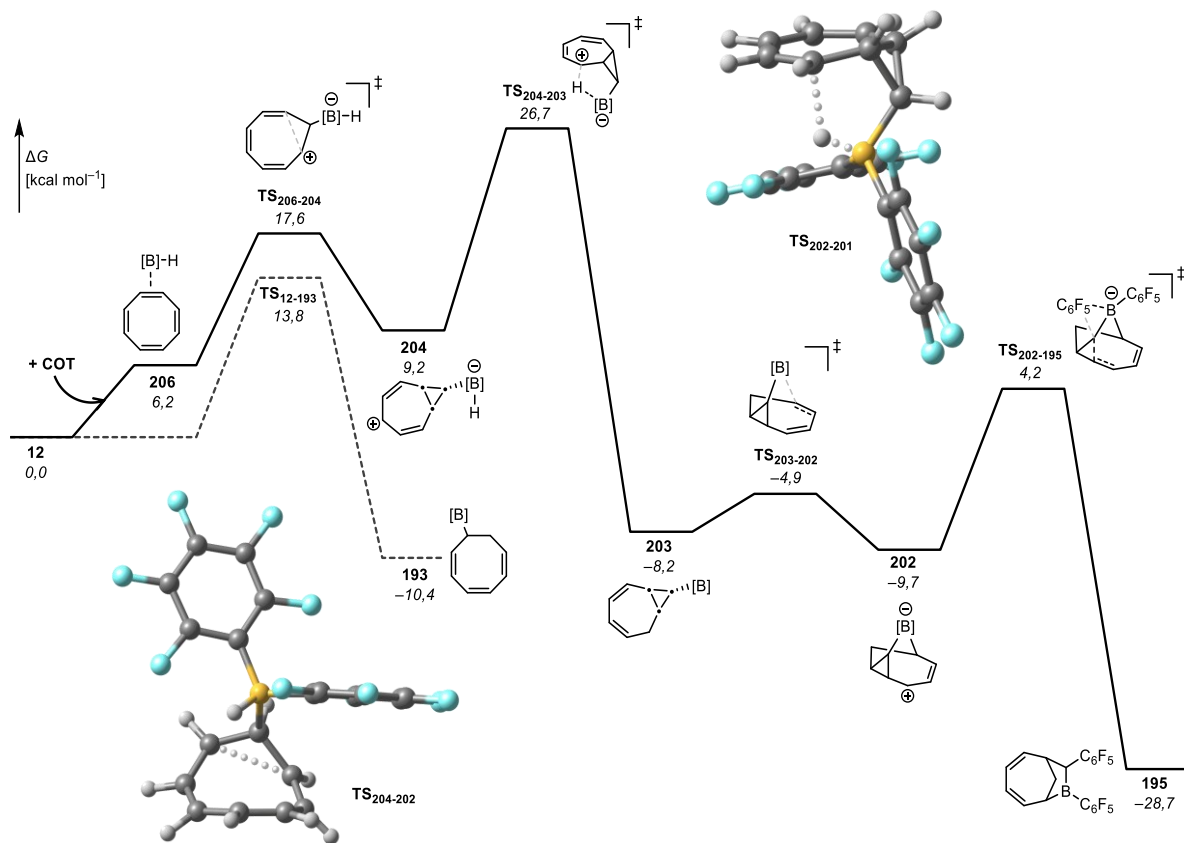
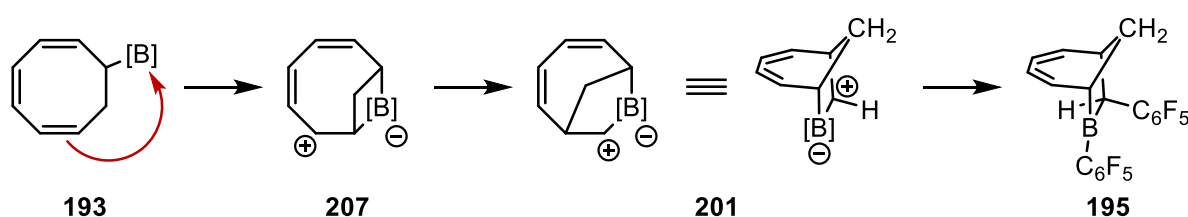


Abbildung 14: Schematische PES für die Bildung von **195** über eine Sequenz von Elektrocyclisierung und Hydrid-Shift.
PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Methylen-Shift

In den folgenden Untersuchungen wurden daher ausgehend vom Hydroborierungsprodukt **193**, mögliche Bildungen von **195** untersucht. Intramolekulare π -B-Wechselwirkungen, wie sie auch im Produkt beobachtet werden können, sind hierfür ein möglicher Einstieg. So ergibt sich durch die Koordination der benachbarten Doppelbindung das Zwitterion **207** (Schema 43).

Mit dem Dien sowie der Methylenbrücke zeigt **207** wichtige strukturelle Eigenschaften des Produktes. Durch einen 1,2-Shift der Methylengruppe würde das Grundgerüst des Bicyclus aufgebaut werden können. Dieses hier postulierte Zwitterion ist identisch zum oben beschriebenen Intermediat **201**. Somit ist aus diesem auch das Intermediat **202** zugänglich. Die Bildung des Produktes erfolgt dann analog wie oben.



Schema 43: Bildung von **201** durch Wanderung der Methylengruppe in **207**. [B] = B(C₆F₅)₂

Das postulierte Intermediat **207** konnte in Optimierungen nicht als stationärer Punkt auf der PES gefunden werden. Jedoch zeigt es sich erneut als transiente Spezies auf dem Weg zum Übergangszustand des Methylen-Shifts (**TS**₁₉₃₋₂₀₁). Das nachfolgende Intermediat **201** hingegen konnte als Minimum auf der PES lokalisiert werden. Es zeigt sich in seiner Struktur und freien Enthalpie dem Übergangszustand **TS**₁₉₃₋₂₀₁ sehr ähnlich. Ebenso zeigt sich hiervon ausgehend die Bildung des Dreiringes (**TS**₂₀₁₋₂₀₂) mit einer flachen Barriere (2,3 kcal mol⁻¹). In diesem Übergangszustand bildet sich das bereits bekannte tricyclische Zwitterion **202**. Die Bildung des Produktes erfolgt über den bereits bekannten **TS**₂₀₂₋₁₉₇. Die Bildung des Dreiringes in **TS**₂₀₁₋₂₀₂ stellt somit die höchste Barriere (22,7 kcal mol⁻¹) dar. Ausgehend vom Hydroborierungsprodukt **193**, als tiefst liegendes Intermediat, ergibt sich somit eine Gesamtbarriere von 33,1 kcal mol⁻¹. Diese ist zwar geringer als die zuvor gefundene (37,1 kcal mol⁻¹), jedoch muss diese auch als bei RT nicht überwindbar angesehen werden (Abbildung 15).

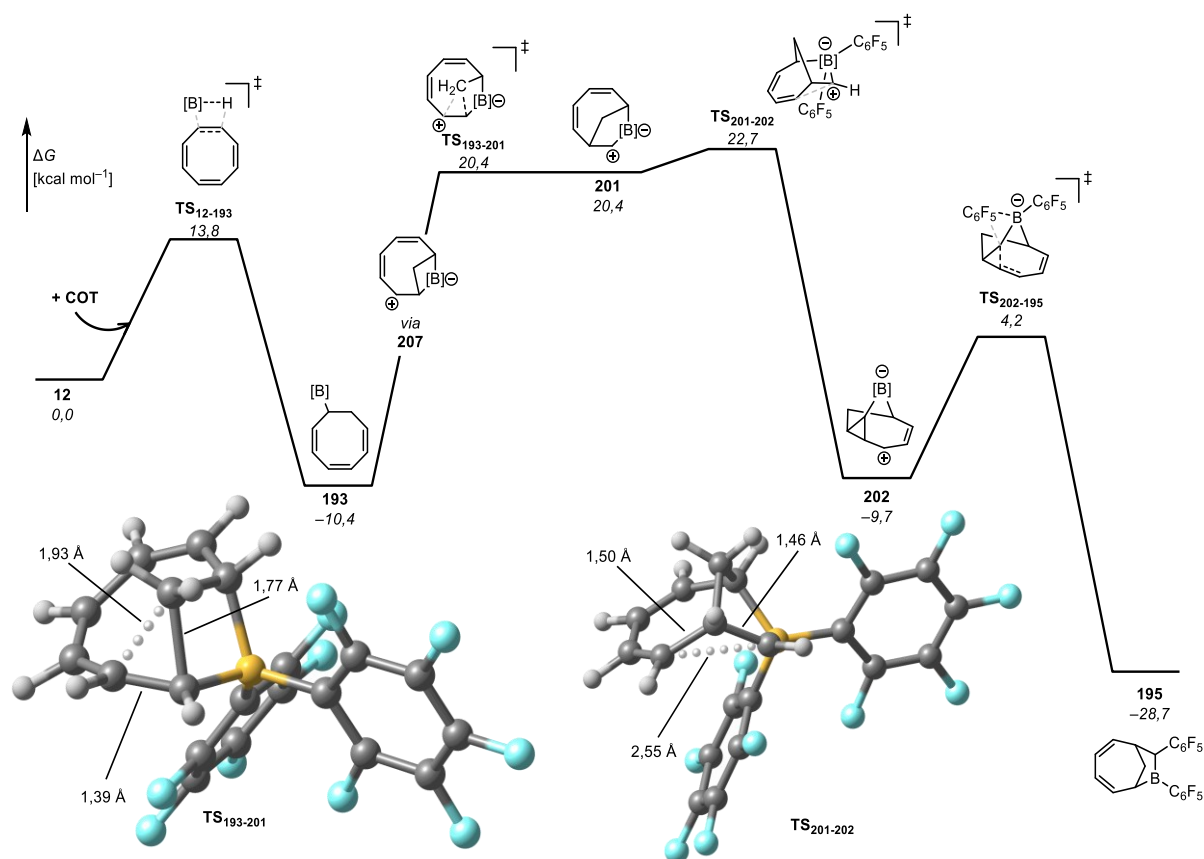
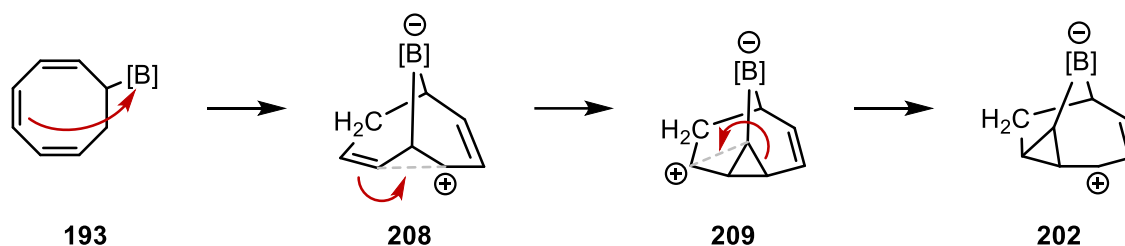


Abbildung 15: PES für die Bildung von **195** über einen Methylen-Shift nach π -B-Koordination. Eingesetzt: Optimierte Strukturen der Übergangszustände des Methylen-Shift (**TS₁₉₃₋₂₀₀**) und **TS₂₀₁₋₂₀₂** zu Bildung des tricyclischen Intermediates **202**. PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Somit konnte mit diesem Vorschlag auch kein produktiver Mechanismus gefunden werden. Noch nicht betrachtet wurde jedoch die Bildung des bicyclischen Zwitterions durch eine Koordination der gegenüberliegenden Doppelbindung an das Bor-Zentrum, und daraus zugängliche Folgereaktionen.

Walk-Shift

Durch eine Koordination der gegenüberliegenden Doppelbindung an das Boran würde das verbrückte Zwitterion **208** gebildet werden. Vergleichbar wie in **TS**₂₀₁₋₂₀₂ ist auch von **208** ausgehend ein Angriff der Doppelbindung an das gegenüberliegende Kation denkbar (Schema 44). Der somit gebildete Dreiring in **209** wäre ein möglicher Ausgangspunkt für eine „Walk“-Umlagerung.^[219] Durch einen solchen Walk-Shift könnte das bereits bekannte, allylstabilisierte Intermediat **202** gebildet werden. Von diesem ausgehend ist die Produktbildung bekannterweise ohne eine nennenswerte Barriere zugänglich.



Schema 44: Bildung von **202** durch Wanderung der Methylengruppe und anschließendem C₆F₅-Shift. [B] = B(C₆F₅)₂.

Die Bildung des verbrückten Zwitterions **208** ist, ausgehend von Hydroborierungsprodukt **193**, nur leicht endergon (6,2 kcal mol⁻¹) und mit einer geringen Barriere (6,9 kcal mol⁻¹) versehen. Das postulierte tricyclische Zwitterion **209** konnte hingegen nicht als stationärer Punkt auf der PES gefunden werden. Jedoch konnte ausgehend von **208** ein niedrig liegender Übergangszustand **TS**₂₀₈₋₂₁₀ (6,5 kcal mol⁻¹) gefunden werden, durch den sich das Zwitterion **210** bildet. Das postulierte Intermediat **209** stellt hierbei eine transiente Spezies auf dem Pfad zu diesem Übergangszustand dar (Abbildung 16).

In der Lewis-Schreibweise zeigt sich das Intermediat **210** als sekundäres Carbeniumion. Für ein solches zeigt sich **210** jedoch erstaunlich stabil ($\Delta G = +1,2$ kcal mol⁻¹). Bei der Betrachtung der Bindungsparameter von **210** zeigt sich jedoch eine andere Bindungssituation. Das vermeintlich kationische Zentrum zeigt sich in der Summe der Bindungswinkel nicht planar (351,6 °). Auffallender sind zudem die Bindungslängen innerhalb des zentralen Vierringes. So zeigen sich die beiden äußeren C–C-Bindungslängen (1,66 Å, 1,59 Å) vergleichbar zum zentralen C–C-Bindungsabstand (1,62 Å). Somit kann **210** besser als ein nichtklassisches Zwitterion beschrieben werden. Dies zeigt sich auch in der Betrachtung der Elektronendichteverteilung: Ein bindungskritischer Punkt ((3, -1) kritischer Punkt) befindet sich zwischen den gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen. Über eine niedrige Barriere kann aus **210** in einer „Walk“-Umlagerung das bereits bekannte Intermediat **202** gebildet werden. Aus **202** ist dann, wie oben beschrieben, das Produkt durch den C₆F₅ Shift zugänglich.

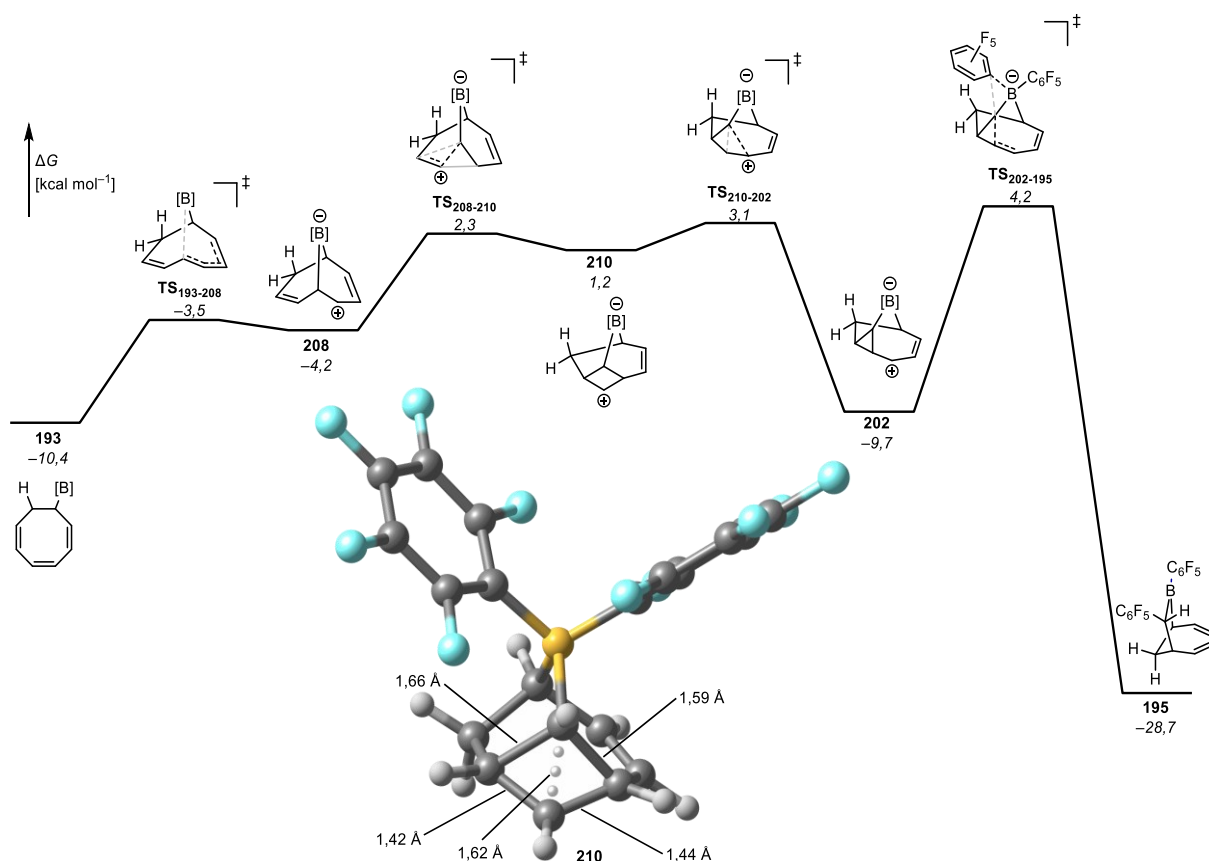


Abbildung 16: PES für die Bildung von **195** über eine Sequenz von π -B-Koordination und nachfolgender, schrittweiser Umlagerung über das Zwitterion **210** und dessen optimierte Struktur mit ausgewählten Bindungsparametern. Blau: Aus Piers' Boran stammende Molekülfragmente. PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

Der Übertrag der C₆F₅-Gruppe kann daher auch als Teil einer 1,1-Carboborierung verstanden werden: Die B-C-Bindungsbildung erfolgt hierbei durch die vorangegangene Koordination (TS₁₉₃₋₂₀₈). Die C-C-Bindungsbildung durch den C₆F₅-Übertrag erfolgt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieses Mechanismus. Die Gesamtbarriere der Reaktionssequenz zeigt sich hierbei insgesamt mit 14,6 kcal mol⁻¹. Diese niedrige Barriere befindet sich im Einklang mit der bei RT ablaufenden Reaktion.

Um diesen Mechanismus computerchemisch noch weiter zu stützen, wurden die elektronischen Energien aller stationären Punkte dieser Umwandlung auch mit anderen Methoden durchgeführt. Diese erfolgten unter Verwendung des def2-QZVPP-Basissatzes.^[170,171] Einerseits wurde hierfür auf PBE0 als kaum parametrisiertes Hybrid-Funktional zurückgegriffen.^[167,168] Für dieses wurden disperse Wechselwirkungen durch die D4-Dispersionskorrektur miteinbezogen.^[180,181] Dem entgegen wurde B97M-V^[220] als stark parametrisiertes *meta*-GGA Funktional gestellt. Dieses bezieht disperse Wechselwirkungen durch den DFT-NL-Ansatz^[221] mit ein.

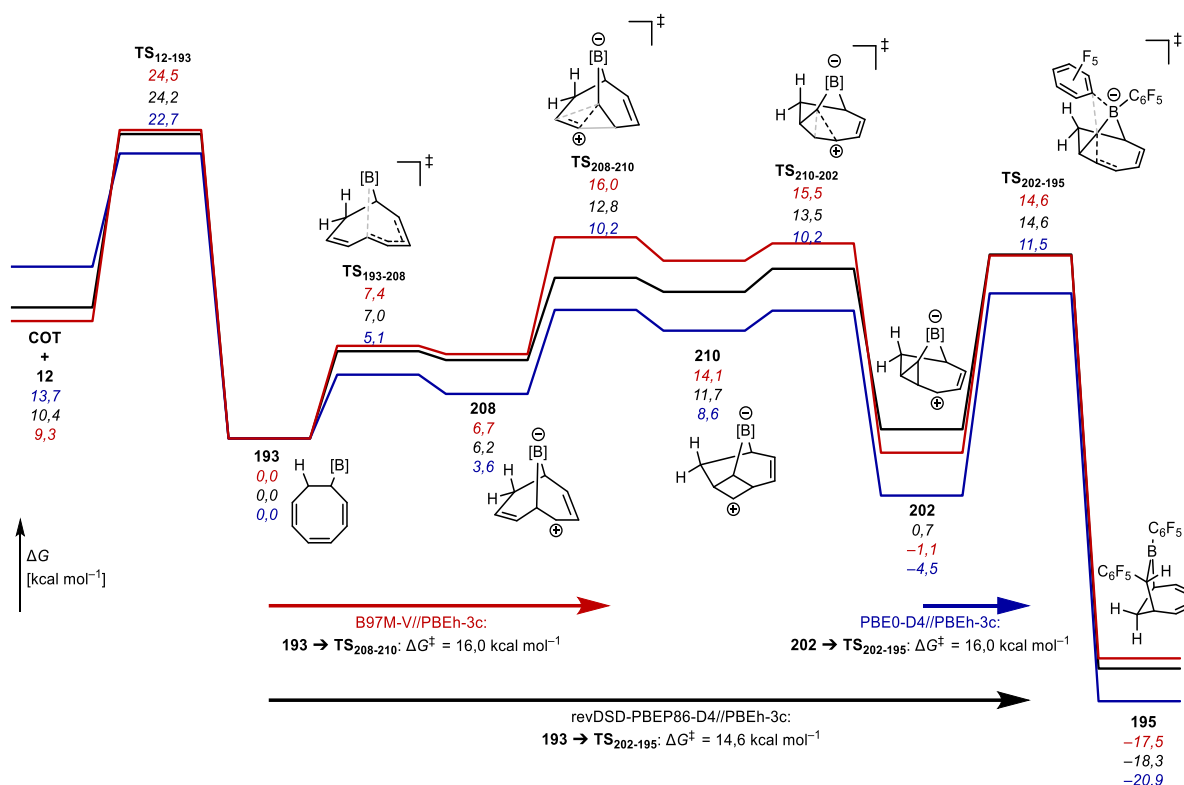
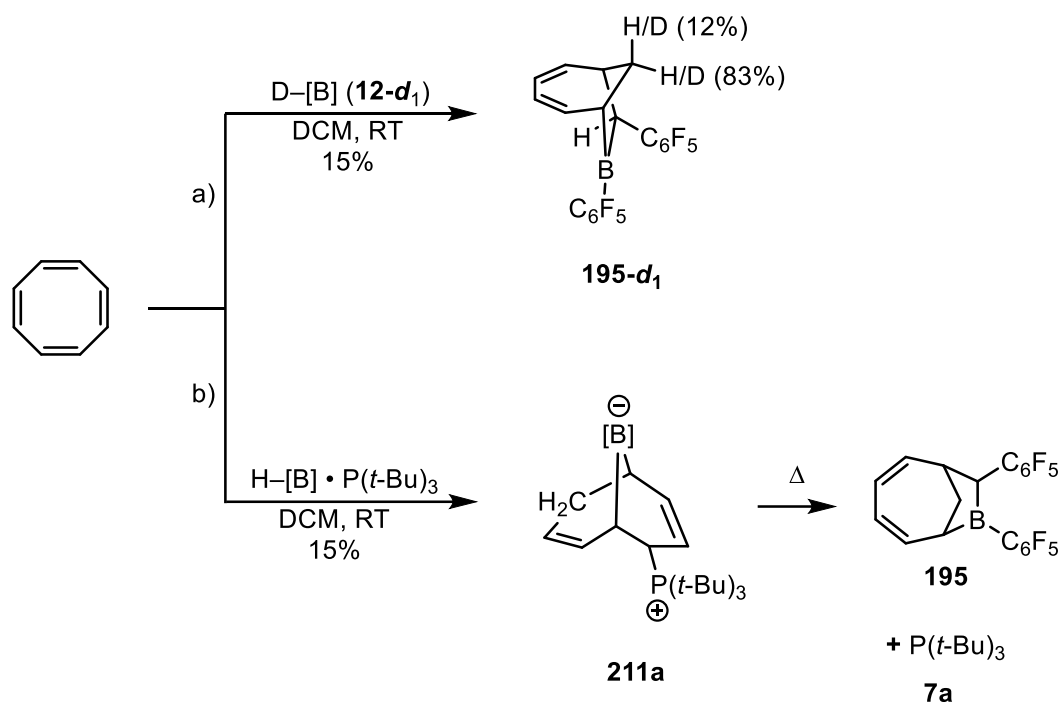


Abbildung 17: Vergleich verschiedener Methoden zur Berechnung der elektronischen Energien. Rot: B97M-V/def2-QZVPP. Schwarz: revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP. Blau: PBE0-D4/def2-QZVPP. Pfeile unterhalb der PES zeigen die jeweils gefundenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. [B] = B(C₆F₅)₂.

Im qualitativen Vergleich zeigen sich die so erhaltenen Potentialoberflächen sehr ähnlich (Abbildung 17). Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde das Hydroborierungsprodukt **193** als Referenzpunkt gewählt. Betrachtet man die nachfolgende Reaktionssequenz, liegt die PBE0-PES hierbei stets unter den mit revDSD-PBEP86 ermittelten Energien. Bis auf eine Ausnahme sind alle mit B97M-V ermittelten Energien hierbei stets höher. Das nichtklassische Zwitterion **210** zeigt sich stets als Minimum zwischen zwei flachen Barrieren. Auffallend ist, dass beide DFT-Funktionale die Stabilität des Allyl-stabilisierten Zwitterions **202** überschätzen. Somit zeigt sich in der Betrachtung mit PBE0 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zwischen **202** und dem sich anschließenden C₆F₅-Übertrag TS₂₀₂₋₁₉₅. Für B97M-V ergibt sich die Bildung des nichtklassischen Zwitterions in TS₂₀₈₋₂₁₀ aus dem Hydroborierungsprodukt **193** als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Die Gesamtbarrieren bleiben jedoch mit 16,0 kcal mol⁻¹ vergleichbar zur Barriere auf revDSD-PBEP86-Niveau (14,6 kcal mol⁻¹).

Experimentelle Untersuchungen des Mechanismus

Um diesen mechanistischen Vorschlag weiter zu untersuchen, wurden zudem Deuterierungsexperimente durchgeführt. Die Umsetzung von COT mit Piers' Boran- d_1 ($\text{DB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$) liefert **195- d_1** mit einer Inkorporation des Deuteriums von bis zu 83% (nach $^2\text{D-NMR}$) in *endo*-Position in der Methylenbrücke (Schema 45a). Dies ist im Einklang mit dem postulierten Mechanismus (Abbildung 16, siehe auch Abbildung A-33).



Schema 45: Mechanistische Untersuchungen zur Bildung von **195**. Oben: Bildung von **195- d_1** bei der Reaktion mit Piers' Boran- d_1 . Unten: Abfangen des Zwitterions **208** als Phosphin-Addukt **211a**. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Das Auftreten der Vielzahl von zwitterionischen Intermediaten legt nahe, dass durch Zugabe einer geeigneten Base ein Abfangen von Intermediaten möglich sein sollte. Als geeignete Base konnte hierfür $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ verwendet werden. Bei der Zugabe von COT zu einer äquimolaren Mischung aus Piers'-Boran und $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ wird die Bildung der zwitterionischen Spezies **211a** beobachtet (Schema 45b). Durch die sterische Abschirmung des Phosphins wird die Dissoziation des schwachen Addukts $[\text{H}[\text{B}] \cdot \text{P}(t\text{-Bu})_3]$ möglich. Das im Gleichgewicht freigesetzte Piers' Boran kann nun das vorliegende COT hydroborieren. Durch die nachfolgende Koordination der Doppelbindung an das Bor-Zentrum bildet sich nun die erste zwitterionische Zwischenstufe **208**. Diese wird nun durch Koordination von $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ in das stabilere Zwitterion **211a** überführt. Durch eine Kristallisation durch Übersichten der konzentrierten Reaktionslösung mit *n*-Pentan bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **211a** in 43% Ausbeute erhalten werden. Über längere Zeit bei RT oder durch gelindes Erwärmen auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ kann in einer Lösung in DCM die Bildung von **195** und die

Freisetzung von $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ per NMR beobachtet werden. Zudem konnte **211** auch per SC-XRD charakterisiert werden. Die berechnete Struktur von **211** zeigt im Vergleich zur Kristallstruktur nahezu identische Bindungslängen (Abbildung 18). Das anionische Bor-Zentrum ist deutlich kovalent mit beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatomen verbunden. Ebenso zeigen die C-C-Bindungslängen die beiden versetzt zueinander befindlichen Doppelbindungen im Grundgerüst.

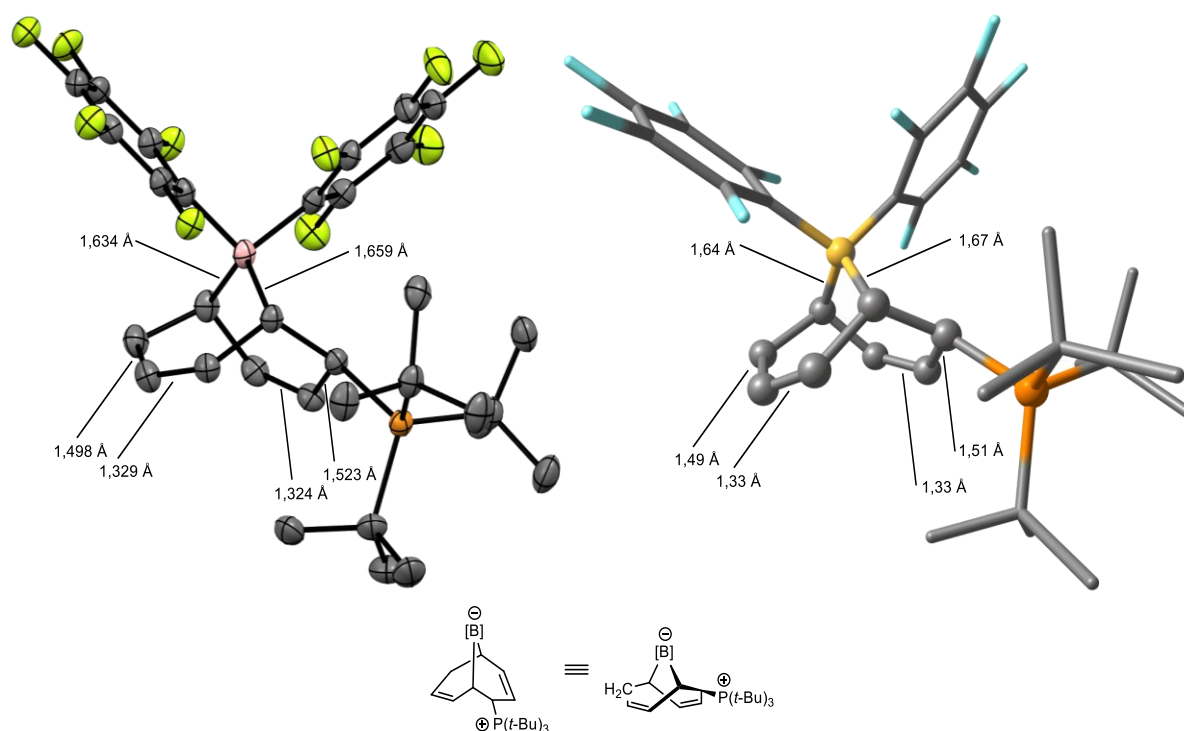


Abbildung 18: SC-XRD-Struktur (links) und berechnete Struktur (rechts) von **211a**. Ausgewählte Bindungslängen in Å. H-Atome zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Neben dem Abfangen des Intermediates **211a** stellt ein Abfangen bzw. Isolieren des nichtklassischen Zwitterions **210** in Form eines Adduktes eine Möglichkeit dar, den Mechanismus weiter zu untermauern. Daher wurde die Bildung eines solchen Adduktes (**212**) computerchemisch untersucht. Um ein solches Addukt in einer direkten Reaktion wie oben (Schema 45 unten) aus COT und einem Piers' Boran-Addukt zu bilden, muss hierfür die freie Bildungsenthalpie für das Zwitterion **212** größer als die des Zwitterions **211** sein. Ebenso könnte die Bildung von **212** auch durch Verdrängen von $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ aus **211a**, durch die Zugabe eines geeigneten Liganden (**213**), möglich sein. In beiden Fällen müsste jedoch **212** die energetisch günstigste Komponente im Gleichgewicht zwischen $\text{P}(t\text{-Bu})_3$, dem Liganden **213** und den beiden betrachteten Zwitterionen (**208/210**) sein. Dieses beschriebene Gleichgewicht und dessen schematische PES in Referenz zur konkurrierenden Umlagerung ist in Abbildung 19 dargestellt.

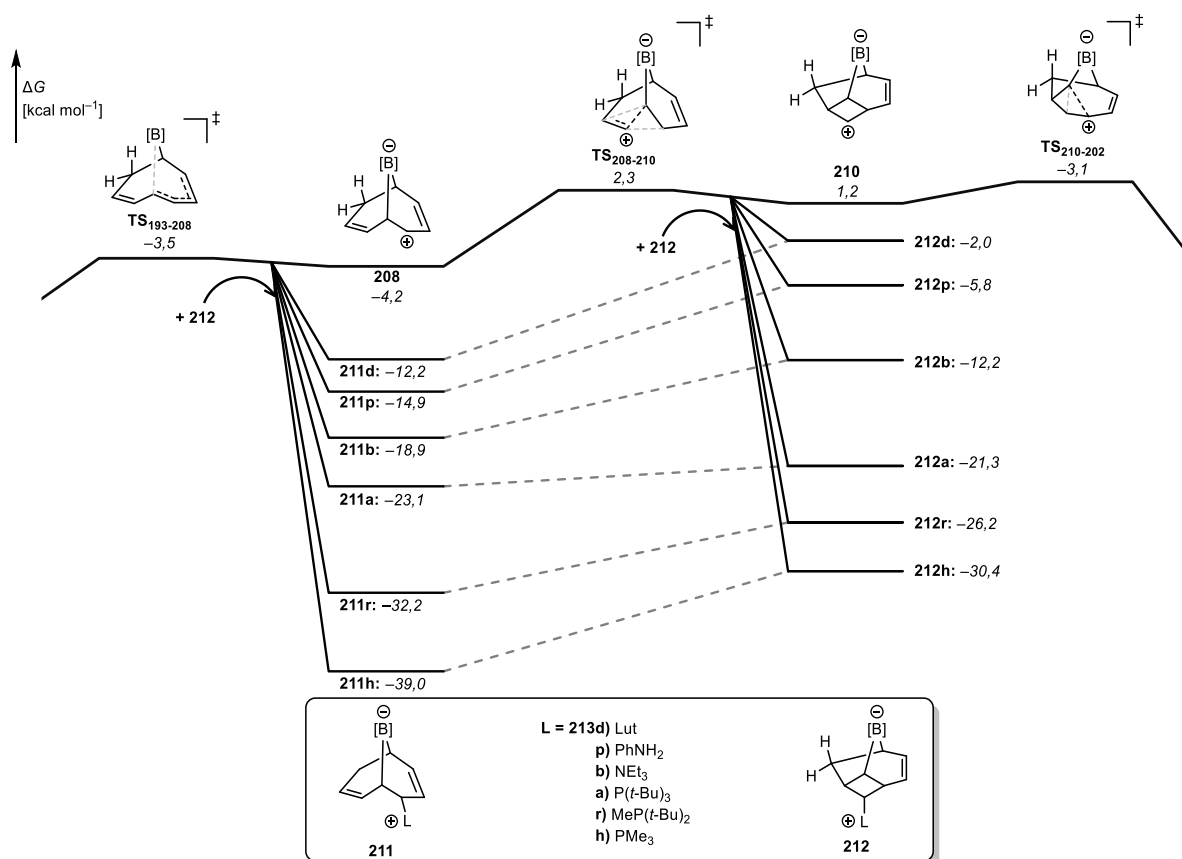


Abbildung 19: Schematische PES für Bildung von Addukten (**211/212**) mit verschiedenen Liganden (**213**) im Walk-Shift. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle untersuchten Liganden dargestellt. Vollständige Übersicht in Tabelle A-2. PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

Für schwache Donoren (OPe₃, **213g**) und sterisch gehinderte Basen (PhNH₂, **213p**; NEt₃**213b**) zeigte sich die Bildung aller Addukte ungünstiger als die analogen P(*t*-Bu)₃-Addukte. Mit abnehmendem sterischem Anspruch wird die Bildung von **212** gegenüber der von **211a** bevorzugt. Für alle betrachteten Liganden (**213a-t**) zeigen sich die Addukte **211** energetisch günstiger als die entsprechenden Addukte des nichtklassischen Zwitterions (**212**). Somit kann für keine der betrachteten Basen eine Beobachtbarkeit eines Adduktes **212** angenommen werden. Zudem ist der Energieunterschied zwischen dem Übergangszustand der Bildung des nichtklassischen Zwitterions (TS₂₀₈₋₂₁₀) und dem des Walk-Shifts (TS₂₁₀₋₂₀₂) sehr gering. Aufgrund dieser geringen energetischen Differenz (0,8 kcal mol⁻¹) ist eine Beobachtbarkeit von **212** auch unwahrscheinlich, wenn für eine Base das Addukt des nichtklassischen Zwitterions **212** als stabilste Spezies des Gleichgewichts gefunden würde.

Bedeutung für die Tetramerisierung von Phenylacetylen

Auch wenn die Umsetzung von COT mit Piers' Boran nicht das initial erwartete Pentalen **194** liefert, konnte für diese Umwandlung ein produktiver Mechanismus gefunden werden. Hieraus

ergibt sich jedoch die Frage, inwieweit dieser Umlagerungsmechanismus auf die Bildung des Tetrahydropentalen **151** übertragen werden kann. Die im vorliegenden Mechanismus gefundene ungewöhnliche Umlagerung bietet einen energetisch günstigen Zugang zum Zwitterion **202** als mögliches Intermediat. Sollte ein analoges Intermediat auch für **172** kinetisch erreichbar sein, sollte dessen offene Form analog zu **203** eine ideale Ausgangsverbindung für eine intramolekular katalysierte VCP-CP-Umlagerung sein. Zudem sollte in diesem Fall durch die Phenyl-Substitution die Barriere der VCP-CP-Umlagerung nochmals niedriger sein. Daher wurde diese Umwandlung ausgehend von **171** computerchemisch untersucht. Die hierbei erhaltene schematische PES zeigt sich bis auf eine Ausnahme vergleichbar zur „Walk“-Umlagerung von **193** zu **195** (Abbildung 20).

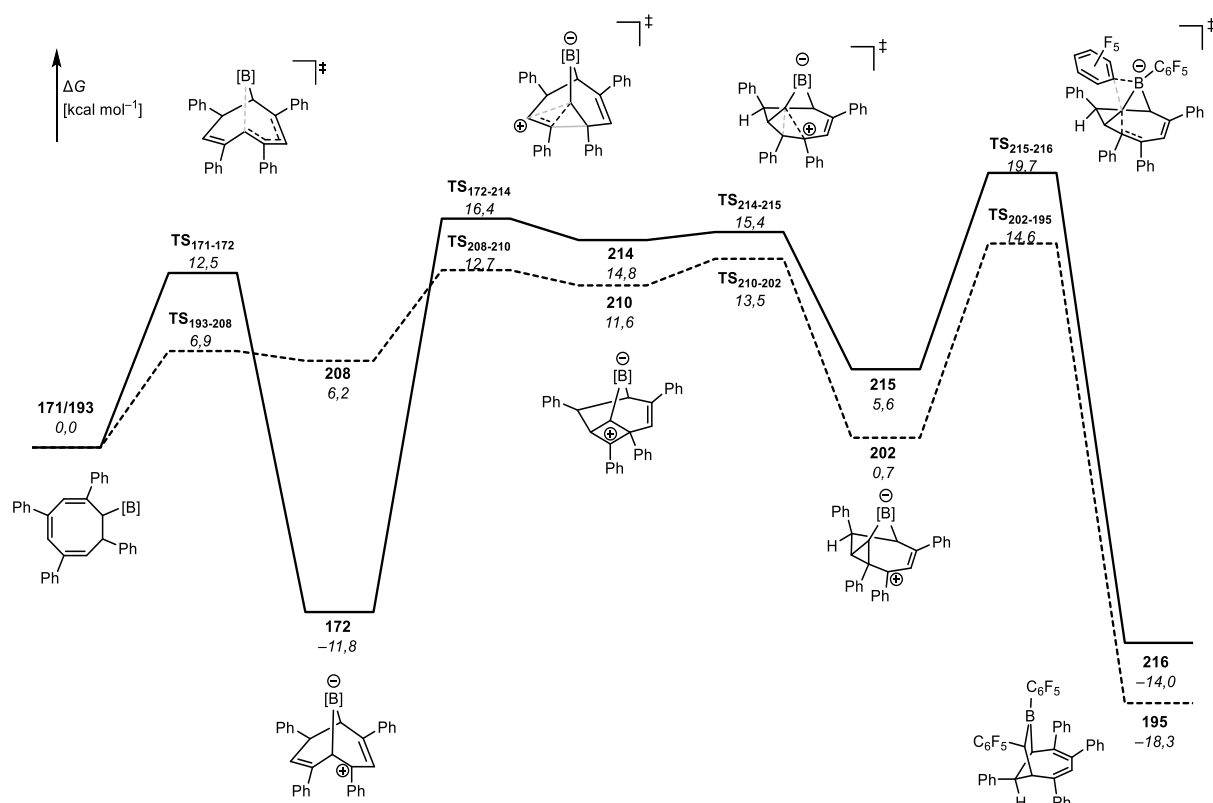
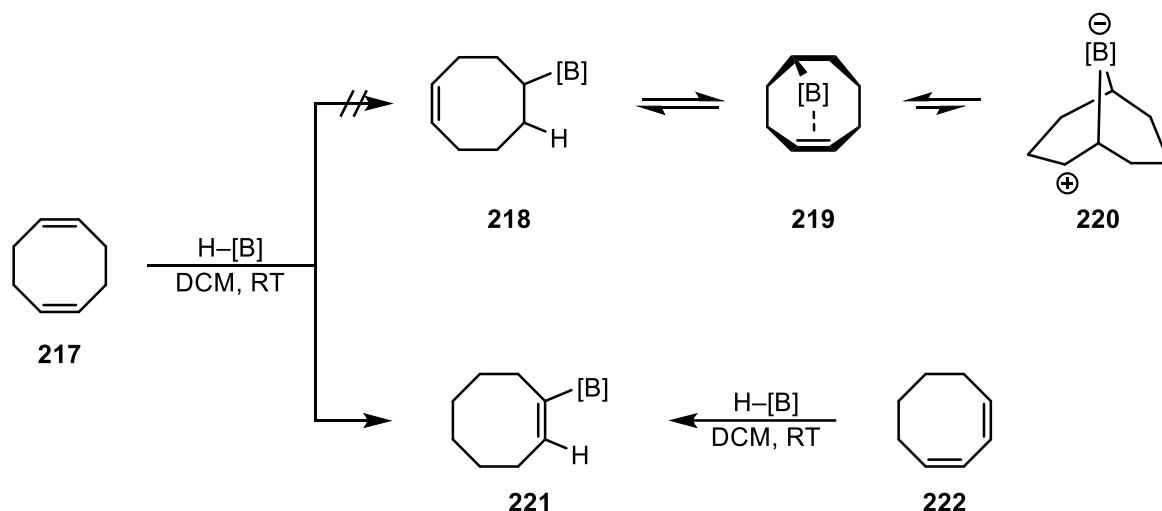


Abbildung 20: Durchgezogene Linie: Schematische PES der oben gefundenen Umlagerungssequenz für das zuvor untersuchte Phenyl-Substituierte Cyclooctatrien **171**. Gestrichelte Linie: Referenz-PES für die Umlagerung des Stammsystems **193** in **195**. PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

Die Bildung des verbrückten Zwitterions **172** ausgehend vom Phenyl-substituierten Cyclooctatrien **171** ist deutlich endergon. Das übrige Reaktionsprofil zeigt sich hingegen vergleichbar mit dem unsubstituierten Cyclooctatrien **193**. Durch diese stabilisierende Koordination in **172** erhöhen sich auch hier die nachfolgenden Barrieren. Die Barriere der Bildung des angestrebten Intermediates **215** ergibt sich mit 28,2 kcal mol⁻¹ (TS₁₇₂₋₂₁₄) als zu hoch, um bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen überwindbar zu sein.

Um die in den oben gefundenen Mechanismen auftretenden π -B-Wechselwirkungen besser zu verstehen, sollten diese durch ein weiter simplifiziertes Modell experimentell und computerchemisch untersucht werden.



Schema 46: Konzeptionierte Synthese des Alkenylborans **218** zur Untersuchung der B- π -Interaktion in **219** und beobachtetes Alkenylboran **221**. $[\text{B}] = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Durch die Hydroborierung von 1,5-Cyclooctadien (1,5-COD, **217**) sollte das Alkylboran **218** als Derivat von **193** dargestellt werden. Die hierin fehlende Konjugation des π -Systems sollte somit eine Umlagerung, wie für COT und Piers' Boran beobachtet, unterbinden. Eine mögliche Koordination des π -Systems an das gegenüberliegende Bor-Zentrum (**220**) würde zudem in diesem Fall nicht durch die Bildung eines Allyl-Kations stabilisiert werden. Durch Ausschluss der Koordination sowie der Folgereaktivität sollte die π -B-Wechselwirkung im Gleichgewicht beobachtbar sein (Schema 46).

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von Piers' Boran und 1,5-COD konnte jedoch keine Bildung des Alkylborans **218** beobachtet werden. Stattdessen zeigte sich die quantitative Bildung einer einzelnen neuen Spezies: So zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ ein charakteristisches Triplett bei $\delta = 7,07$ ppm. Durch Kristallisation aus einer konzentrierten DCM-Lösung nach Überschichten mit *n*-Pentan konnte das Produkt mittels NMR und SC-XRD als **221** charakterisiert werden (Abbildung 21). Ebenso kann **221** durch Einengen der Reaktionslösung im Vakuum und anschließende Sublimation unter Hochvakuum in Ausbeuten von bis zu 91% erhalten werden. Auch durch die Umsetzung von 1,3-COD (**222**) mit Piers' Boran wird die Bildung von **221** beobachtet. In der erhaltenen Kristallstruktur kann die Doppelbindung innerhalb des Achtringes

deutlich lokalisiert werden. Durch die vorliegende B-C(sp²)-Bindung muss somit mindestens ein Wasserstoff-Atom im Reaktionsverlauf auf das übrige Ringsystem übertragen worden sein.

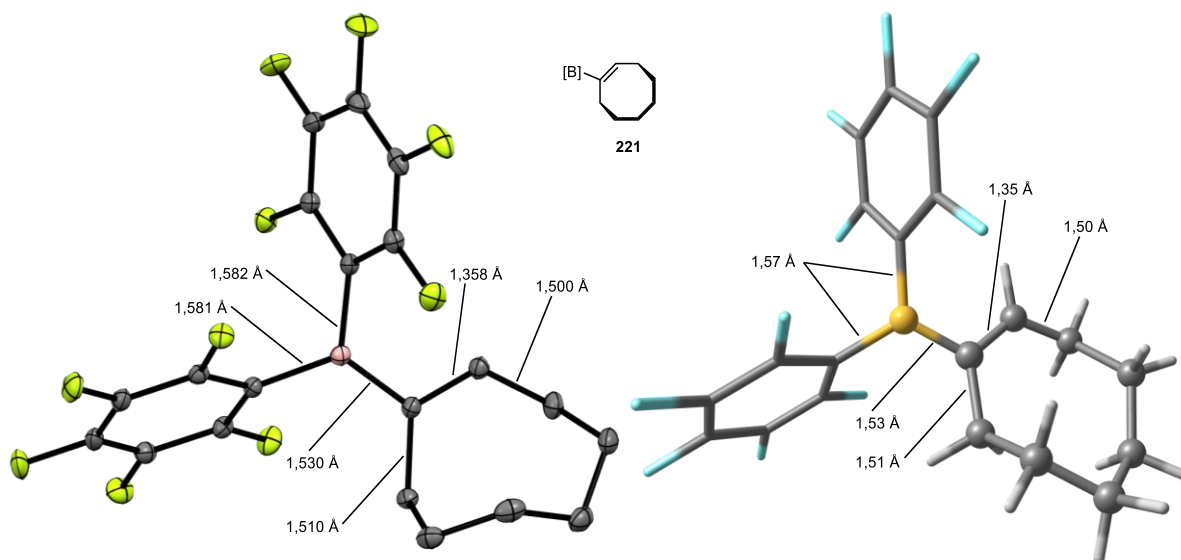


Abbildung 21: SC-XRD Struktur (links) und optimierte Struktur (rechts) von **221**. C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

Die Beobachtung, dass **220** aus 1,3- und 1,5-COD gebildet wird, ließe sich durch eine stattfindende Isomerisierung zwischen 1,5- und 1,3-COD erklären. Als möglicher Mechanismus dieser Isomerisierung wurde zunächst eine Sequenz aus Hydroborierung und *retro*-Hydroborierung computerchemisch untersucht (Abbildung 22). So zeigt sich die Barriere der Hydroborierung von 1,5-COD mit 9,0 kcal mol⁻¹ vergleichbar mit z.B. der Hydroborierung von Phenylacetylen oder COT. Jedoch zeigt sich die hier ablaufende Hydroborierung deutlich weniger exotherm (-14,0 kcal mol⁻¹) als z.B. die von Phenylacetylen (-34,9 kcal mol⁻¹, Abbildung 7). Dies erscheint zunächst kontraintuitiv: Die in Phenylacetylen gebrochene Dreifachbindung ist schwächer als die in 1,5-COD gebrochene Doppelbindung. Diese Betrachtung vernachlässigt jedoch die Bindungssituation der Produkte. Im aus Phenylacetylen gebildeten Alkenylboran **146** trägt die gebildete B-C(sp²)-Bindung zu einer größeren Stabilisierung bei. Einerseits erlaubt die sp²-Hybridisierung durch die größeren Bindungswinkel einen größeren Abstand der Substituenten zueinander. Dies fällt durch das sterisch besonders anspruchsvolle B(C₆F₅)₂-Fragment deutlich ins Gewicht. Zudem ermöglicht die benachbarte Doppelbindung eine Stabilisierung durch Konjugation ($\pi_{CC} \rightarrow p_B$). In Alkylboranen, wie **218**, sind diese beiden Mechanismen der Stabilisierung durch die sp³-Hybridisierung nicht möglich. So zeigt sich das, als Produkt der Reaktion beobachtete, Alkenylboran **221** nochmals -2,2 kcal mol⁻¹ stabiler als das tiefst liegende Alkylboran **218** auf der PES der Isomerisierung.

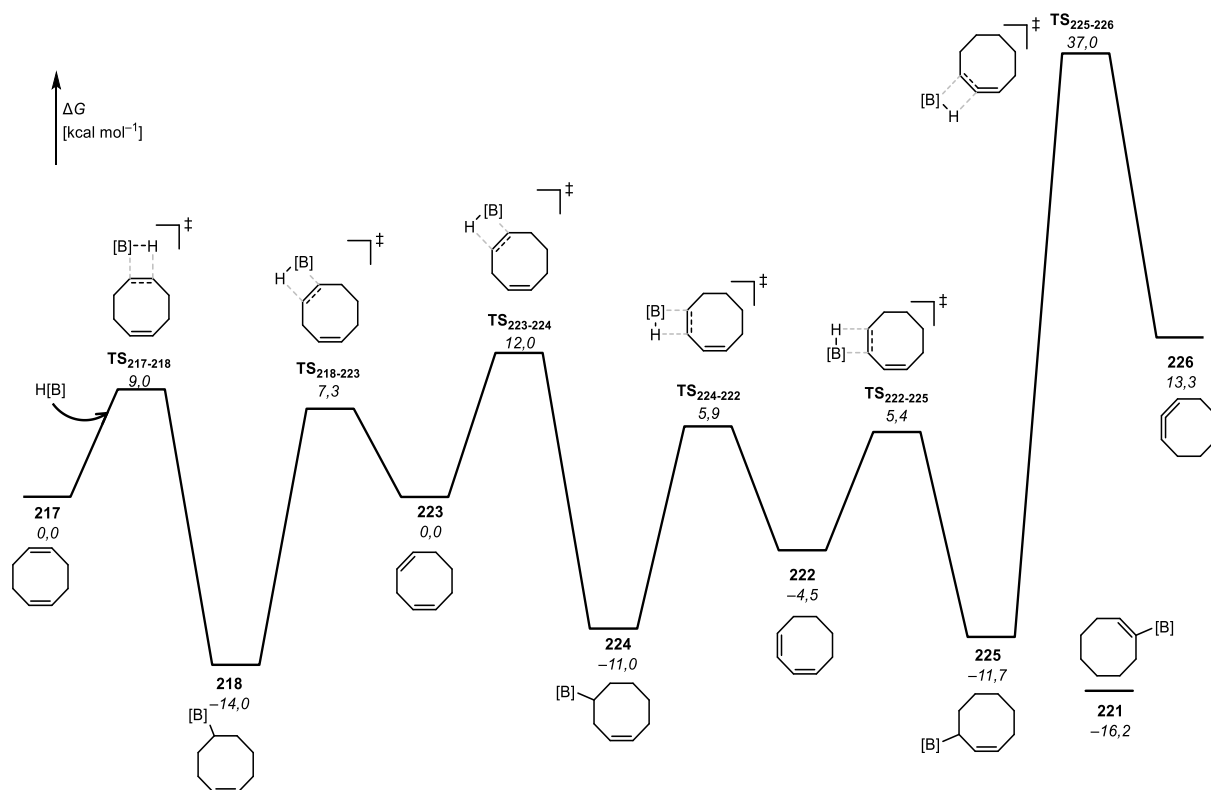


Abbildung 22: PES für die Isomerisierung von Cyclooctadien durch konsequente Hydroborierung und retro-Hydroborierung.

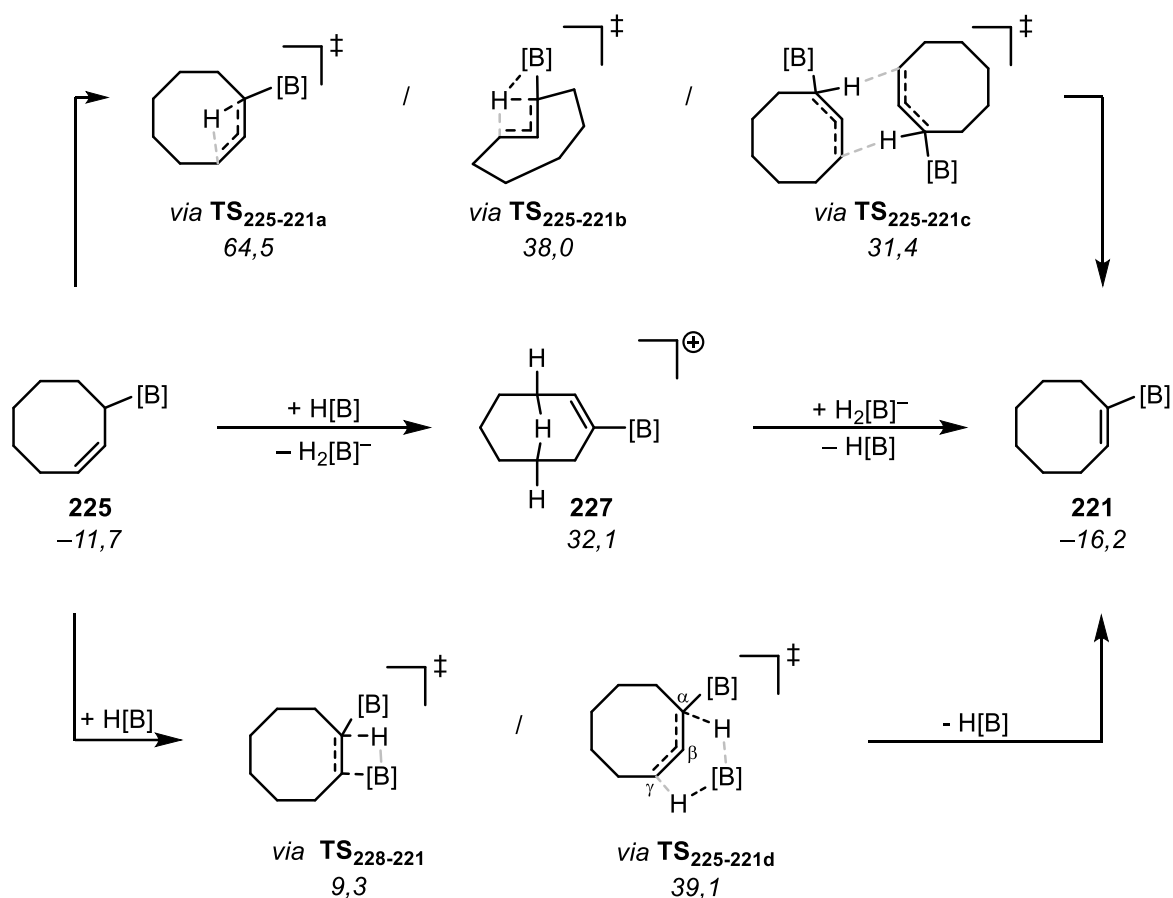
PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = B(C₆F₅)₂.

Von den betrachteten Isomeren des COD zeigt sich das Allen **226** als nicht zugänglich. Deshalb wurde die Bildung von Cyclooctin hieraus nicht in Betracht gezogen. Beide Isomere wären zwar imstande in einer Hydroborierung das beobachtete Alkenylboran **221** zu bilden, deren Bildung über eine Barriere von 51,0 kcal mol⁻¹ (TS₂₂₅₋₂₂₆) ist jedoch als sehr unwahrscheinlich anzusehen. Ausgehend vom energetisch günstigsten Alkylboran **218** sind jedoch alle anderen COD- und Alkylboran Isomere mit einer maximalen Barriere von 26,0 kcal mol⁻¹ erreichbar.

Somit wurden die weiteren Untersuchungen auf diese Spezies beschränkt (Schema 47). Als erste Möglichkeit wurde daher ein direkter 1,3-H-Shift untersucht (TS_{225-221a}). Dieser zeigt sich jedoch, auch bei Beteiligung des Bor-Zentrums (TS_{225-221b}), mit einer Barriere von 52,1 kcal mol⁻¹ deutlich zu hoch, um bei den vorliegenden Bedingungen thermisch überwunden werden zu können.

Fasst man die Umwandlung von **225** in **221** im weiteren Sinne als eine Tautomerie auf, ist neben einem intramolekularen, auch ein bimolekularer Tautomerisierungsprozess denkbar. Ein konzertierter, symmetrischer Übergangszustand konnte jedoch nicht gefunden werden. Durch den sterischen Anspruch der B(C₆F₅)₂-Gruppen einerseits und der verhinderten Flexibilität des cyclischen Systems ist zudem von einer hohen Barriere für diesen auszugehen. Neben diesem konzertierten Reaktionsverlauf ist jedoch ein schrittweiser Verlauf über ionische Zwischenstufen

denkbar. Die niedrigste hierfür gefundene Barriere (**TS**_{225-221c}) ist mit 43,1 kcal mol⁻¹ deutlich zu hoch, um thermisch überwunden zu werden.



Schema 47: Untersuchte Pfade zur Bildung von Alkenylboran **221**. Oben: 1,3-H-Shifts. Mitte: durch die Bildung eines Cyclooctyl-Kations. Unten: Katalyse durch Piers' Boran. Kursiv: ΔG [kcal mol⁻¹]. [B] = B(C₆F₅)₂.
PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c.

Alle im Reaktionsverlauf gebildeten Borane können zudem ihrerseits stets auch als starke Lewis-Säuren fungieren. Durch ein Hydrid-Abstraktion aus **225** in α -Position würde ein Cyclooctyl-Kation **227** gebildet werden. Diese konnten bereits durch die Reaktion von Halogenalkanen mit SbF₅ erzeugt und bei niedrigen Temperaturen per NMR nachgewiesen werden.^[222] Die in IR-Spektren beobachteten Signale sind dabei im Einklang mit quantenmechanischen Rechnungen.^[223] Ein Übertrag des zuvor abstrahierten Hydrids auf eines der beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatome würde somit das Alkenylboran **221** bilden. Bei Berechnungen verschiedener Lösungsmittel-separierten Ionenpaare (SSIP) zeigte sich jedoch kein geeignetes: Als stabilstes SSIP zeigt sich **227**⁺/H₂[B]⁻, dessen Bildung mit einer freien Bildungsenthalpie von 47,1 kcal mol⁻¹ als unwahrscheinlich angesehen werden kann. Gegen diesen Reaktionspfad sprechen zudem auch

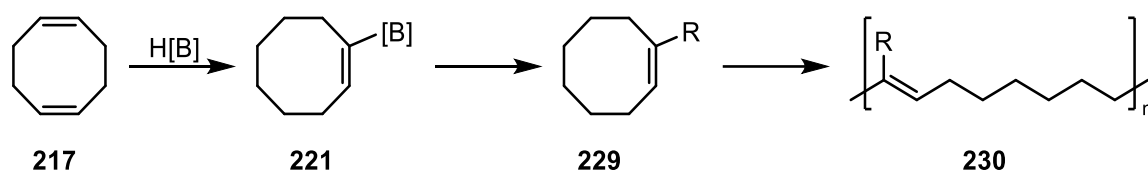
die experimentellen Beobachtungen zu Cyclooctyl-Kationen: Diese zerfallen bereits bei Temperaturen von $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ in das deutlich stabilere, tertiäre Methylcycloheptyl-Kation.

Durch eine *retro*-Hydroborierung können im Reaktionsgemisch stets kleine Mengen Piers' Boran freigesetzt werden. Dieses freie Boran wäre somit auch imstande **225** zu hydroborieren und das Diboran **228** zu bilden. Eine erneute *retro*-Hydroborierung in **TS**₂₂₈₋₂₂₁ des gebildeten Diborans ermöglicht dann die Bildung des beobachteten Alkenylborans **221**. Bezieht man die endergone Freisetzung von Piers' Boran mit ein ($\Delta G = 14,0\text{ kcal mol}^{-1}$), ergibt sich für diese Sequenz eine Barriere von $37,4\text{ kcal mol}^{-1}$. Ein konzertierter H-Shuttle welcher durch freies Piers' Boran ermöglicht wird, wurde ebenso untersucht. Durch die sp^2 -Hybridisierung am γ -Kohlenstoff zeigt sich in **TS**_{225-221d} ein stark verzerrter Sechsring. Unter Einbezug der vorangegangenen Freisetzung von Piers' Boran zeigt sich diese Barriere mit $53,2\text{ kcal mol}^{-1}$ als nicht überwindbar.

Ausblick

Klassischerweise werden Alkenylborane durch Hydroborierung von Alkinen dargestellt. Das Alkenylboran **221** wäre somit durch die Hydroborierung von Cyclooctin darzustellen. Dieses kleinste isolierbare, unsubstituierte Cycloalkin ist jedoch nur unter großen Aufwand darstellbar.^[224] Durch die hierin beschriebene Synthese kann **221** jedoch einfach aus Piers' Boran und kommerziell erhältlichem COD dargestellt werden.

Wie bereits mehrfach gezeigt wurde, können ähnliche Borane auch als Edukte in metallkatalysierten Kupplungsreaktionen eingesetzt werden.^[150,152,194,225] Hierdurch könnten durch etablierte Synthesewerkzeuge eine Vielzahl verschiedener, 1-substituierter Cyclooctene (**229**) hergestellt werden (Schema 48). Diese sind interessante Ausgangsprodukte für die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) oder die lebende ROMP.^[226] Ebenso konnten durch die ROMP von Cycloocten-Derivaten Formgedächtnispolymere^[227] oder IR-emittierende Polymere^[228] dargestellt werden.



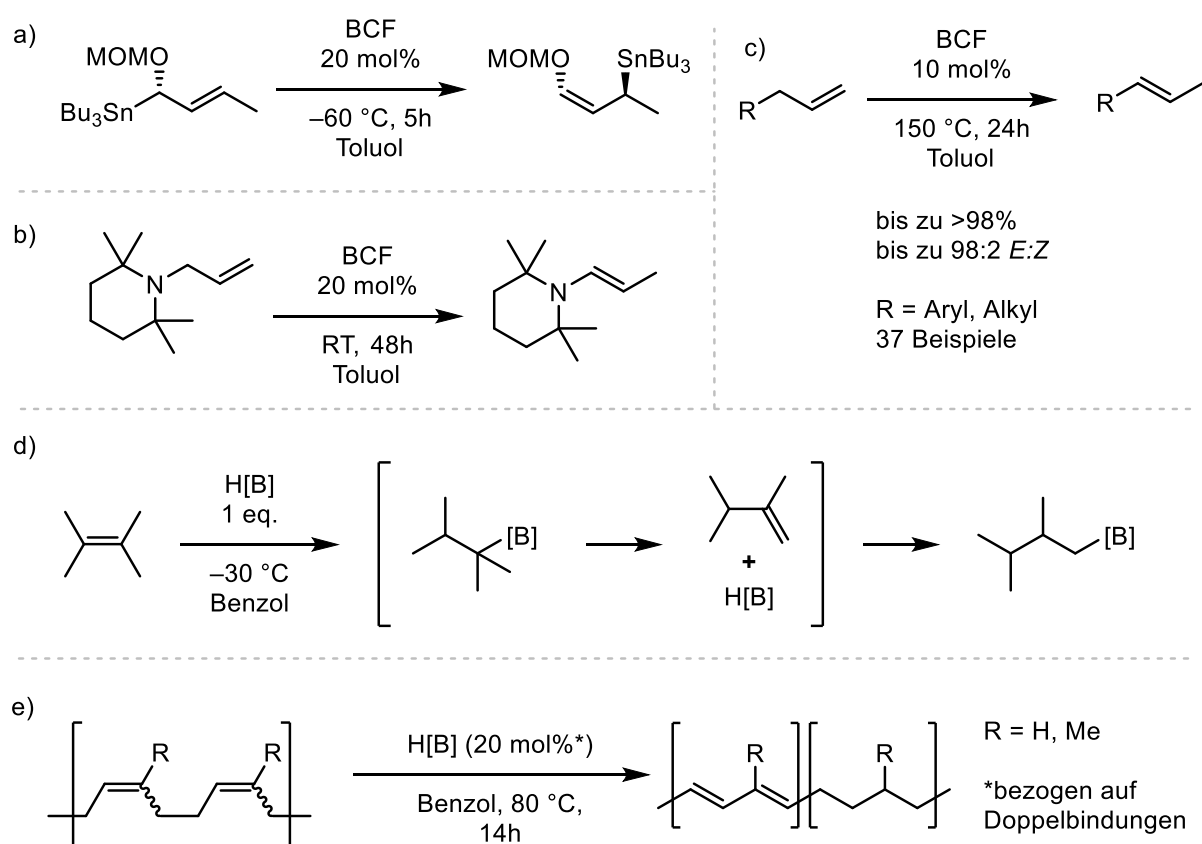
Schema 48: Mögliche Sequenz aus Hydroborierung, Funktionalisierung und ROMP.

Um den Mechanismus weiter aufzuklären, könnten weitere experimentelle und computerchemische Untersuchungen hilfreich sein. Bisher wurde keine photochemische Anregung des Systems untersucht. Durch diese könnten Intermediate gebildet werden, aus denen die Bildung von **221** nachvollzogen werden kann. Neben den entsprechenden Rechnungen ist hierzu auch das Durchführen der Reaktion unter Lichtausschluss oder in Gegenwart von Radikalfängern möglich. Ebenso wurde der Einfluss des Lösungsmittels in den Berechnungen nur implizit betrachtet. Berechnungen unter Miteinbeziehen von expliziten Lösungsmittelmolekülen könnten hierzu in Verbindung mit einem experimentellen Screening anderer Lösungsmittel durchgeführt werden. Auch der Einbezug von Tunnelprozessen in die computerchemische Betrachtung kann hierfür nützlich sein.

Aus der in Abbildung 22 gezeigten PES ergibt sich jedoch eine weitere Folgerung: Durch die niedrigen Barrieren der Hydroborierung und *retro*-Hydroborierung könnten diese auch für die Isomerisierung von anderen ungesättigten Systemen genutzt werden.

Piers' Boran katalysierte Isomerisierung von Olefinen

Für die katalytische Isomerisierung von Olefinen kommen typischerweise verschiedenste Übergangsmetall-Systeme zum Einsatz.^[229] Eine Olefin-Isomerisierung durch das elektronenarme Boran BCF konnte die Gruppe um Gill mit der Isomerisierung von Allyl-Stannanen beschreiben. Nach einer Addition an der Doppelbindung durch BCF kann der Stannyl-Rest auf ein weiteres Substratmolekül übertragen werden. Diese kann dann analog durch einen Übertrag der initial im Molekül befindlichen Stannyl-Funktion auf ein weiteres Substratmolekül das Isomerisierungsprodukt bilden (Schema 49a).^[230]



Schema 49: Isomerisierung von Alkenen durch elektronenarme Borane.

Ebenso beschrieben Erker und Mitarbeitende eine BCF-katalysierte Isomerisierung eines Allyl-Amins als ein substratspezifisches Beispiel. Hierbei wird nach der Hydrid-Abstraktion durch BCF ein Iminiumion gebildet. Durch den Rückübertrag des Hydrids auf das Iminiumion bildet sich das Isomerisierungsprodukt (Schema 49b).^[231]

Eine breitere Anwendbarkeit dieser Reaktivität konnte jüngst die Arbeitsgruppe um Morrill zeigen. Für über 30 Substrate beschrieben Sie die Isomerisierung von Alkyl- und Aryl-substituierten Olefinen durch BCF (Schema 49c).^[232] Diese Beobachtungen konnten sie zudem auf

Allylsilane ausweiten: Nach der Isomerisierung durch BCF konnten die erhaltenen Alkenylsilane in einer Hiyama-Kupplung in diverse funktionalisierte Styrol-Derivate überführt werden.^[233] Somit konnten auch Produkte dargestellt werden, die aufgrund störender funktioneller Gruppen nicht für eine direkte Isomerisierung geeignet wären. Für den zugrundeliegenden Mechanismus der Isomerisierung schlugen die Autoren eine Hydrid-Abstraktion sowie durch das Boran unterstützte 1,2- und 1,3-H-Shifts vor.

In der stöchiometrischen Hydroborierung von beispielsweise Tetramethylethylen durch Piers' Boran beschrieben Piers und Mitarbeitende ebenso die Bildung der thermodynamischen Produkte bei RT und unterhalb. Diese Beobachtung führte er auf eine nachfolgende Sequenz aus *retro*-Hydroborierung und erneuter Hydroborierung zurück (Schema 49d).^[191] Während der Anfertigung dieser Arbeit konnte die Arbeitsgruppe um Johnson eine solche Sequenz aus Hydroborierung und *retro*-Hydroborierung nutzen, um mit katalytischen Mengen Piers' Boran Polyolefine in konjugierte Polymere umzuwandeln (Schema 49e).^[234]

Die Isomerisierung von Olefinen über eine Sequenz aus Hydroborierung und *retro*-Hydroborierung wurde daher computerchemisch untersucht (Abbildung 23). Dabei wurde Allylbenzol (**231**) als Stammsystem betrachtet. Im Unterschied zu den vorangegangenen Rechnungen in diesem Kapitel wurden hierbei die Optimierungen ohne implizite Lösungsmittelkorrektur durchgeführt. Hierfür wurde der Lösungsmiteleinfluss durch Berechnungen der elektronischen Energie unter Verwendung des SMD-Modells^[177] miteinbezogen. Hierdurch konnte auch der Übergangszustand der ersten Hydroborierung (**TS**₂₃₁₋₂₃₂) lokalisiert werden, der bei Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur nicht gefunden werden konnte. Beide Methoden der Berechnung zeigen aufgrund der geringen Ausbildung von Partialladungen nur geringfügige Abweichungen voneinander. Die hier diskutierten Enthalpien können als direkt vergleichbar mit den anderen Berechnungen dieses Teils betrachtet werden. Für einen Vergleich der berechneten Enthalpien beider Methodiken siehe Abbildung A-35.

Ausgehend von den Edukten zeigt sich die Markownikow-Hydroborierung **TS**₂₃₁₋₂₃₂ mit einer geringen Barriere von 7,8 kcal mol⁻¹. Die Produktbildung ist mit -16,6 kcal mol⁻¹, wie zu erwarten, nur leicht exergon. Das hierbei gebildete Alkylboran **232** stellt zudem das geschwindigkeitsbestimmende Intermediat dar (RDI). Die Rückreaktion und Freisetzung von Piers' Boran ist jedoch thermisch überwindbar. Die Barriere der *anti*-Markownikow-Hydroborierung **TS**₂₃₁₋₂₃₃ zeigt sich nur 3,1 kcal mol⁻¹ höher (27,5 kcal mol⁻¹). Aus dem so gebildeten Intermediat **233** ist das beobachtete Alken **234-E** über eine niedriger liegende Barriere **TS**_{232-234-E} erreichbar (18,7 kcal mol⁻¹). Die Bildung von **234-Z** über **TS**_{233-234-Z} zeigt eine höhere Gesamtbarriere (25,1 kcal mol⁻¹). Dieser Reaktionsschritt ist jedoch reversibel, sodass über eine Hydroborierung von **234-Z** auch wieder das Intermediat **233** zurückgebildet werden kann. Die

Triebkraft der Reaktion zeigt sich mit $-5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und kann auf die vorhandene Konjugation im Produkt **234-E** zurückgeführt werden. Durch sterische Repulsion (Allylspannung) ist die Bildung des *Z*-Alkens **234-Z** weniger günstig. Das in der letzten *retro*-Hydroborierung ($\text{TS}_{233-234-E}$) freigesetzte Piers' Boran kann nun mit einem weiteren Äquivalent Allylbenzol in einer Hydroborierung das geschwindigkeitsbestimmende Intermediat **232** bilden.

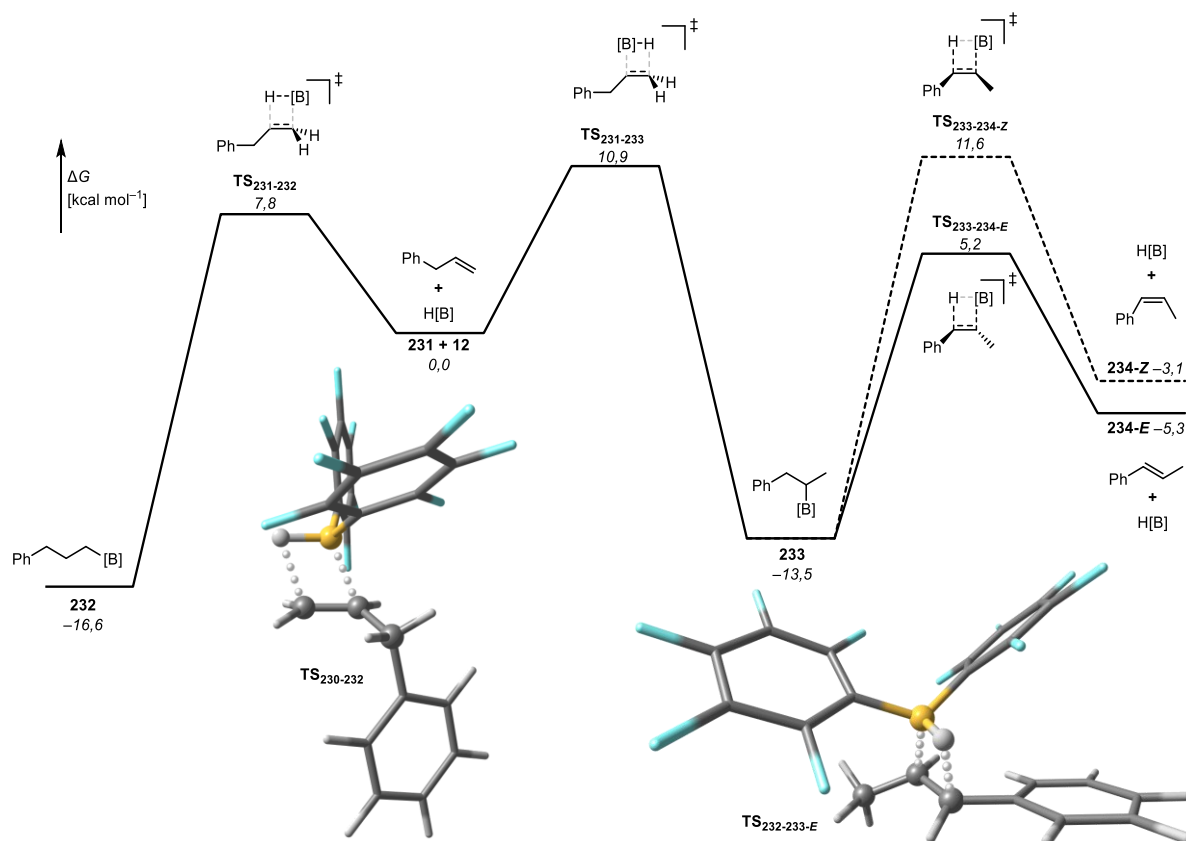
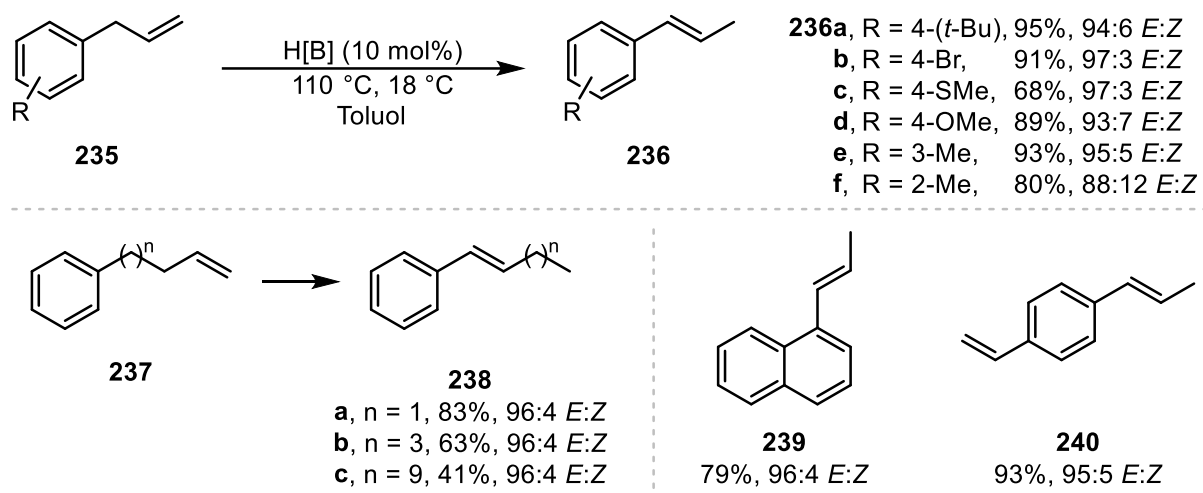


Abbildung 23: Schematische PES der Isomerisierung von Allylbenzol in Toluol. Eingesetzt: Optimierte Strukturen der Übergangszustände $\text{TS}_{230-232}$ und $\text{TS}_{232-234-E}$. revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//PBEh-3c.[B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

Die berechnete Barriere von $27,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ spiegelt sich auch in experimentellen Beobachtungen wider: Erst ab Temperaturen über 120°C läuft diese mit zufriedenstellenden Ausbeuten ab.^[235] Mit elektronenreicheren Boranen wie Dicyclohexylboran (HBCy_2) oder 9-BBN (**79**) wird keine Isomerisierung beobachtet. Unter optimierten Reaktionsbedingungen konnte daraufhin eine Reihe von Substraten isomerisiert werden (Schema 50). So konnten *in-situ* Ausbeuten von bis zu 95% erreicht werden. Dabei tolerierte das System neben Olefinen auch Methyl-Ether und Methyl-Thioether. Zudem konnte die Isomerisierung auch über längere Kettenglieder hinweg durchgeführt werden. Neben der Isomerisierung von 1,5-COD zu 1,3-COD, welche auch unter ähnlichen Bedingungen wie Johnson und Mitarbeitenden^[234] beobachtet wurde, konnte auch 1,4-Cyclohexadien als cyclisches Dien zum 1,3-Cyclohexadien isomerisiert werden.



Schema 50: Übersicht: Ausgewählte Substrate bzw. Produkte der *E*-selektiven Isomerisierung Olefinen. [B] = B(C₆F₅)₂.

Das Alkylboran **231** konnte nach einer getrennten Synthese ebenso als Katalysator für die Isomerisierung eingesetzt werden. Dies ist in Übereinkunft mit der in den Berechnungen gefundenen Rolle von **231** als geschwindigkeitsbestimmendes Intermediat.

Teil 2: Zusammenfassung

Die Hydroborierung von ungesättigten Systemen durch Piers' Boran stellt einen einfachen und direkten Zugang zu diversen Organoboranen dar. Diese Produkte zeigen eine vielfältige Reaktivität in inter- und intramolekularen Folgereaktionen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Mechanismen fünf solcher Folgereaktionen untersucht, die nach einer initialen Hydroborierung verschiedenste Charakteristiken zeigen (Schema 51).

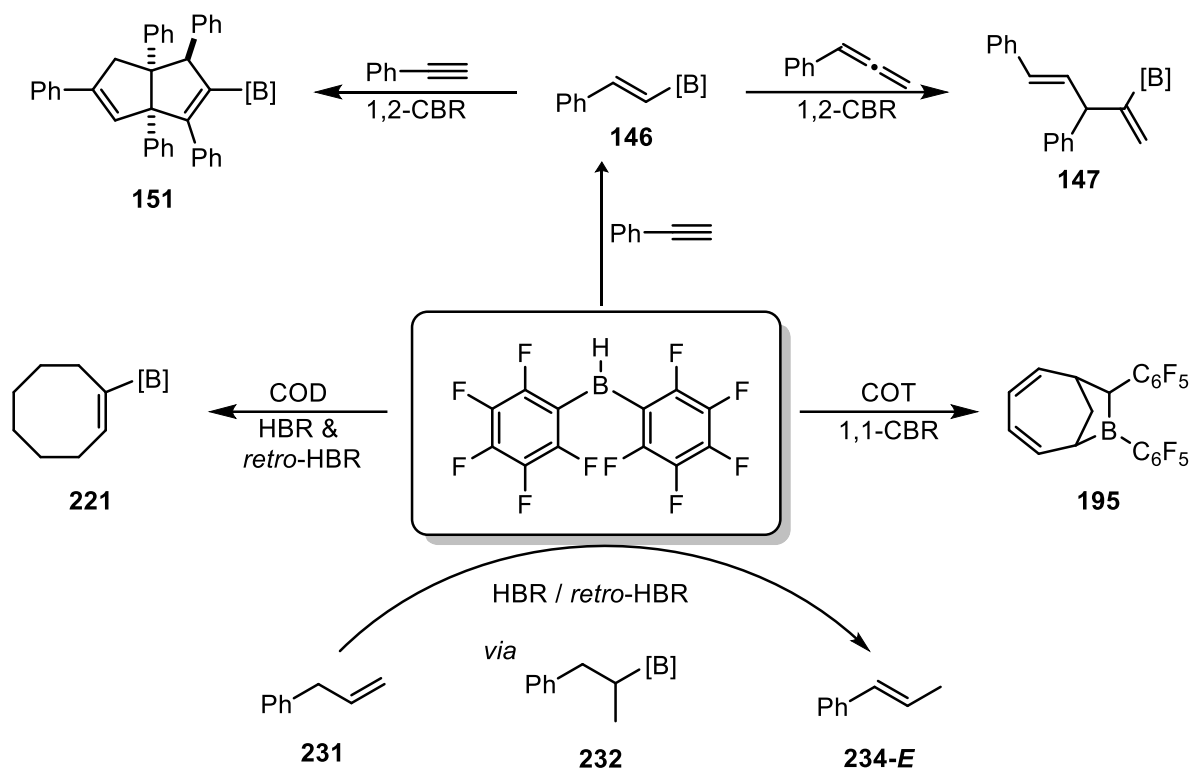
Das Alkenylboran **146** reagiert in Gegenwart von Phenylallen in einer schrittweisen Reaktion. Nach der geschwindigkeitsbestimmenden Koordination des Bor-Zentrums an das Allen unter Ausbildung eines intermediären Zwitterions **149** folgt der Übertrag des Styrol-Restes. Diese Ladungsausbildung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt konnte durch eine Hammett-Analyse bestätigt werden. Durch eine nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kupplung ergibt sich der Zugang zu synthetisch wertvollen 1,4-Dienen.

In Gegenwart eines Überschusses von Phenylacetylen reagiert das Alkenylboran **146** zum Tetrahydropentalen **151**. Durch die computerchemische Untersuchung konnte für diese Reaktion eine Sequenz aus konsekutiven 1,2-Carbaborierungen identifiziert werden. Durch die gleichzeitige Betrachtung von konkurrierenden C-C-Bindungsknüpfungen konnte gezeigt werden, dass eine Sequenz stereospezifischer 1,2-Carbaborierungen die wahrscheinlichste darstellt. Das hierdurch gebildete Tetraen **162** bildet dann in einer 8π -Elektrocyclisierung das Cyclooctatrien **171**. Durch die computerchemische Identifikation dieses Intermediates konnte dann eine Umlagerungssequenz vorgeschlagen werden, die mit der im Produkt **151** gefundenen Konfiguration im Einklang ist.

Durch die Hydroborierung von ungesättigten Achtring-Systemen zeigen sich in den so gebildeten Intermediaten neuartige Umlagerungen. Bei der Hydroborierung von COT durch Piers' Boran wird der Bicyclus **195** als Produkt erhalten. Durch computerchemische Untersuchungen konnte eine neuartige Umlagerungssequenz unter intermediärer Ausbildung eines nichtklassischen Zwitterions **210** identifiziert werden. Nach der Weiterreaktion in das stabilere Zwitterion **202**, findet die Bildung des Produktes **195** dann in einer 1,1-Carbaborierung statt. Dieser Mechanismus konnte zudem durch die Isolation eines vorab in der Reaktion gebildeten Intermediates **208** als Phosphin-Addukt **211a** gestützt werden. Ebenso im Einklang mit diesem Mechanismus sind die hierzu durchgeführten Deuterierungsexperimente.

In der Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien mit Piers' Boran kann das erwartete Hydroborierungsprodukt **218** nicht beobachtet werden. Jedoch konnte das Alkenylboran **221** identifiziert und in hohen Ausbeuten isoliert werden. Die hierbei durchgeführten

computerchemischen Untersuchungen weisen auf eine Isomerisierung durch konsequente *retro*-Hydroborierung und Hydroborierung als ersten Teil der Reaktionssequenz hin. Aus den so zugänglichen Intermediaten ist eine Bildung des Produktes über eine finale Hydroborierung von 1,2-Cyclooctadien oder Cyclooctin jedoch auszuschließen. Somit ist von einem H-Shift auszugehen, welcher das beobachtete Produkt bildet.



Schema 51: Untersuchte Folgereaktivität nach der Hydroborierung (HBR) durch Piers' Boran (H[B]). a) 1,2-Carbaborierungen (1,2-CBR) durch Alkenylboran **146**. b) 1,1-Carbaborierung (1,1-CBR) nach der Hydroborierung von COT. c) H-Shift nach der Hydroborierung von 1,5-COD. e) Katalytische Isomerisierung von Olefinen durch Hydroborierung (HBR) und *retro*-Hydroborierung (*retro*-HBR). [B] = B(C₆F₅)₂.

Durch die Fähigkeit einer thermisch einfach zugänglichen *retro*-Hydroborierung konnte Piers' Boran zudem als Katalysator in der Isomerisierung von Olefinen eingesetzt werden. Durch die Bildung eines intermediären *anti*-Markownikow-Produktes können so terminale Alkene selektiv in interne *E*-Olefine umgewandelt werden.

Teil 2: Ausblick

Durch die hierin durchgeführten computerchemischen Untersuchungen konnten bereits einige neuartige Reaktivitäten aufgeklärt und verstanden werden. Durch diese Erkenntnisse ergeben sich somit neue Fragestellungen hinsichtlich der Reaktivität anderer Substrate und einer Nutzung der Erkenntnisse in der Entwicklung neuer Synthesewerkzeuge.

So stellt sich die Frage, wie sich durch die Hydroborierung von beispielsweise internen Alkinen durch Piers' Boran 1,2-oder 1,1-Carboborierungen zum Aufbau weiterer Struktur motive nutzen lassen. Die VCP-CP-Umlagerung stellt ein wichtiges Werkzeug im Aufbau von Fünfring-Systemen dar. Durch die computerchemische Untersuchung eines Modellsystems konnte bereits eine deutliche Reduktion der Barriere in der VCP-CP-Umlagerung durch einen elektronenarmen Bor-Substituenten gefunden werden. Diese Erkenntnisse konnten jedoch noch nicht auf die beobachtete Bildung des Tetrahydropentalens **151** übertragen werden. Durch weitere Untersuchungen ist zu klären, wie die hierin gefundenen Aktivierungsmodi auf reale Systeme übertragen werden können. Hierdurch könnte eine metallfreie und mildere Variante der katalysierten VCP-CP-Umlagerung entwickelt werden. Durch die Einführung eines Bor-Substituenten (bspw. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$) könnte dieser neben der Katalyse auch für anschließende Kupplungsreaktionen genutzt werden. Doch auch eine intermolekulare Katalyse der VCP-CP-Umlagerung sollte weiter untersucht werden. Gerade unaktivierte oder nicht Heteroatom-substituierte Systeme zeigen sich in der VCP-CP-Umlagerung problematisch. Die geringe Toleranz elektronenarmer Borane anderen funktionellen Gruppen gegenüber stellt für solche Substrate jedoch weniger ein Problem dar. Klassischerweise in der VCP-CP eingesetzte Übergangsmetalle zeigen jedoch eine bivalente Bindungssituation. Boranen steht jedoch nur ein p-Orbital zur Aktivierung von bspw. Doppelbindungen zur Verfügung. Durch eine Fortführung der computerchemischen Untersuchungen sind also Diborane, Boran-Paare oder FLPs zu identifizieren, die innerhalb der VCP-CP-Umlagerung Metallsysteme nachbilden oder zu einer neuartigen Art der Aktivierung im Stande sind.

Das in der Hydroborierung von 1,5-COD beobachtete Alkenylboran wirft einen neuen Zugang zu Alkenylboranen auf: Wenn der postulierte H-Shift durch weitere Untersuchungen eingehend verstanden würde, könnten diese Erkenntnisse genutzt werden, um diese spezifische Reaktivität von COD auf andere, mehrfach ungesättigte Systeme zu übertragen. Dieser neue Zugang zu Alkenylboranen ist in Hinblick auf mögliche 1,2-Carboborierung von C-C-Mehrfachbindungen besonders erstrebenswert.

Anhang

Bemerkungen zur Bereitstellung von Rohdaten

Alle Rohdaten dieser Arbeit sind elektronisch über JLUdata (<http://dx.doi.org/10.22029/jlupub-15667>) verfügbar. Dies umfasst die unten zusammengefassten NMR-Spektren sowie die SC-XRD-Rohdaten zu **221**. Alle kinetischen Daten zur Hammett-Analyse sind in einer .xlsx-Datei zusammengefasst. Alle hierin diskutierten Rechnungen sind als .out-Dateien bereitgestellt.

Diese Arbeit ist in elektronischer Form unter <http://dx.doi.org/10.22029/jlupub-17930> verfügbar.

Allgemeine Bemerkungen zu Synthesen.

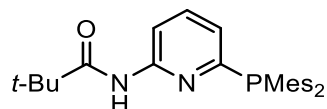
Alle Synthesen wurden in einer N₂-gefüllten Glovebox (mBraun Uni Lab plus) oder unter gewöhnlichen Schlenk-Techniken durchgeführt. Gängige, trockene Lösungsmittel (z.B. DCM, *n*-Hexan, *n*-Pentan, Toluol, Benzol, THF, Et₂O) wurden von ACROS Organics oder Sigma Aldrich bezogen und wie erhalten verwendet. Trockenes Acetonitril wurde vor Verwendung durch 0,22 µm PTFE-Spritzenfilter filtriert, um mögliche Trübungen zu entfernen. Deuterierte LM wurden vor Verwendung durch mindestens drei „Freeze-Pump-Thaw“ Zyklen entgast und vor der Verwendung mindestens 24 h über Molekularsieb gelagert. Alternativ wurden diese über einem geeigneten Trockenmittel unter N₂ destilliert und dann ebenfalls über Molekularsieb gelagert. Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden vor der Verwendung analog auf die Verwendung in der Glovebox vorbereitet: Flüssigkeiten wurden destilliert oder per „Freeze-Pump-Thaw“ entgast.

Präparative, chromatographische Aufreinigungen erfolgten mit Kieselgel 60 M (0,04–0,063 mm).

Piers' Boran^[236] wurde aus BCF^[237] über literaturbekannte Routen dargestellt. 2-Brommesitylen wurde nach literaturbekannten Routen aus Mesitylen hergestellt.^[238]

NMR-Spektren wurden mit Bruker Avance II 200 MHz, Bruker Avance III HD 400 MHz, Bruker Avance II 400 MHz, oder Bruker Avance III HD 600 MHz Spektrometern aufgenommen. ¹H- und ¹³C-NMR Spektren sind auf die Lösungsmittelsignale referenziert.^[239]

1: Charakterisierung von **102b**



Dis Synthese von **102b** wurde von Dr. Urs Gellrich durchgeführt und erfolgte analog der literaturbekannten Vorschriften.^[240]

Analytik:

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6) δ : 0,89 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,08 (s, 6H, *p*-Mes- CH_3), 2,31 (d, $J = 1,1$ Hz, 12H, *o*-Mes- CH_3), 6,74 (d, $J = 2,9$ Hz, 4H, *m*-MesH), 6,92 (dd, $J = 7,7, 1,0$ Hz, 1H, *m*-PyH), 6,98 (ddd, $J = 8,3, 7,7, 2,3$ Hz, 1H, *p*-PyH), 7,88 (bs, 1H, NH), 8,51 (dd, $J = 8,3, 1,0$ Hz, 1H, *m*-PyH).

^{13}C NMR (151 MHz, C_6D_6) δ : 14,0 (1C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 20,6 (2C, *p*-Mes- CH_3), 23,01 (d, $J = 16,1$ Hz, 4C, *o*-Mes- CH_3), 26,78 (3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 111,52 (1C, *m*-PyC), 123,08 (d, $J = 13,6$ Hz, 1C, *m*-PyC), 129,68 (d, $J = 19,3$ Hz, 2C, ipso-MesC), 130,23 (d, $J = 3,7$ Hz, 4C, *m*-MesC), 137,50 (1C, *p*-PyC), 138,29 (2C, *p*-MesC), 143,18 (d, $J = 15,9$ Hz, 4C, *o*-MesC), 152,35 (d, $J = 15,0$ Hz, 1C, *o*-PyC), 162,70 (d, $J = 5,6$ Hz, 1C, *o*-PyC), 176,13 (1C, N(H)CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, C_6D_6) δ : -21,28.

HR-MS $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 469,2428 a.u. (berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{OPNa}$: 446,2487 a.u.)

Siehe auch: ^[240]

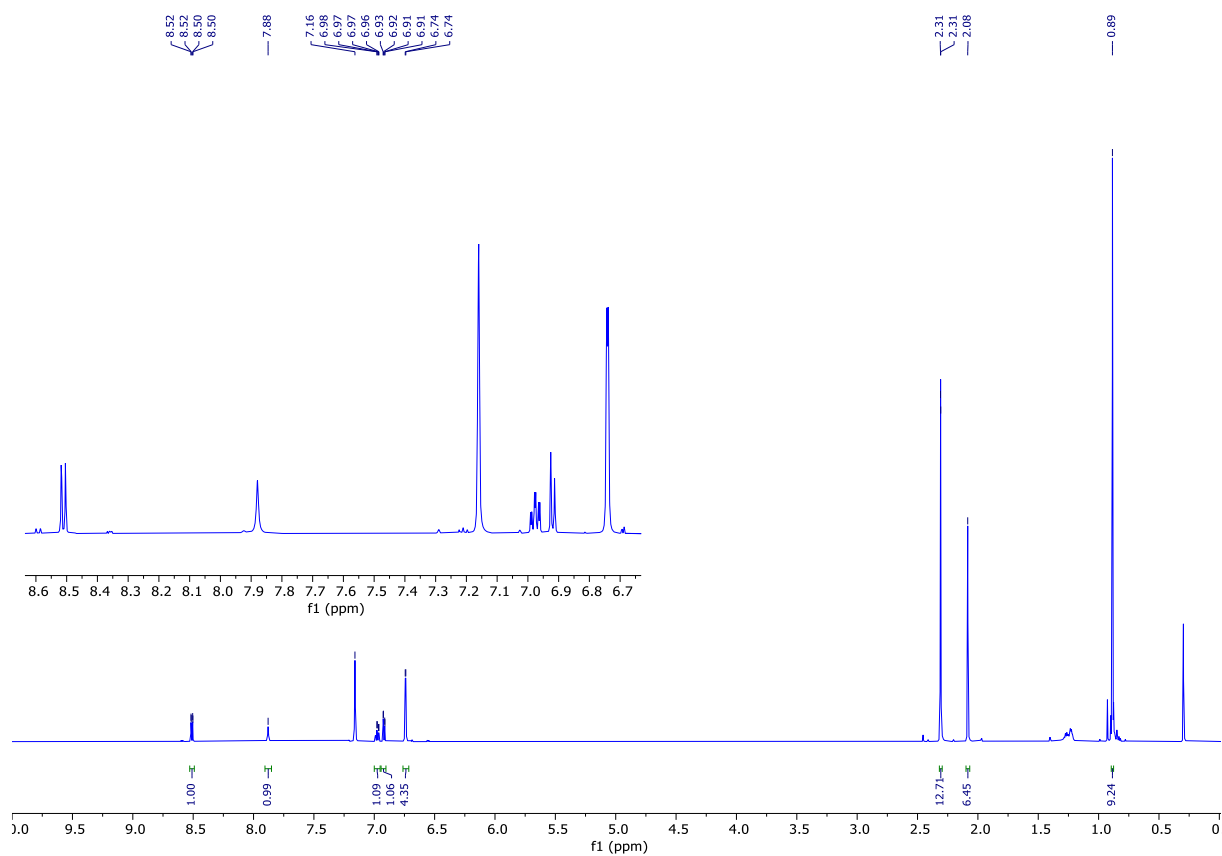


Abbildung A-1: ¹H NMR (600 MHz, C₆D₆) von **102b**

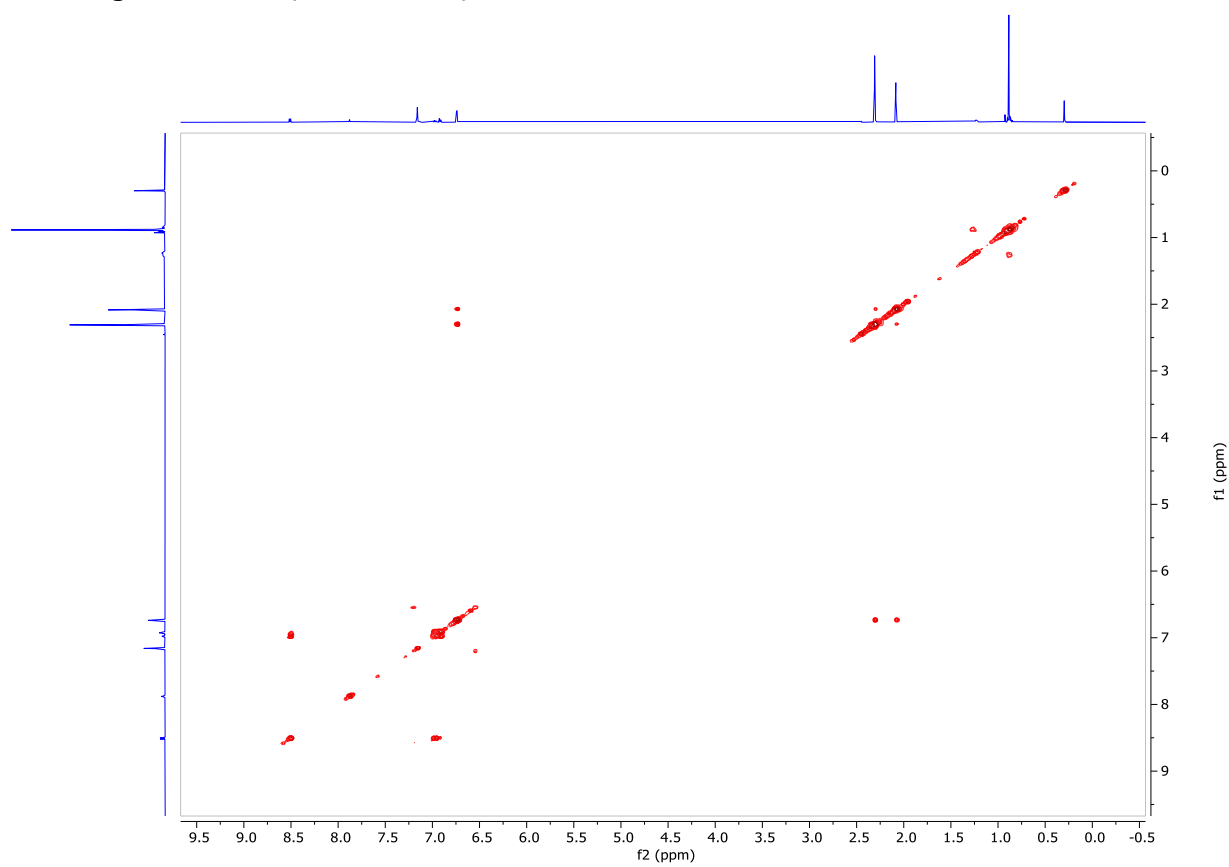


Abbildung A-2: ¹H-¹H-COSY (600 MHz, C₆D₆) von **102b**

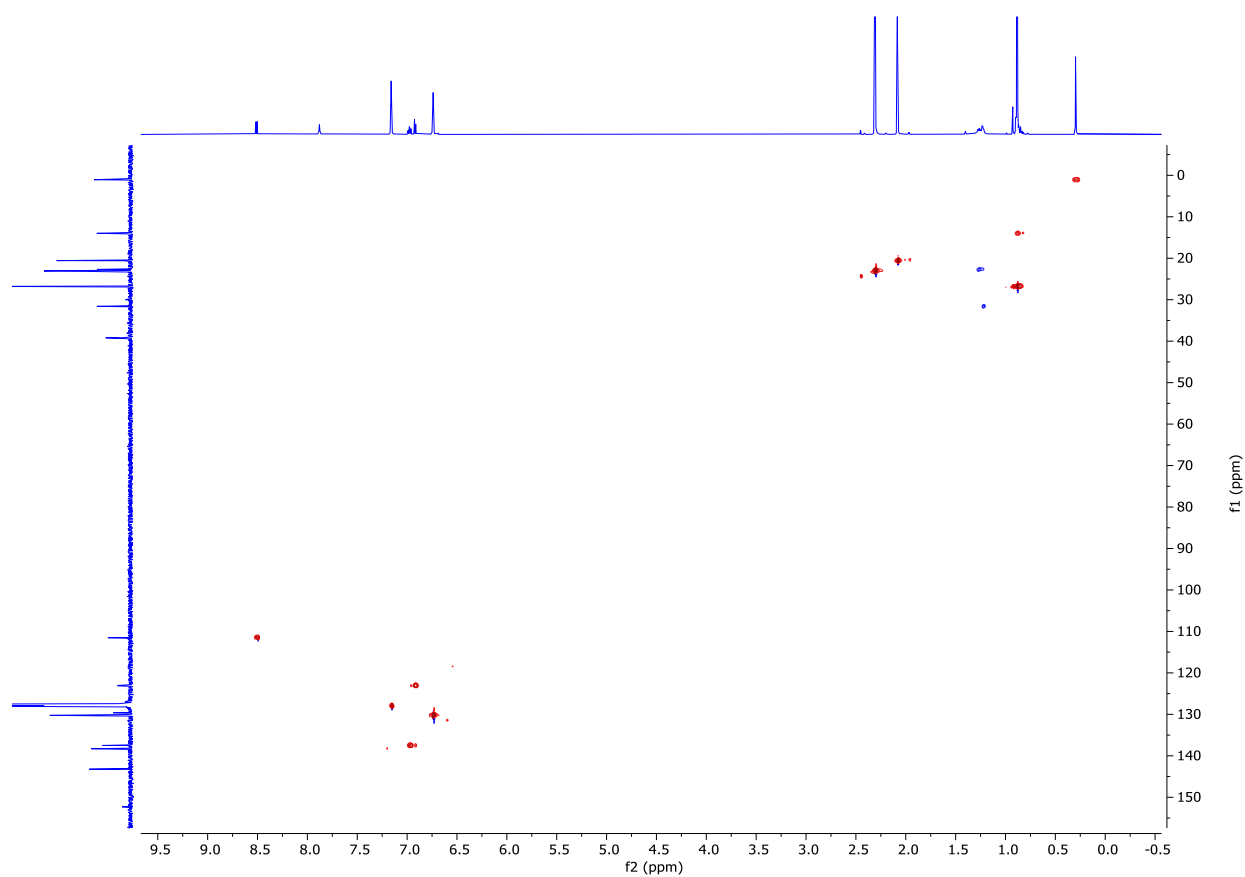


Abbildung A-3: HSQC von **102b**

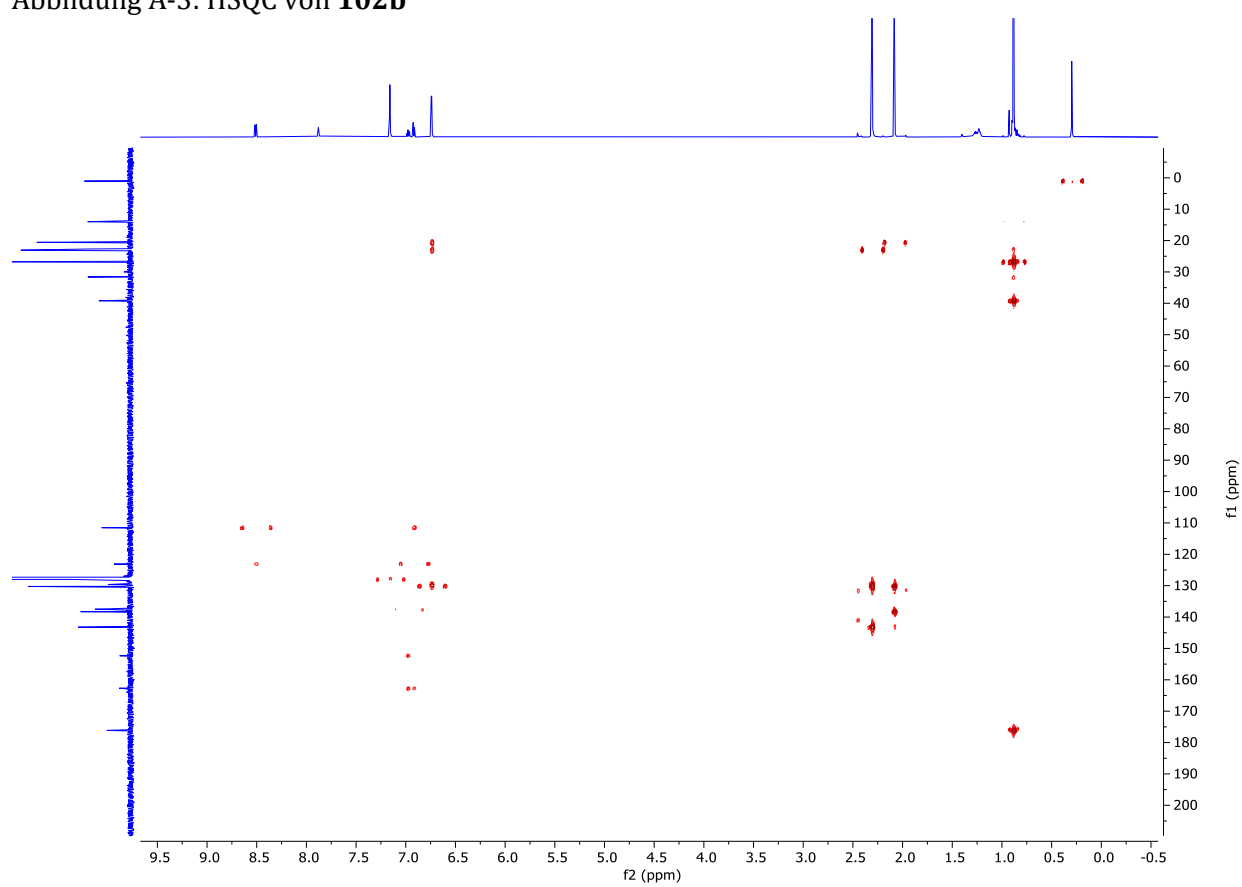


Abbildung A-4: HMBC von **102b**

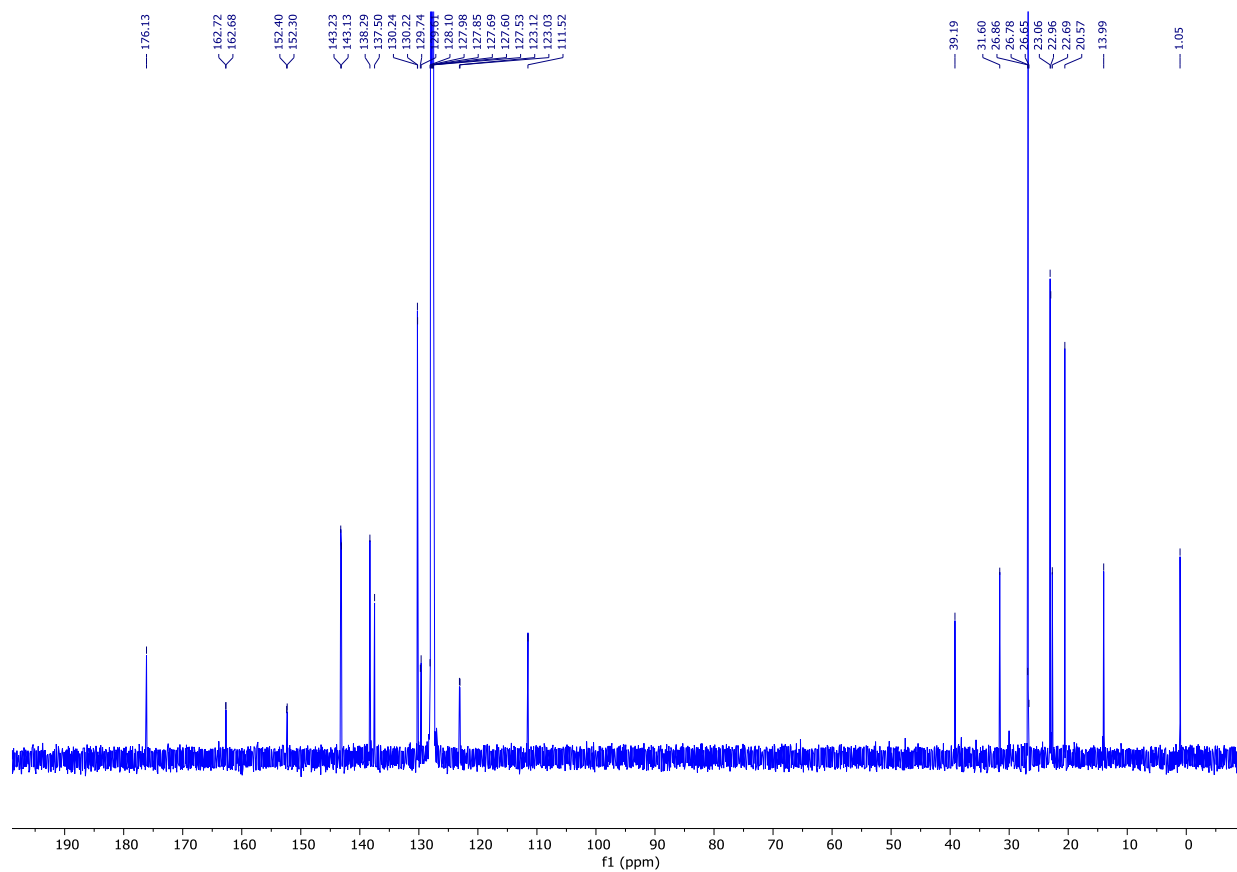


Abbildung A-5: ^{13}C NMR (151 MHz, C_6D_6) von **102b**

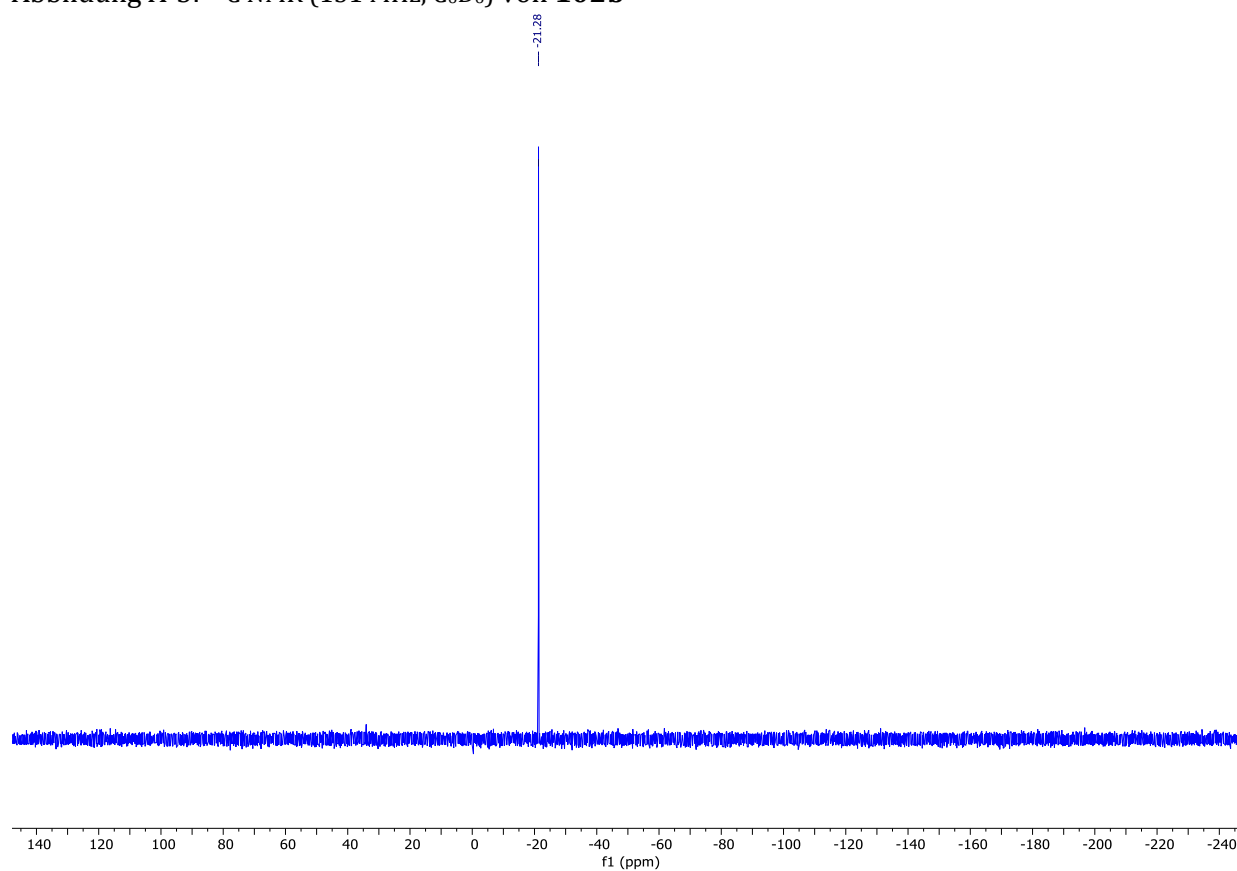
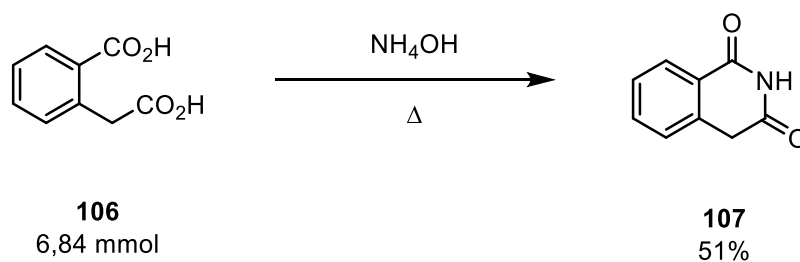


Abbildung A-6: ^{31}P (242 MHz, C_6D_6) von **102b**

2: Synthese von **107** (1,3(2H,4H)-Isoquinolinedione, CAS: 4456-77-3)



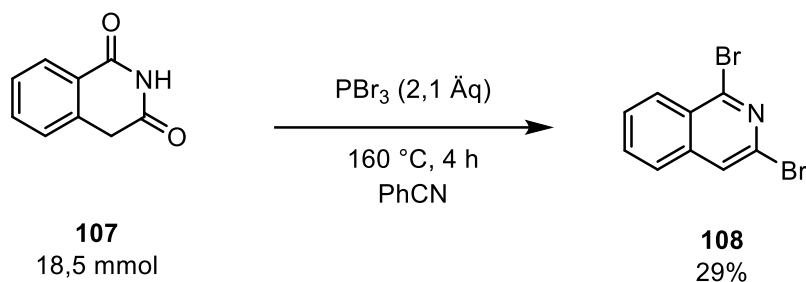
Basierend auf Literaturvorschriften.^[240]

In einem 25 mL Rundkolben wurden 1,2327 g Homophthalsäure **106** (6,84 mmol) unter Rühren mit 10 mL NH_4OH (25%) versetzt und gerührt, bis eine klare LSG entstanden ist. Danach wurde eine Destillationsbrücke aufgesetzt und bis zur Trockenheit abdestilliert. Der entstandene, leicht gelbe Feststoff wurde dann mit einer Heißluftpistole (ca. 450 °C) erhitzt, bis sich eine homogene orangefarbene Flüssigkeit gebildet hatte. Alternativ kann hierfür auch ein Heizpilz verwendet werden. Der nach dem Erkalten erhaltene Feststoff wurde dann aus Essigsäure umkristallisiert und heiß abfiltriert. Es wurden 0,5577 g (3,46 mmol, 51%) leicht gelber Feststoff erhalten.

Analytik:

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 11,19 (s, 1H), 8,10 (dd, $J = 7,8, 1,5$ Hz, 1H), 7,61 (td, $J = 7,5, 1,5$ Hz, 1H), 7,50 – 7,28 (m, 2H), 3,98 (s, 2H). Im Einklang mit Literaturangaben.^[240,241]

3: Synthese von **108** (1,3-Dibromoisouquinoline; CAS: 53987-60-3)



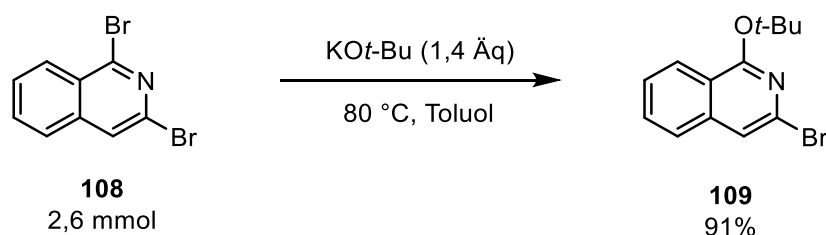
Basierend auf Literaturvorschriften.^[118,240]

In einem 50 mL 2-Halsrundkolben mit Rückflusskühler (Abgasstrom angeschlossen an Gaswaschflaschen) und Magnetrührfisch wurden 2,9827 g **107** (18,5 mmol) in 35 mL Benzonitril vorgelegt. Unter Rühren wurde dann über ein Septum 3,7 mL PBr_3 (10,55 g, 39 mmol, 2,1 Äq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für 4,5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT (am nächsten Tag) wurden dann auf ca. 100 mL Eiswasser gegeben und anschließend filtriert. Danach wurde diese wässrige Phase 4-mal mit je 70 mL DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde dann über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das DCM am Rotationsverdampfer entfernt und dann der Großteil des Benzonitrils im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene braune Rückstand wurde erneut in DCM aufgenommen und über einen Silica-Plug ($d \approx 2\text{ cm}$, $L \approx 4\text{ cm}$) abfiltriert und mit reichlich DCM nachgewaschen. Die erhaltene orangefarbene Lösung wurde dann am Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde dann in einer Kugelrohrapparatur sublimiert (HV, $160\text{ }^\circ\text{C}$) und dann aus n-Hexan umkristallisiert. Es wurden 1,5418 g (5,37 mmol, 29%) leicht gelber Feststoff erhalten.

Analytik:

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 8,25 – 8,14 (m, 1H), 7,79 (d, $J = 0,9\text{ Hz}$, 1H), 7,73 – 7,55 (m, 3H). Im Einklang mit Literaturangaben.^[240,242]

4: Synthese: **109** (3-Bromo-1-(1,1-dimethylethoxy)isoquinoline, CAS: 851542-16-0)



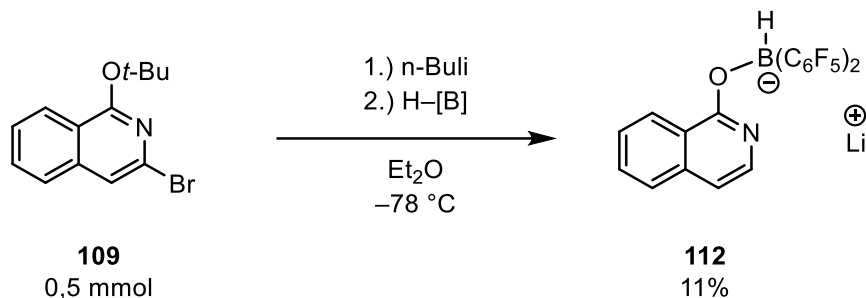
Basierend auf Literaturvorschriften.^[118,240]

In einem in einem 100 mL 2-Halsrundkolben, mit Rückflusskühler und starkem Magnetrührkern wurden 0,7455 g **108** (2,6 mmol) in 20 mL trockenem Toluol gelöst. Dazu wurde dann portionsweise 0,410 g KOt-Bu (3,65 mmol, 1,4 Äq) gegeben. Das entstandene Gemisch wurde dann auf 80 °C erwärmt und für ca. 1,5 h bei dieser Temperatur gerührt. Reaktionskontrolle per DC zeigt hiernach vollen Umsatz. Nachdem das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt war, wurde es mit 50 mL DCM versetzt und über einen Silica-Plug (d $\approx$ 4 cm, l $\approx$ 4 cm) abfiltriert und mit reichliche DCM nachgewaschen. Nach dem Einengen der organischen Phase und Trocknung unter HV wurden 0,6635 g (2,37 mmol, 91%) blassgelbes öl erhalten.

Analytik:

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 8,21 – 8,09 (m, 1H), 7,65 – 7,54 (m, 2H), 7,53 – 7,42 (m, 1H), 7,40 – 7,32 (m, 1H), 1,72 (s, 8H). Im Einklang mit Literaturangaben^[240]:

5: Synthese und Charakterisierung von **112**



In einem 5 mL Schlenkfinger (Schlenkrohr) wurden 0,1389 g **107** (0,5 mmol) in 2 mL Et₂O gelöst und auf –78 °C gekühlt und 0,32 mL *n*-BuLi (1,6 M, 0,51 mmol, 1,02 Äq) zugegeben. Nach 30 min bei –78 °C konnte per DC (Silica. *n*-Hexan/EE: 10 + 0,3) kein Umsatz beobachtet werden. Nach ca. 40 min bei RT zeigte die Reaktionskontrolle, der nun grün-braunen LSG, per DC nahezu vollständigen Umsatz des Eduktes. In einem separaten 10 mL Schlenkfinger wurden 0,1842 g Piers' Boran (0,53 mmol, 1,05 Äq) in 2 mL Et₂O gelöst. Beide Lösungen wurden nun auf –78 °C abgekühlt und mittels Transferkanüle (24 Inch; Gauge 18) die Reaktionslösung zu Piers' Boran getropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde über Nacht (ca. 14 h) langsam im Kühlbad aufgetaut. Die entstandene orangebraune, klare LSG wurde dann in der Glovebox durch einen PTFE-Spritzenfilter filtriert (22 µm) und mit 4 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach dem vollständigen Abdampfen des LM wurde der Rückstand mit etwas Chlorform (0,5 mL) gewaschen. Es wurden 29,7 mg (0,06 mmol, 11%) blassbeiger Feststoff erhalten.

Vollcharakterisierung:

¹H NMR (400 MHz, THF) δ 8,21 (dd, *J* = 8,2, 1,0 Hz, 1H), 7,55 (dd, *J* = 3,5, 1,1 Hz, 2H), 7,34 (ddd, *J* = 8,3, 4,8, 3,5 Hz, 1H), 7,24 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H), 6,51 (dd, *J* = 7,2, 0,9 Hz, 1H), 4,43 (d, *J* = 95,9 Hz, 1H).

¹³C NMR (101 MHz, THF) δ 167,40, 139,68, 137,45, 131,92, 127,70, 127,08, 126,70, 125,87, 106,70.

¹¹B NMR (128 MHz, THF) δ –13,86.

¹⁹F NMR (377 MHz, THF) δ –134,60 (dd, *J* = 24,5, 10,2 Hz), –164,01 (t, *J* = 19,8 Hz), –167,51 – –167,70 (m).

ESI-MS: gefunden: 490,02. berechnet für (C₂₁H₇BF₁₀NO[–]): 490,05

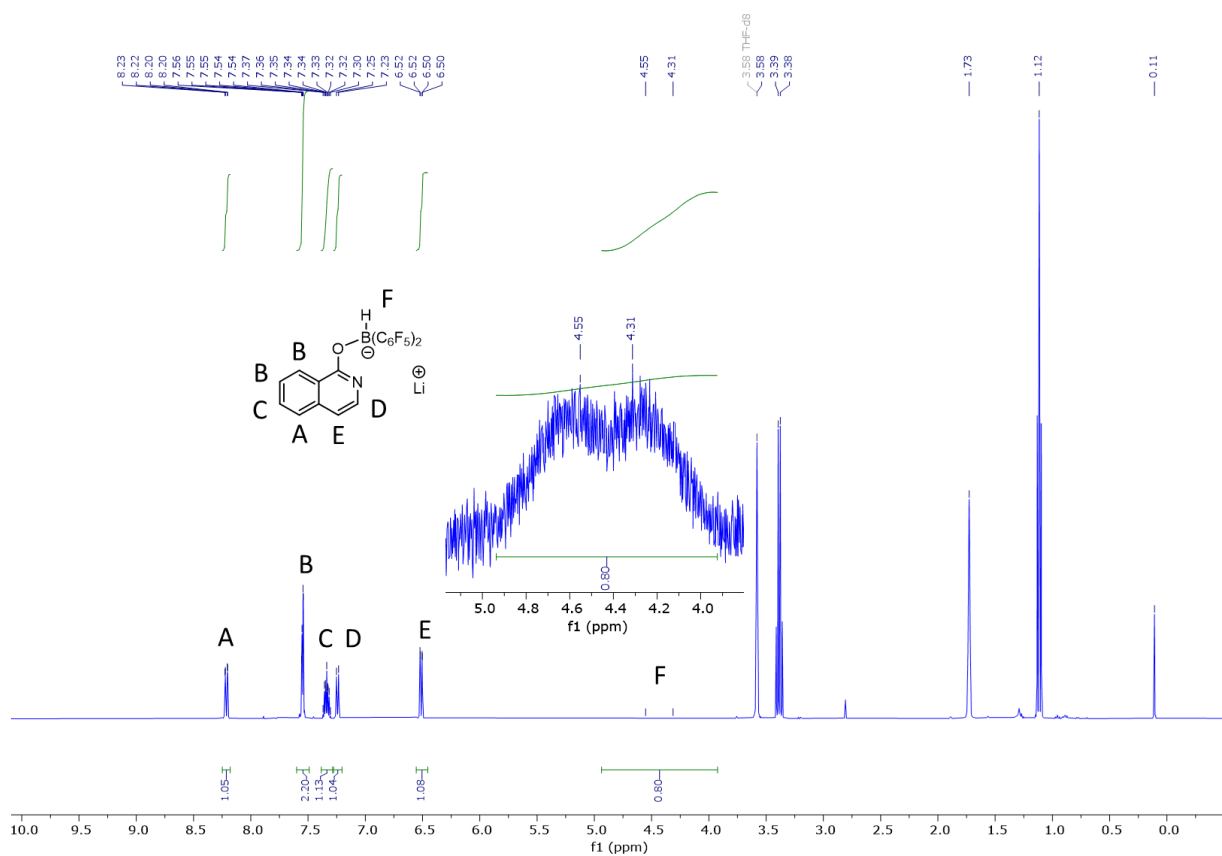


Abbildung A-7: ^1H NMR (400 MHz, THF) von **112**

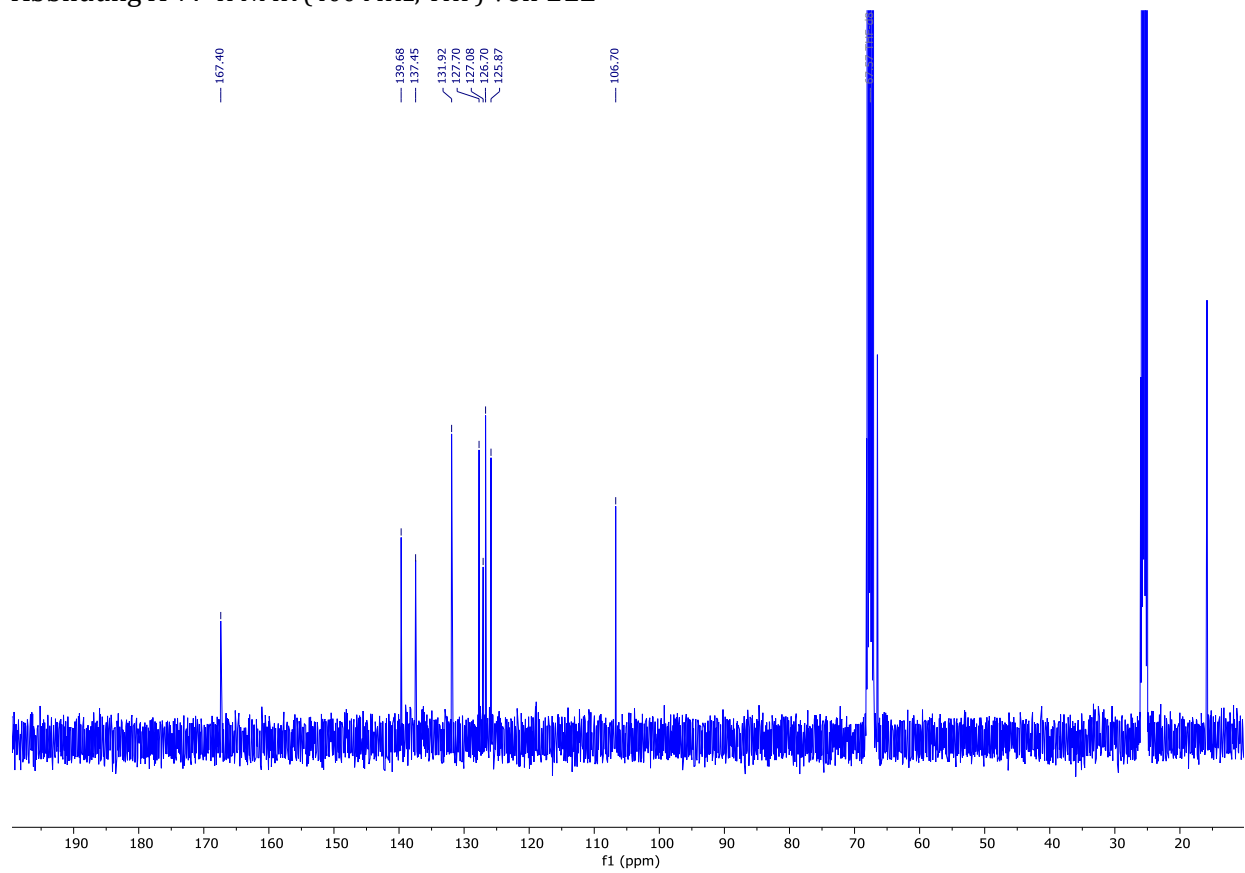


Abbildung A-8: ^{13}C NMR (101 MHz, THF) von **112**

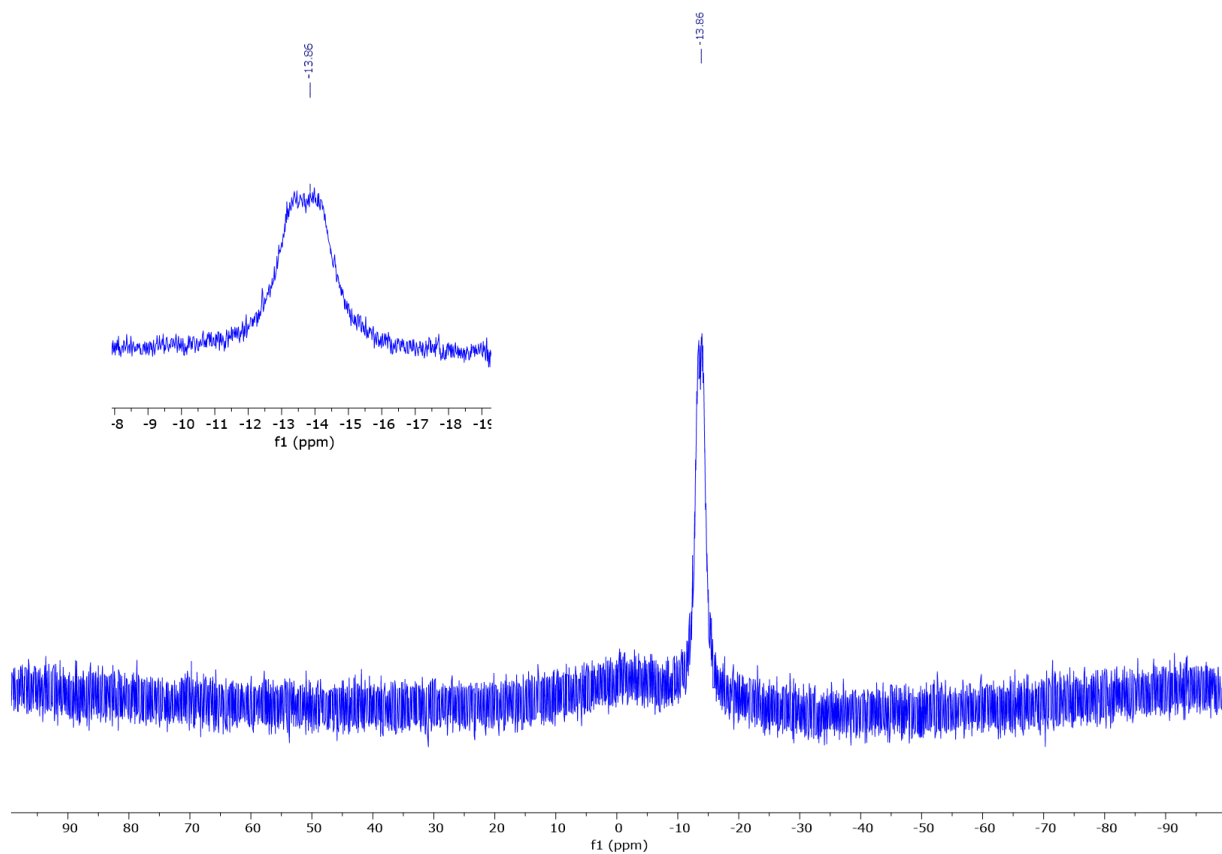


Abbildung A-9: ^{11}B NMR (128 MHz, THF) von **112**

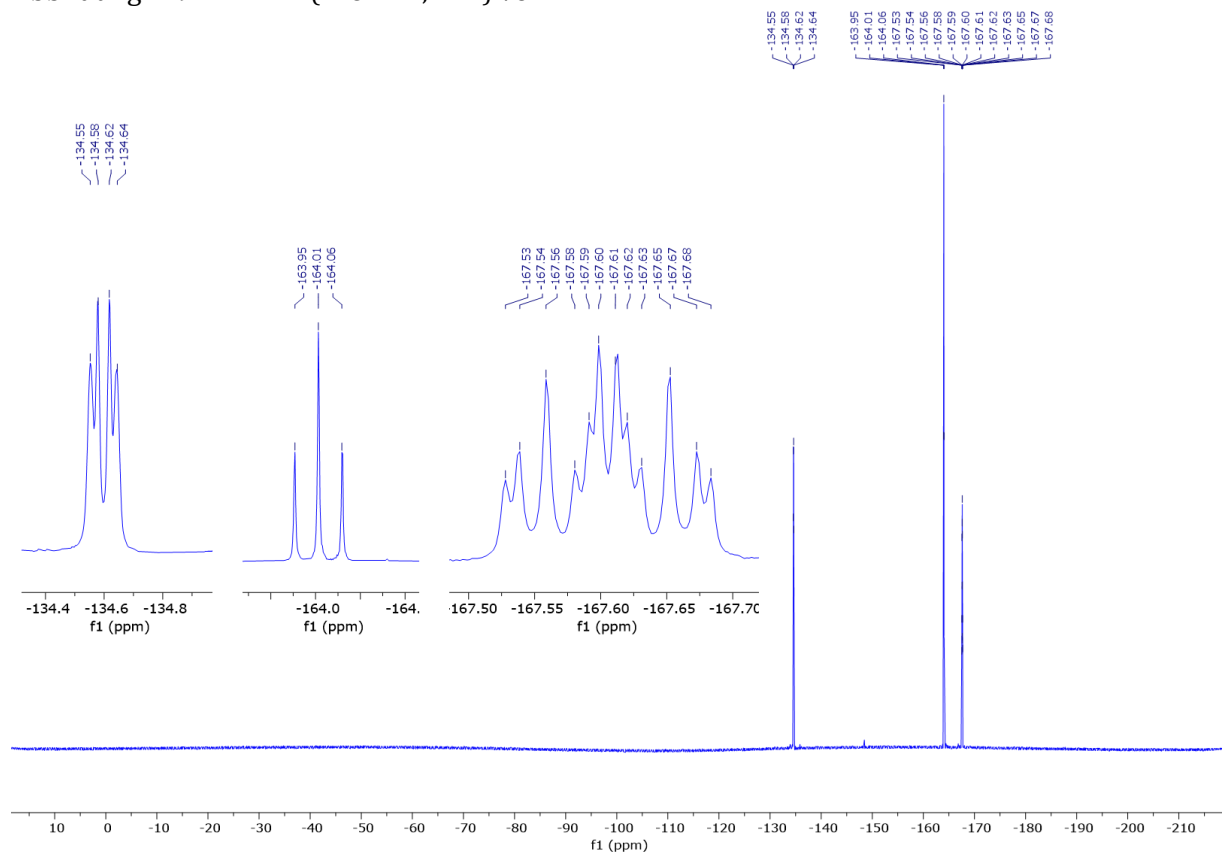


Abbildung A-10: ^{19}F NMR von **112**

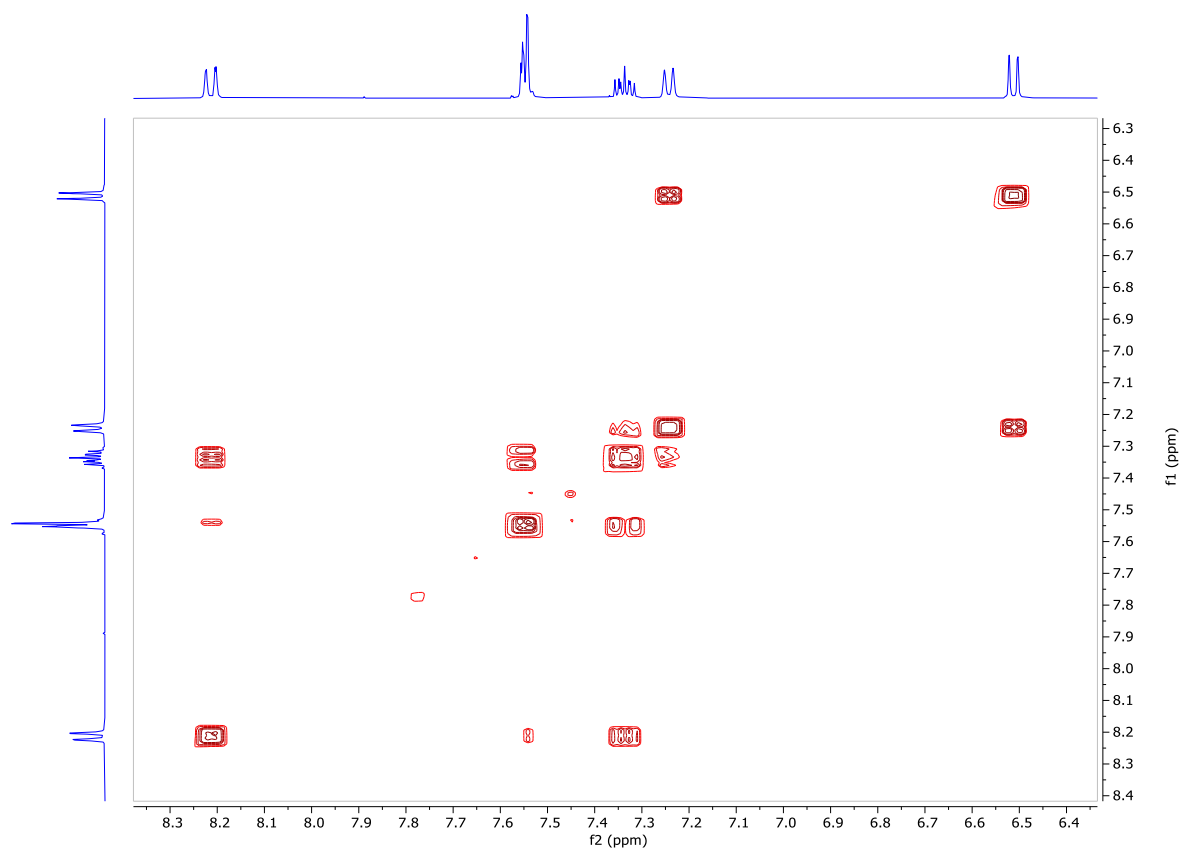


Abbildung A-11: ^1H - ^1H -COSY von **112**

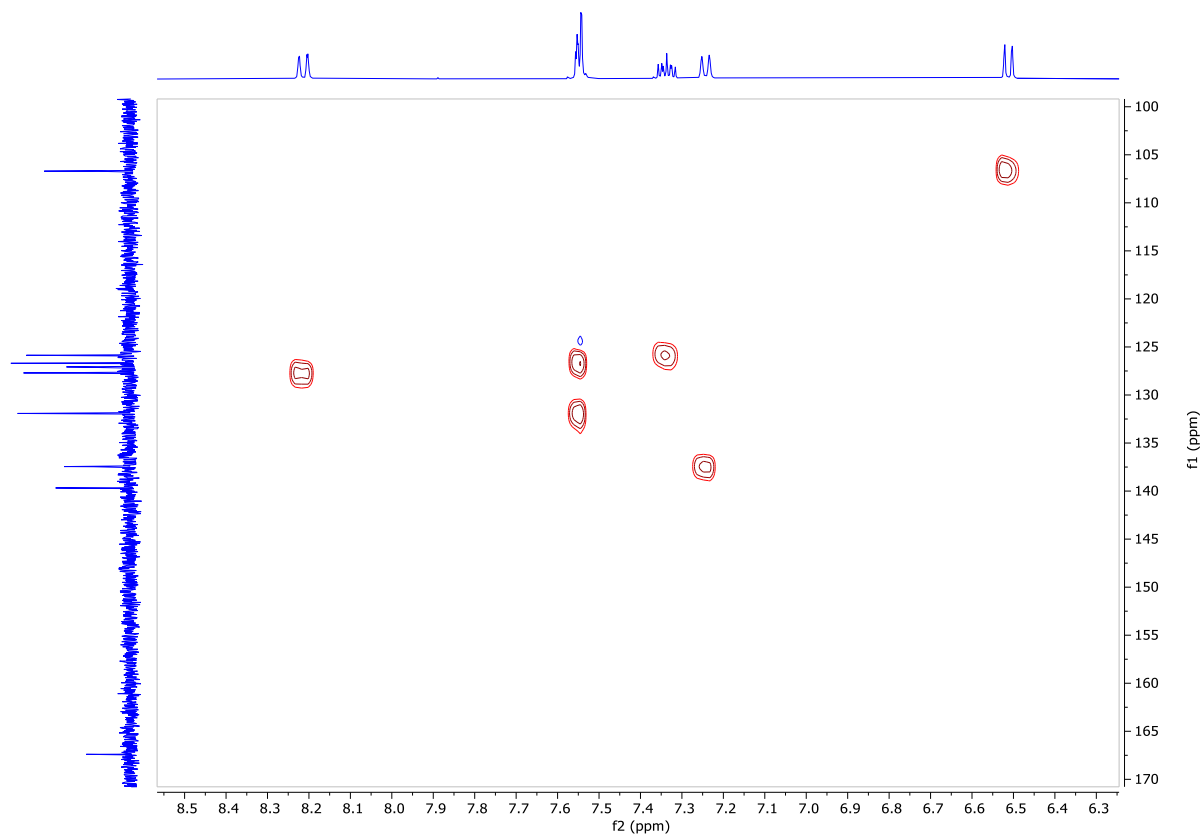


Abbildung A-12: HSQC von **112**

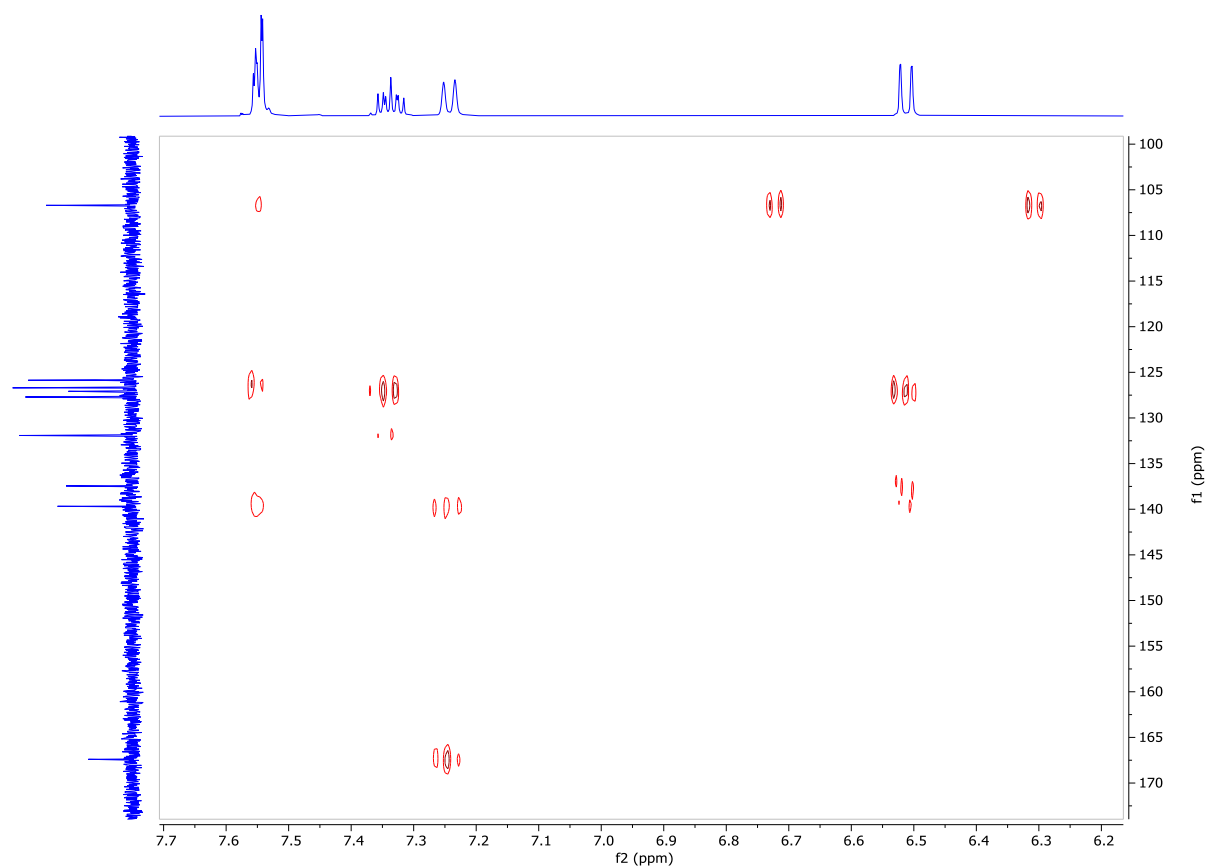
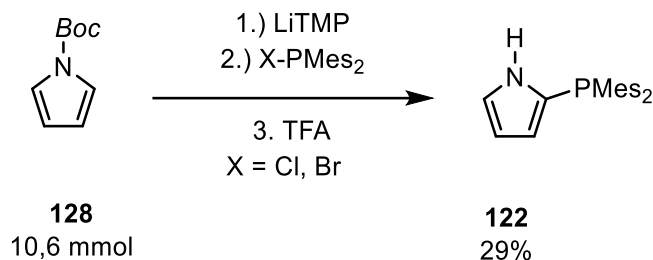


Abbildung A-13: HMBC von **112**

6: Synthese und Charakterisierung von **122**

Basierend auf Literaturvorschriften.^[243]

In einem 2-Halskolben mit aufgesetztem Tropftrichter wurden 1,486 g TMP (10,6 mmol, 1 Äq) wurden in insgesamt 12 mL THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden insgesamt 6,8 mL n-BuLi (1,6 M, 10,8 mmol, 1,02 Äq) über 15 Minuten zugetropft. Dann wurde 10 min bei -78°C und 30 min bei 0°C nachgerührt. Nach dem erneuten Abkühlen auf -78°C wurden über den Tropftrichter 1,77 g **128** (10,6 mmol, 1,0 Äq), gelöst in 12 mL THF, langsam über ca. 10 min in die kalte Reaktionslösung getropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde für weitere 25 min bei -78°C nachgerührt. In einem separatem 250 mL Schlenkkolben wurden 8,09 g X-PMes₂ (X = Cl, Br; $\bar{M}$ = 329,5 g/mol, 19,6 mmol, 1,85 Äq) in 30 mL THF gelöst und auf -30°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde dann mittels Transferkanüle die Reaktionslösung über 15 min zugetropft. Das Gemisch wurde langsam im Kühlbad aufgetaut und über das Wochenende nachgerührt. Ab hier erfolgte die Aufreinigung nicht mehr unter Schlenk-Bedingungen: Das Lösungsmittel wurde im Vakuum komplett entfernt und der erhaltene Rückstand in 150 mL Wasser aufgenommen, drei Mal mit je 150 mL Et₂O gewaschen und die vereinigte organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend eingeeengt. Das so erhaltene schwarzbraune Rohprodukt (**129**) wurde in ca. 15 mL DCM gelöst und über einen Silica-Plug (d = 4 cm, l = 10 cm) mit reichlich DCM eluiert. Durch Einengen des LM wurde das Zwischenprodukt erhalten. Dieses wurde in 10 mL DCM gelöst, auf 0°C gekühlt und dann ca. 2 mL TFA (26 mmol) zugegeben und langsam im Eisbad aufgetaut. Nach dem Rühren über Nacht (ca. 20 h) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein dunkelrotes Öl erhalten. Dieses wurde per Sublimation in der Kugelrohr-Apparatur (HV, 200°C) aufgereinigt. So konnten 1,039 g **122** (3,1 mmol, 29%) als farblose Nadeln erhalten werden.

Analytik:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,19 (s, 1H), 6,96 – 6,92 (m, 1H), 6,83 (d, $J = 3,3$ Hz, 4H), 6,49 – 6,45 (m, 1H), 6,30 – 6,24 (m, 1H), 2,28 (s, 6H), 2,12 (s, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 141,76 (d, $J = 15,1$ Hz), 137,85, 131,21 (d, $J = 14,3$ Hz), 130,23 (d, $J = 3,5$ Hz), 122,68 (d, $J = 10,0$ Hz), 122,00 (d, $J = 2,9$ Hz), 120,15 (d, $J = 24,7$ Hz), 110,43 (d, $J = 7,2$ Hz), 22,28 (d, $J = 15,4$ Hz), 20,99.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ -47,8.

HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$. Berechnet für: $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NP}+\text{H}^+$: 336,1876; gefunden: 336,1876

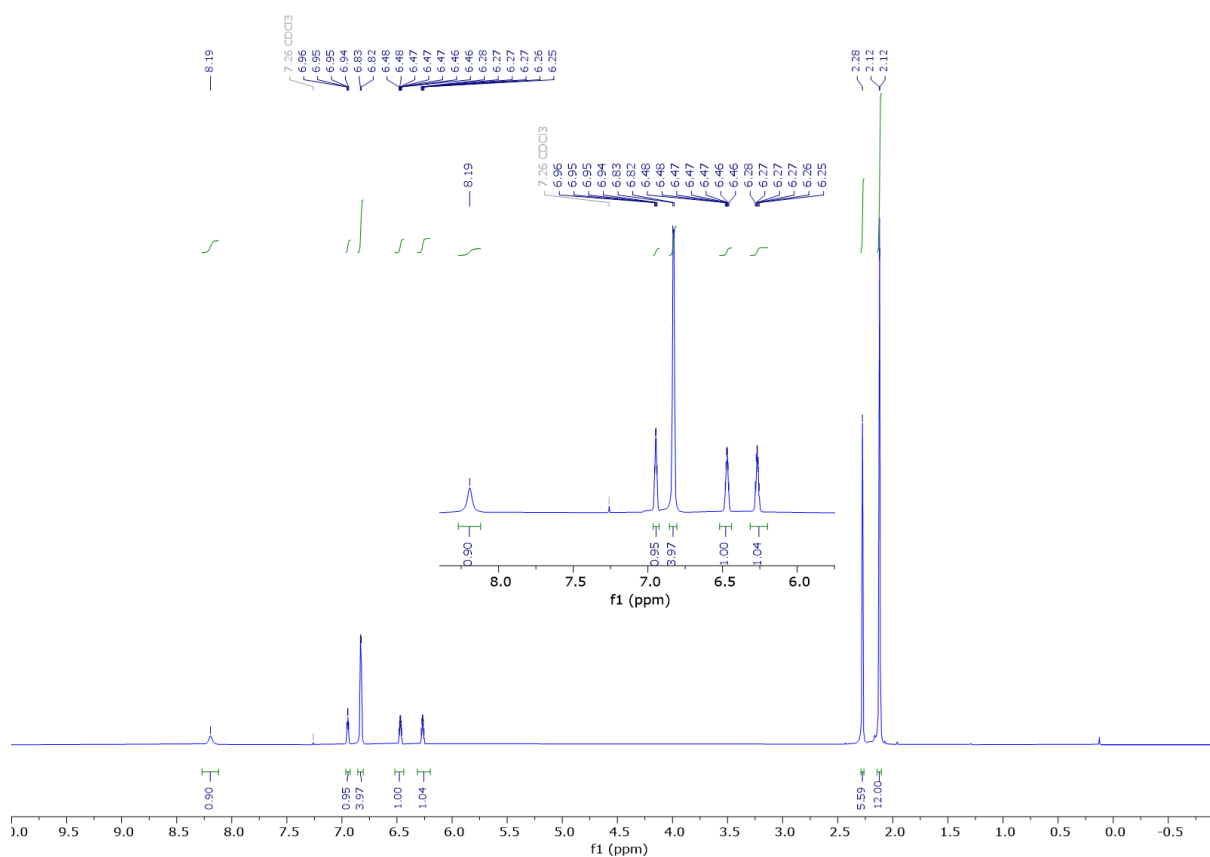


Abbildung A-14: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) von **122**

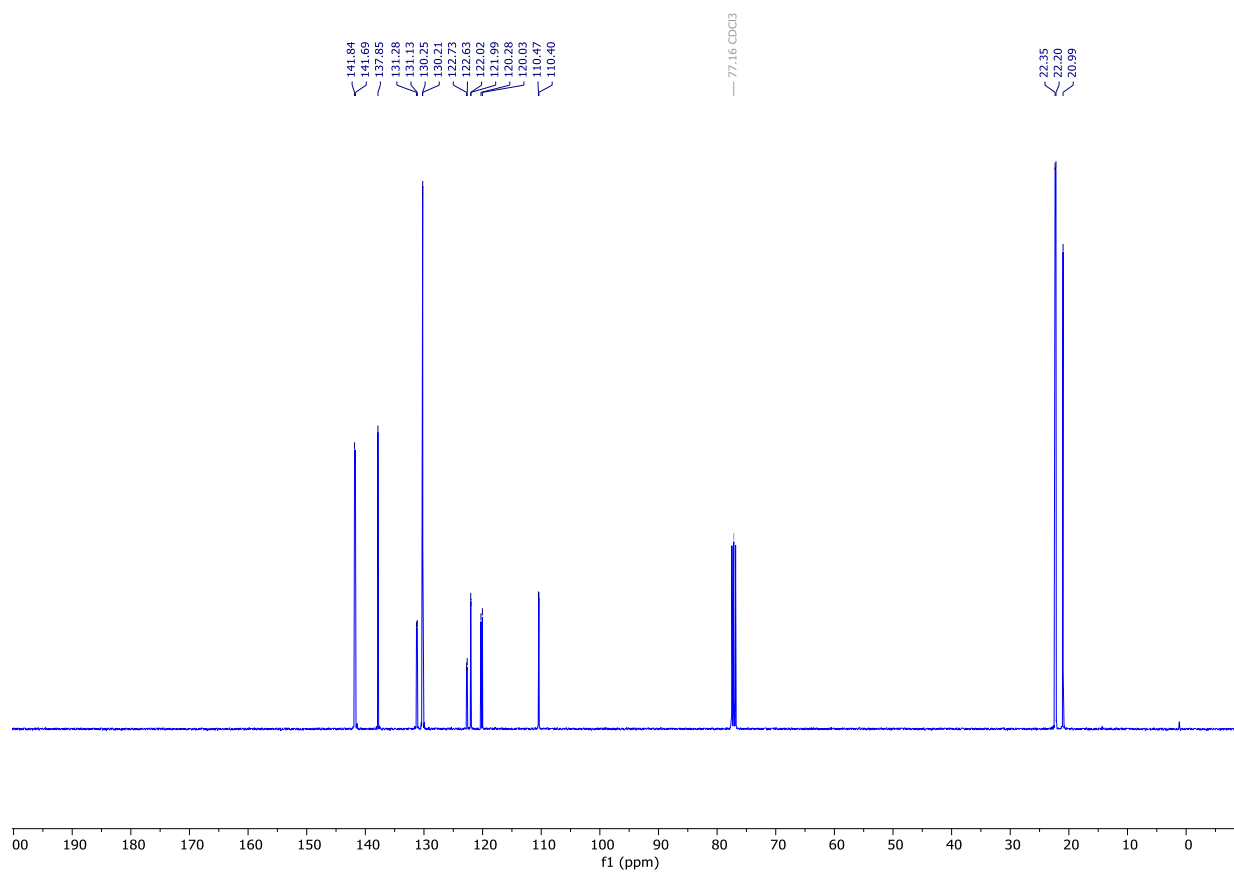


Abbildung A-15: ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) von **122**

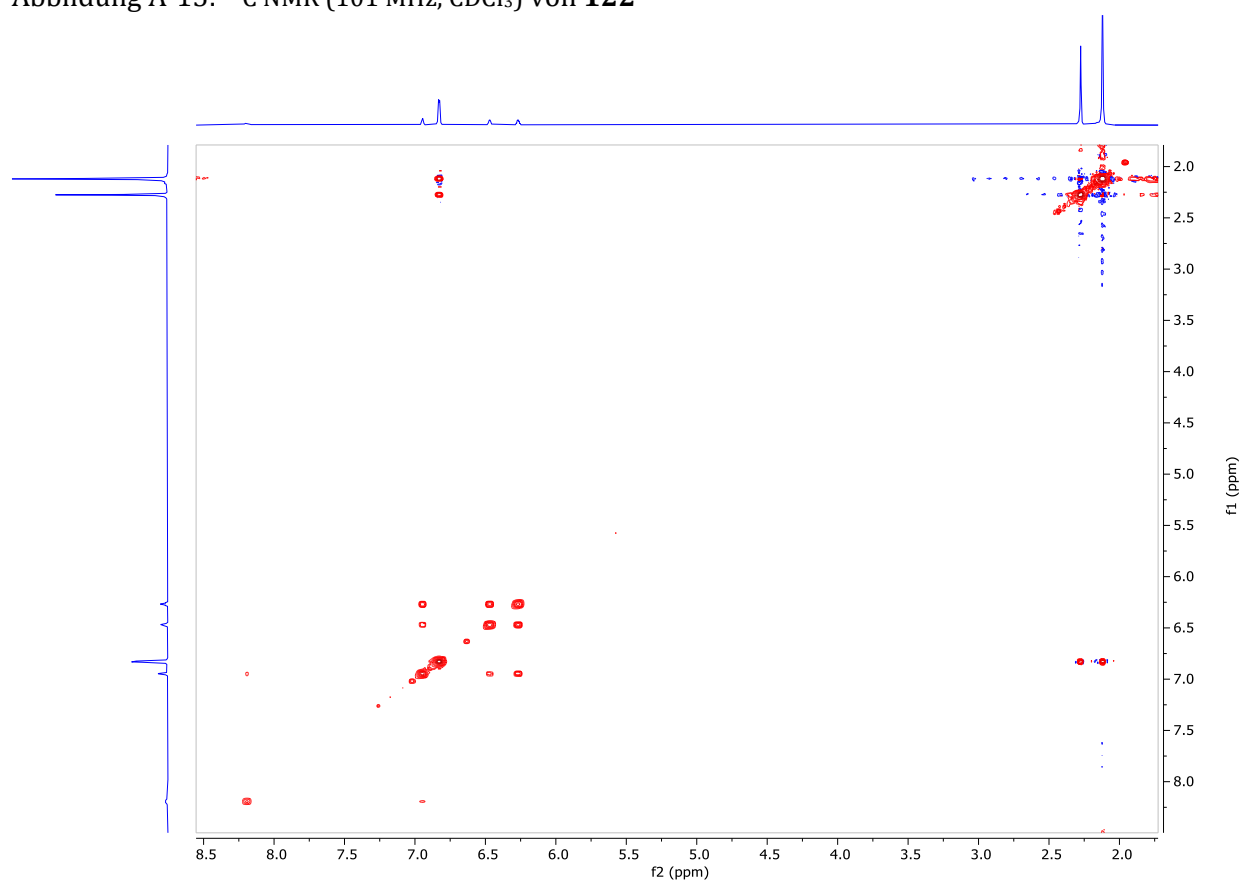


Abbildung A-16: ^1H - ^1H -COSY von **122**

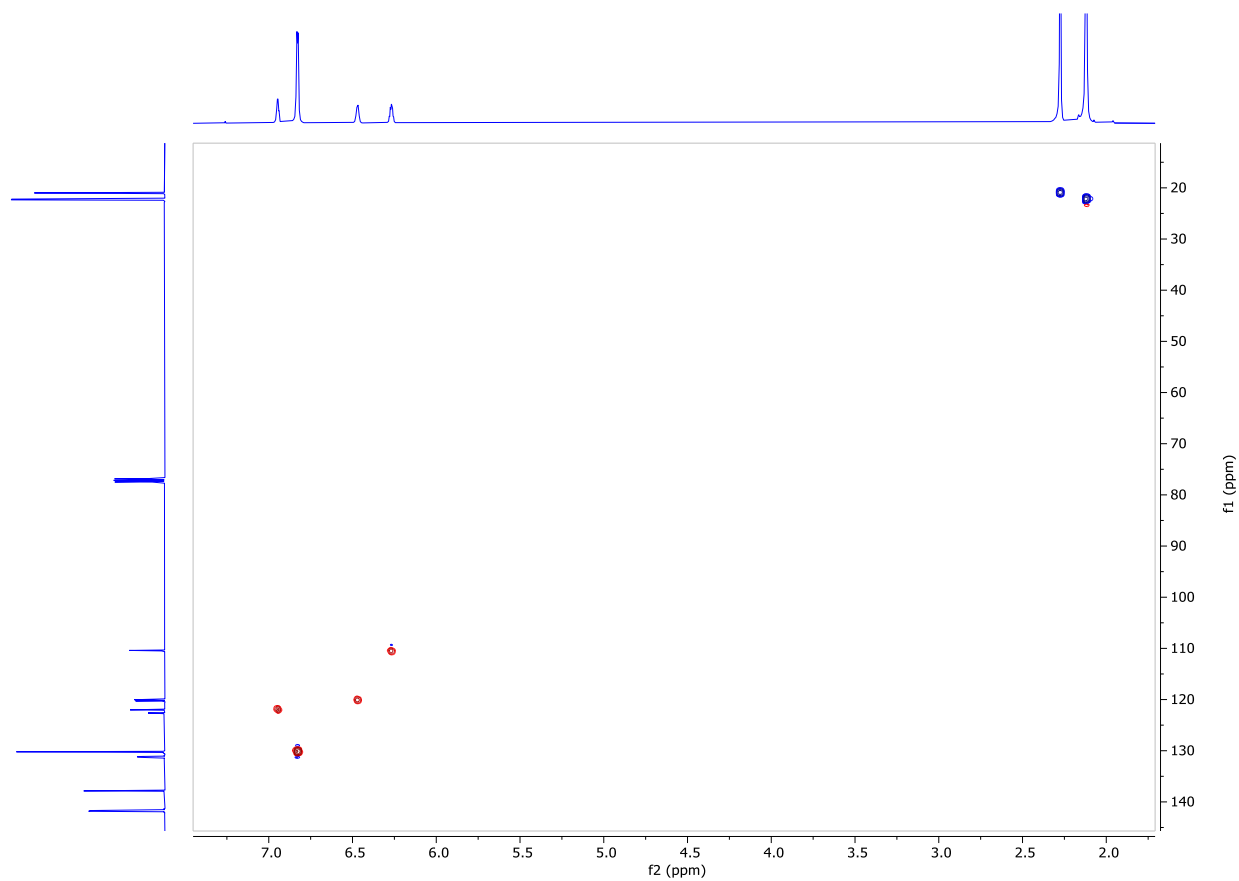


Abbildung A-17: HSQC von **122**

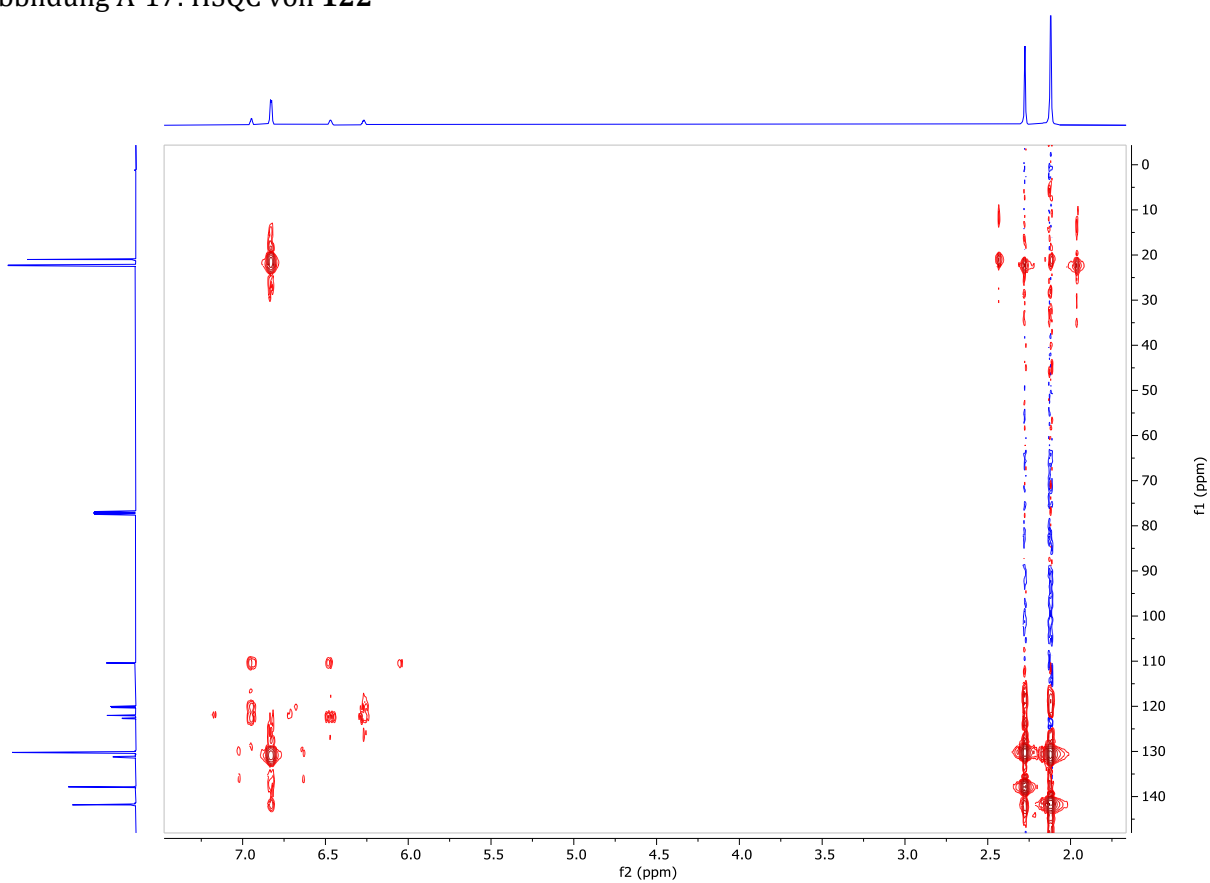
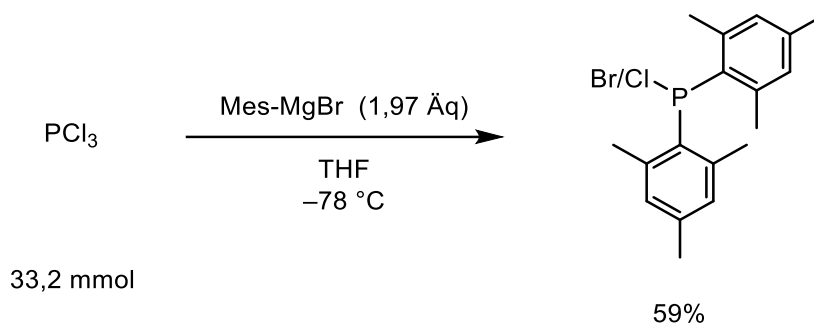


Abbildung A-18: HMBC von **122**

7: Synthese von **XPMe₂** (Halo-dimesitylphosphine, CAS: 67950-05-4(Cl), 86280-09-3(Br))



Basierend auf Literaturvorschriften.^[244]

In einem 250 mL 2-Halsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 2,1544 g Mg-Späne (88,6 mmol, 2,7 Äq) vorgelegt. Nach dem Ausheizen wurde das Mg mit etwas Iod aktiviert und nach dem vollständigen Abkühlen in 50 mL THF suspendiert. Danach wurden 10 mL 2-Brommesitylen (Br-Mes, 13 g, 65,3 mmol, 1,97 Äq) in 10 mL THF gelöst und über 20 min unter Rühren zugetropft, wobei ein leichtes Sieden beibehalten wurde. Anschließend wurde für 1,5 h unter Rückfluss und 1,5 h bei RT nachgerührt. In einer separaten Apparatur wurden 2,9 mL PCl₃ (4,55 g, 33,2 mmol, 1,0 Äq) in 30 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurde die Grignard-LSG langsam über ca. 30 min zugetropft. Danach wurde die Reaktion langsam über Nacht im Kühlbad auf RT gebracht. Nachdem das LM unter Vakuum komplett entfernt wurde, wurde der erhaltene Rückstand viermal mit je 15 mL *n*-Hexan gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen wurden dann im HV eingengt. So wurden 6,47 g XPMe₂ ($\bar{M}$ = 329,5 g/mol, 19,6 mmol, 59%) als blassbeiger Feststoff erhalten. Durch Integration der ³¹P-Signale konnte hierbei das Verhältnis zwischen beiden Produkten und somit die gewichtete molare Masse ($\bar{M}$) erhalten werden.

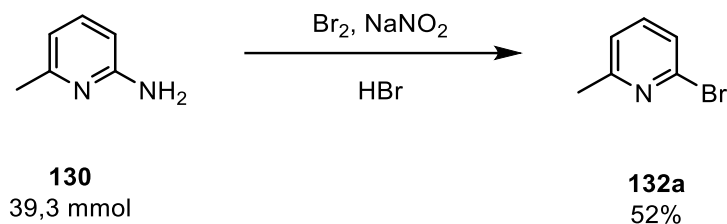
Analytik:

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6,88 – 6,79 (m, 4H), 2,36 (t, *J* = 2,7 Hz, 12H), 2,28 (d, *J* = 3,8 Hz, 6H).

³¹P NMR (243 MHz, CDCl₃) δ 85,1 (Cl), 74,7 (Br).

Im Einklang mit Literaturangaben.^[244]

8: Synthese von **132a** (2-Methyl-6-bromopyridine, CAS: 5315-25-3)



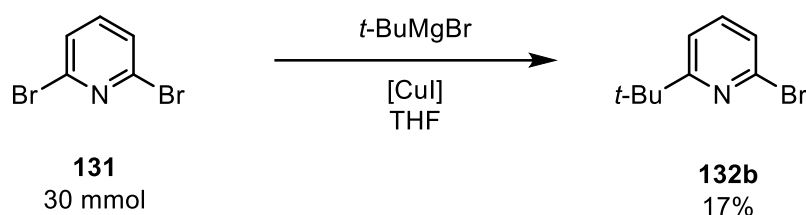
Basierend auf Literaturvorschriften.^[245]

In einem 250 mL 3-Halsrundkolben mit KPG-Rührer wurden 20 mL HBr (48%) vorgelegt und darin portionsweise 4,25 g **130** (39,3 mmol) gelöst. Mittel eines Eis/ NaCl -Kühlbades wurde die Innentemperatur auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Daraufhin wurden 6 mL Br_2 (18,72 g, 117 mmol) langsam zutropft, sodass die Innentemperatur nicht über $-5\text{ }^\circ\text{C}$ steigt. Danach wurde für ca. 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt und dann langsam an Luft auf RT gebracht. Unter erneuter Kühlung wurden dann 29 g NaOH, gelöst in ca. 45 mL Wasser langsam zugegeben und wieder auf RT gebracht. Diese Lösung wurde dreimal mit je 120 mL EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt mittel Vakuumdestillation (4 mbar, Kopftemperatur $65\text{ }^\circ\text{C}$) aufgereinigt. Es wurden 3,493 g **132a** (20,3 mmol, 52%) als farbloses Öl erhalten.

Analytik:

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,43 (t, $J = 7,6\text{ Hz}$, 1H), 7,29 (d, $J = 7,8\text{ Hz}$, 1H), 7,10 (d, $J = 7,4\text{ Hz}$, 1H), 2,54 (s, 3H), Im Einklang mit Literaturangaben.^[245]

9: Synthese von **132b** (2-Bromo-6-*tert*-butylpyridine, CAS: 195044-14-5)



Basierend auf Literaturvorschriften.^[246]

In einem 2-Halsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 1,23 g Mg-Späne (50 mmol, 1,67 Äq) ausgeheizt, mit etwas Iod aktiviert und nach dem Abkühlen in 40 mL THF suspendiert. Über 30 min wurden dann 4,9 mL *t*-BuCl (4,1 g, 44,5 mmol, 1,5 Äq), gelöst in 5 mL THF, bei ca. 40 °C zugetropft. Anschließend wurde für 1 h bei 40 °C und 2 h unter Rückfluss nachgerührt.

In einer separaten Apparatur wurden 0,319 g CuI (1,7 mmol, 6mol%) und 7,101 g **131** (30 mmol, 1,0 Äq) in 80 mL THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurde dann die filtrierte Grignard-LSG über ca. 30 min bei 0 °C zugetropft und dann für 4 h bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit ca. 60 mL gesättigter NaHCO₃-LSG versetzt. Diese LSG wurde dann dreimal mit je. 80 mL DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das LM am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt am HV getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (3,2 g Rohprodukt auf 200 g Silica, n-Hexan+4% EE, R_f = 0,45). Durch Einengen im Vakuum konnten 1,1g **132b** (5,1 mmol, 17%) als gelbes Öl erhalten werden. Vor der weiteren Verwendung wurde **132b** in einer Kugelrohrapparatur destilliert (3 mbar, 90-100 °C) und als klares, farbloses Öl erhalten.

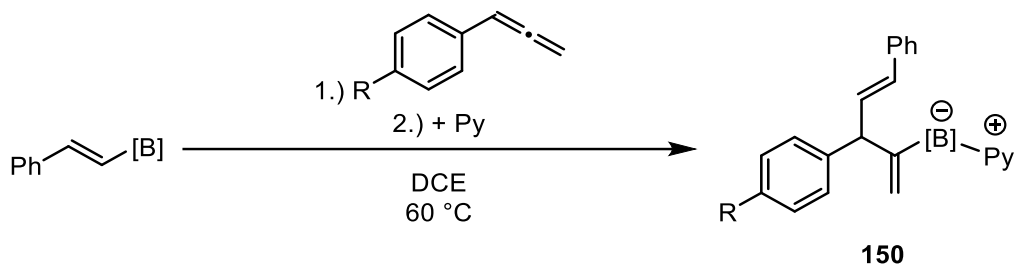
Analytik:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,44 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,26 (m, 2H), 1,34 (s, 9H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171,36, 141,32, 138,61, 125,09, 117,93, 37,74, 30,11.

Im Einklang mit Literaturangaben^[247]

10: Kinetik der Bildung von **147** (Name, CAS:)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 121 mg Piers' Boran (0,35 mmol) und 38,4 μ L Phenylacetylen (35,7 mg, 0,35 mmol) in einem 50 mL Schlenk-Rohr mit J-Young Ventil in 5 mL 1,2-Dichlorethan (DCE) gelöst. In einem zweiten 5 mL Schlenk-Rohr mit J-Young Ventil wurden 0,350 mmol Allen (R = H, Me, Cl, F) in 2 mL DCE gelöst. Danach wurden beide Gefäße mit einer Schlenk-Line verbunden und für 30 min bei 60 °C im Wasserbad äquilibriert. Danach wurde im Stickstoffgegenstrom die Allen-LSG zur Alkenylboran-LSG gegeben und das Reaktionsgefäß wieder verschlossen. In regelmäßigen Abständen wurde ein Aliquot (1 mL) im Stickstoffgegenstrom entnommen. Diese wurde dann rasch in ein Vial mit 10 μ L Pyridin gegeben, dieses verschlossen und kräftig geschüttelt. Von dieser Lösung wurden dann exakt 900 μ L mit einer Eppendorf-Pipette entnommen und in ein zweites Vial überführt. Diese Lösung wurde durch einen konstanten Stickstoffstrom getrocknet. Der erhaltene Rückstand wurde mit 2 μ L *p*-Xylol als internen Standard versetzt, in CDCl_3 gelöst und per ^1H -NMR (400 MHz) mit einer Relaxationszeit von 10 s analysiert. Durch die Verhältnisse der Integrale des internen Standards ($\delta = 7,06$ ppm) und des zentralen, benzyliischen Protons ($\delta = 4,30$ ppm, R = H) konnte die gebildete Menge des Produktes **150** bestimmt werden.

Im elektronischen Anhang zusammengefasst sind alle NMR-Spektren (Rohdaten und *.mnova-Dateien) und Berechnungen (*.xlsx-Datei).

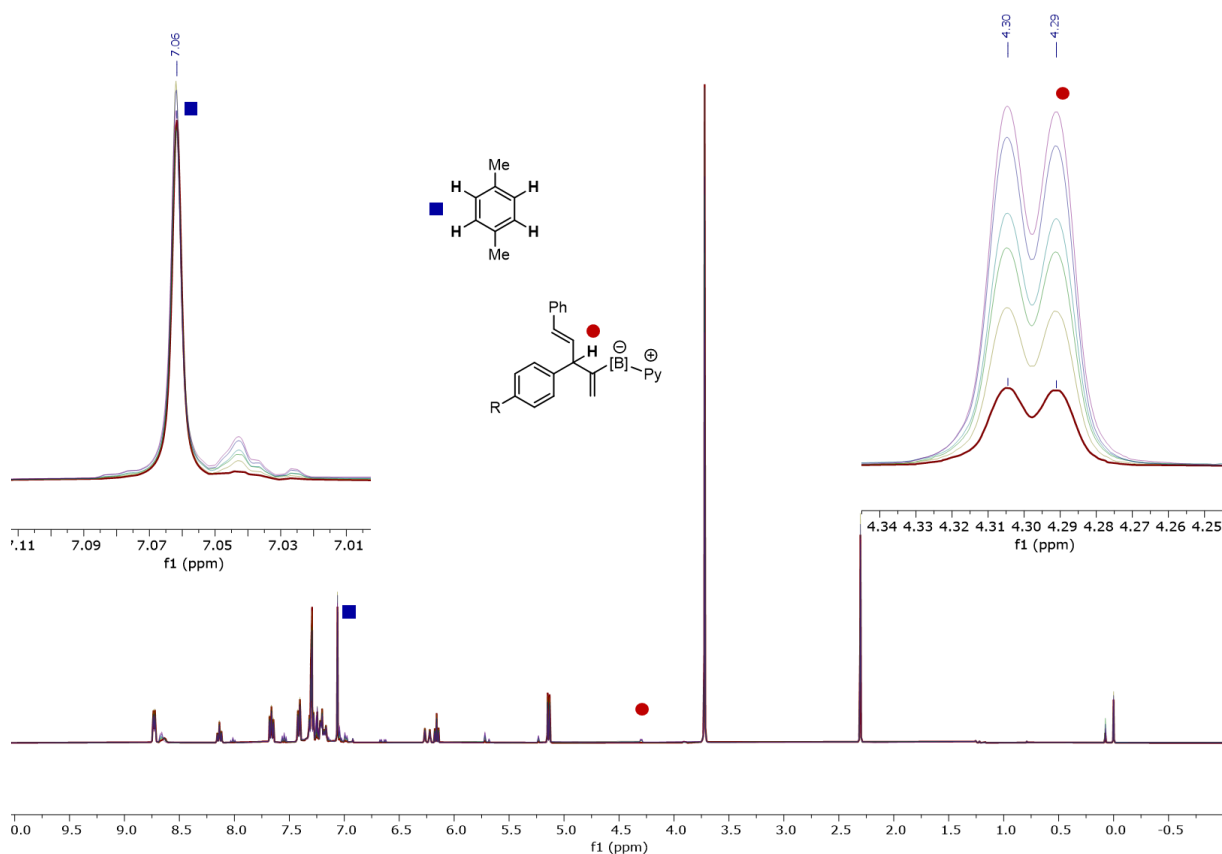


Abbildung A-19: Exemplarisches ^1H -NMR Spektrum einer Kinetikmessung: Ausschnitte zeigen die zur Quantifizierung genutzten Signale des internen Standards sowie des Produktes.

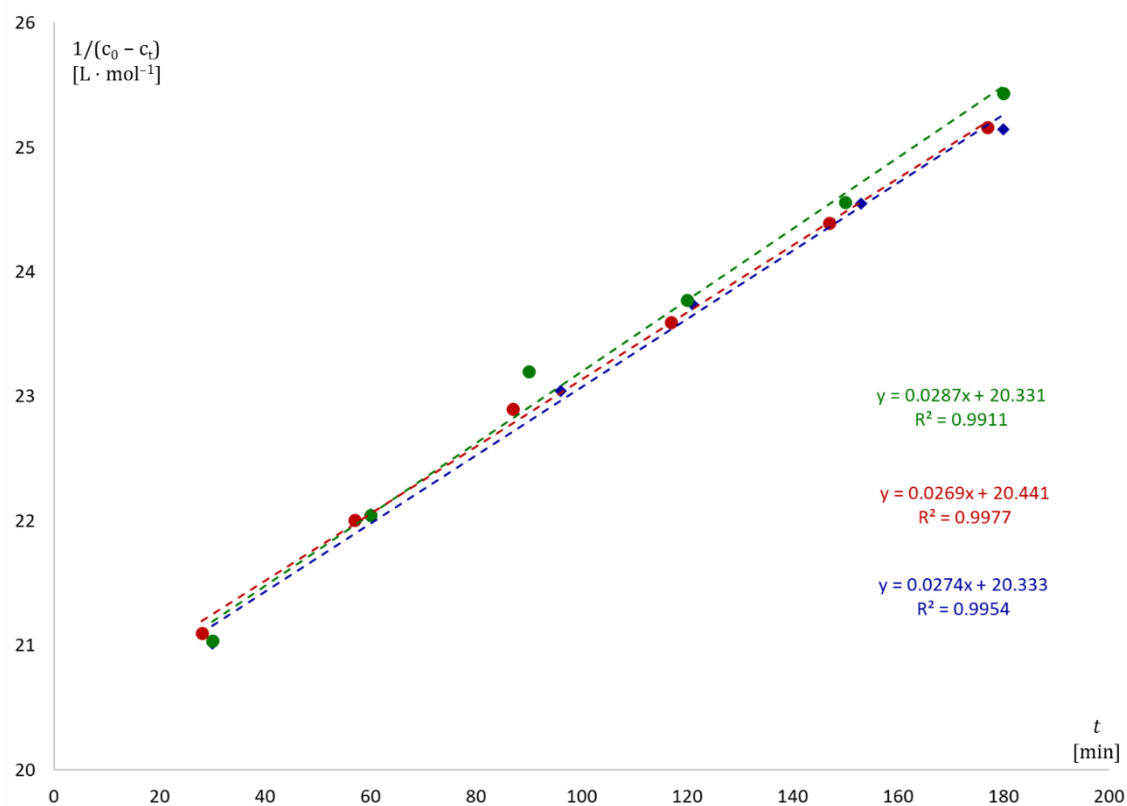
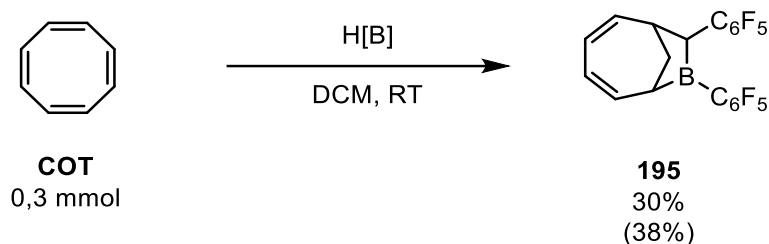


Abbildung A-20: Exemplarische Auftragung für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit: hier für $R = \text{H}$.

11: Synthese und Charakterisierung: **195**



Unter N_2 -Atmosphäre (Glovebox) wurden in einem 10 mL Schnappdeckelglas 33,6 μL COT (0,3 mmol) in 1 mL DCM gelöst. In einem separatem 10 mL Schnappdeckelglas wurden 104 mg Piers' Boran (0,3 mmol) in 2 mL DCM gelöst. Unter Rühren wurde dann die Boran-LSG langsam zur COT-LSG gegeben und das Schnappdeckelglas nochmals mit 1 mL DCM in die Reaktionslösung überspült. Das Schnappdeckelglas wurde verschlossen und über Nacht (ca. 18 h) bei RT nachgerührt. Danach wurde das LM am HV entfernt und in der Glovebox der der Reaktionsrückstand in einer minimalen Menge *n*-Hexan aufgenommen (ca. 4 mL). Diese Lösung wurde durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0,22 μm) filtriert und in ein tariertes Schnappdeckelglas überführt. Durch Kaltstellen über Nacht ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, ca. 18 h) und waschen des Niederschlags mit kleinen Mengen an kalten *n*-Pentan (oder *n*-Hexan) konnten 40,6 mg **195** (0,09 mmol, 30%) als beige Nadeln erhalten werden. Diese waren für eine SC-XRD-Analyse geeignet. Aus dem Überstand konnten durch Einengen und erneute Kristallisation aus *n*-Hexan nochmals 11 mg **195** ((7,8-bis(pentafluorophenyl)-7-borabicyclo[4.2.1]nona-2,4-diene)) (0,024 mmol, 8%) gewonnen werden. Siehe auch: ^[213].

Analytik:

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 6,50 (dd, $J = 10,7, 9,1$ Hz, 1H), 6,20 (dd, $J = 11,4, 7,3$ Hz, 1H), 6,00 (dd, $J = 10,8, 7,3$ Hz, 1H), 5,58 (t, $J = 11,2, 9,0$ Hz, 1H), 3,96 (d, $J = 6,4$ Hz, 1H), 3,18 (s, 1H), 2,73 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H), 2,42 (dt, $J = 12,3, 6,0$ Hz, 1H), 1,62 (d, $J = 12,7$ Hz, 1H).

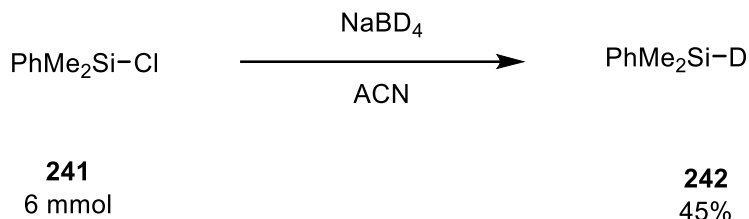
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151,10 – 150,00 (m), 144,79, 144,17, 140,93, 139,57, 137,72, 137,56, 130,87, 124,03, 121,87, 118,04, 107,84, 48,81, 47,58, 40,18, 29,83.

^{11}B NMR (193 MHz, CDCl_3) δ 52,2.

^{19}F NMR (377 MHz, C_6D_6) δ -126,03 (dq, $J = 20,7, 7,2, 6,0$ Hz), -137,64 (s(br)), -146,55 (tt, $J = 20,3, 6,2$ Hz), -157,55 (t, $J = 20,9$ Hz), -161,22 (tt, $J = 20,4, 6,3$ Hz), -161,82 (td, $J = 22,4, 7,0$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{BF}_{10}$: C 53,37, H 2,02, N 0, gefunden: C 53,27, H 2,02, N 0,14.

12: Synthese von **242** (Dimethyl(phenyl)silane-*d*₁, CAS: 22034-19-1)



Basierend auf Literaturvorschriften.^[248] Siehe auch: ^[213]

In einem 20 mL Schlenkfinger wurden 470 mg (11,3 mmol, 1,8 Äq.) NaBD₄ in 4 mL ACN suspendiert. (Aufgrund der Trübung wurde ACN vor Verwendung durch einen 0,22 µm PTFE-Spritzenfilter filtriert). Über ca. 5 min wurden insgesamt 1,02 g PhMe₂Si-Cl (6 mmol, 1,0 Äq.), gelöst in 1 mL ACN langsam zugetropft. Eine zu schnelle Zugabe führt zu einem raschen Erwärmen des Reaktionslösung. Die so erhaltene Suspension wurde für weitere 15 min bei RT nachgerührt. (Verwendung eines starken ovalen Magnetührfisches empfohlen). Danach wurde die Reaktionslösung mit einem Eis/Wasser-Bad auf ca. 0 °C abgekühlt und dann das LM bei 25 mbar entfernt. Dieser Rückstand wurde in ca. 5 mL *n*-Hexan gelöst und diese Lösung über einen Silica-Plug (Pasteurpipette) filtriert und mit ca. 5mL *n*-Hexan nachgespült. Durch Einengen der organischen Phase (Eis/Wasser, 25 mbar) konnte **242** als leicht gelbes Öl erhalten werden. Erneute Elution über einen Silica-Plug und einengen der organischen Phase lieferten 370 mg **242** (2,7 mmol, 45%) als nahezu farbloses, klares Öl.

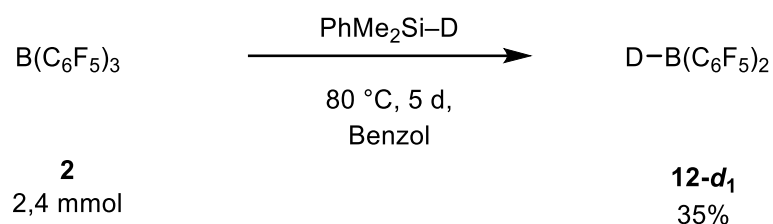
Analytik:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,59 – 7,50 (m, 2H), 7,42 – 7,26 (m, 3H), 0,38 – 0,33 (m, 6H).

²H NMR (61 MHz, CDCl₃) δ 4,47 (s, 1H).

Im Einklang mit Literaturangaben^[249]

13: Synthese von **12-*d*₁** (Bis(pentafluorophenyl)borane-*d*₁, CAS: 165612-95-3)



Basierend auf Literaturvorschriften.^[236] Siehe auch: ^[213]

In einem 20 mL Schlenkfinger mit J-Young-Ventil wurden 1,225 g BCF (2,4 mmol, 1 Äq) und 323 mg PhMe₂SiD (2,4 mmol, 1 Äq) in 10 mL Benzol gelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und die Reaktionsmischung für 5 d (120 h) bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Überstand abgenommen und der entstandene Niederschlag mit kleinen Mengen Benzol und *n*-Pentan gewaschen. Restliches *n*-Pentan wurde am HV entfernt und 289 mg **12-*d*₁** (0,84 mmol, 35%) als farbloser Feststoff erhalten.

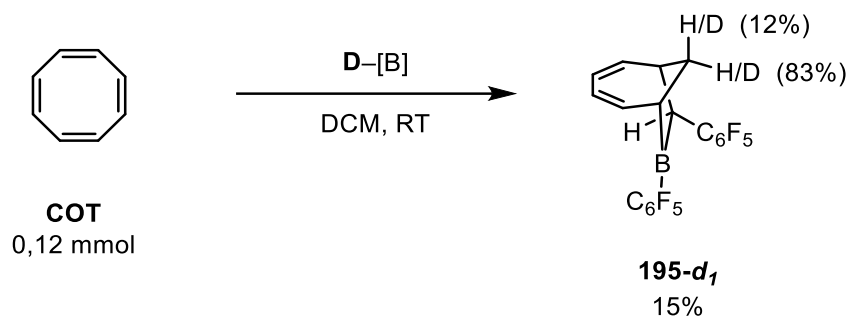
Analytik:

¹⁹F NMR (377 MHz, CDCl₃) δ -132,27 (dd, *J* = 23,5, 9,9 Hz), -147,12 (t, *J* = 20,1 Hz), -158,80 (td, *J* = 20,8, 7,5 Hz).

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) δ 19,16. (s(br))

Im Einklang mit Literaturangaben.^[190]

14: Synthese und Charakterisierung von **195-d₁**



Siehe auch: ^[213]

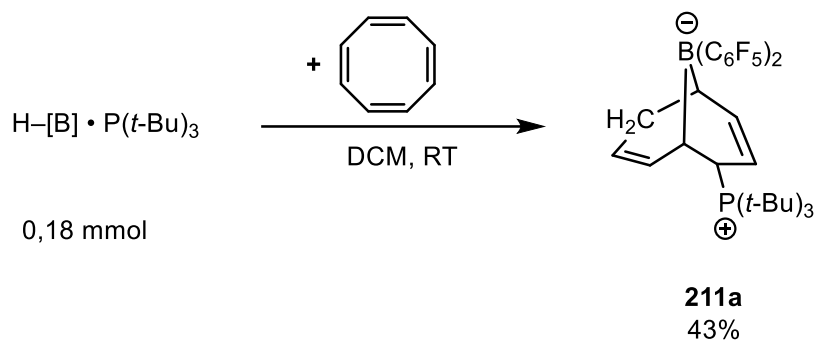
195-d₁ wurde analog dargestellt wie **195**. Im Gegensatz hierzu wurde die Reaktion jedoch geringere Stoffmengen eingesetzt. So konnten aus 13,8 µL COT (0,12 mmol, 1 Äq) und 42,5 g **12-d₁** (0,12 mmol, 1 Äq) insgesamt 8,4 mg **195-d₁** (15%) als beiger Feststoff erhalten werden.

Analytik:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6,49 (dd, *J* = 10,8, 8,8 Hz, 1H), 6,20 (dd, *J* = 11,5, 7,3 Hz, 1H), 5,99 (dd, *J* = 10,8, 7,3 Hz, 1H), 5,58 (dd, *J* = 11,4, 8,6 Hz, 1H), 3,94 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 3,18 (s, 1H), 2,72 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 2,41 (dt, *J* = 12,5, 6,1 Hz), 1,62 (d, *J* = 13,6 Hz).

²H NMR (92 MHz, CDCl₃) δ 2,43 (s, 1D).

15: Synthese und Charakterisierung: **211a**



Siehe auch: [213]

In einem 20 mL Schlenkfinger mit J-Young-Ventil wurden 64,7 mg Piers' Boran (0,18 mmol, 1 Äq.) und 39,8 mg $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ in 4 mL DCM gelöst. Unter rühren wurden dann 20,7 μL COT (19,1 mg, 1,0 Äq.) mittels einer Eppendorf-Pipette zugegeben und der Hals des Gefäßes mit 1 mL DCM nachgespült. Danach wurde für zwei Stunden bei RT nachgerührt und anschließend das LM am HV komplett entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in einer minimalen Menge DCM aufgenommen und die erhaltene LSG durch einen Spritzenfilter (0,22 μm , PTFE) filtriert. Durch Überschichten mit *n*-Hexan (ca. dreifaches Volumen) und langsame Diffusion bei -35°C über Nacht oder mehrere Tage konnte **211a** kristallisiert werden. Nach dem Abnehmen des Überstandes und waschen des Niederschlages mit kleinen Mengen von kaltem DCM und *n*-Hexan konnten 51,9 mg (0,08 mmol, 43%) erhalten werden. Die so erhaltenen Kristalle waren für eine SC-XRD-Analyse geeignet.

Analytik:

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 6,26 (s, 1H), 5,97 (t, $J = 8,4$ Hz, 1H), 5,64 – 5,52 (m, 2H), 3,55 (d, $J = 16,2$ Hz, 1H), 2,98 (s, 1H), 2,42 (s, 1H), 1,84 (s, 2H), 1,57 (d, $J = 13,2$ Hz, 27H).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 6,26 (s, 1H), 5,97 (t, $J = 8,4$ Hz, 1H), 5,64 – 5,52 (m, 2H), 3,55 (d, $J = 16,2$ Hz, 1H), 2,98 (s, 1H), 2,42 (s, 1H), 1,84 (s, 2H), 1,57 (d, $J = 13,2$ Hz, 27H).

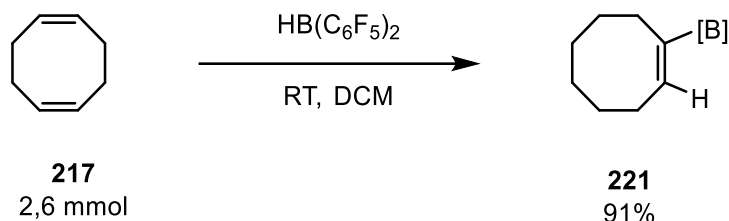
^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ 59,82.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) δ -11,78.

^{19}F NMR (377 MHz, CD_2Cl_2) δ -130,12 (dt, $J = 25,3, 9,9$ Hz), -133,53 (ddd, $J = 25,2, 10,0, 4,7$ Hz), -135,86 (dt, $J = 25,8, 10,0$ Hz), -162,68 (t, $J = 20,2$ Hz), -164,56 (t, $J = 20,2$ Hz), -165,01 – -165,38 (m), -166,13 – -166,59 (m), -167,09 – -167,54 (m).

HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{K}]^+$. Berechnet für: $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BF}_{10}\text{P}+\text{K}^+$: 691,213; gefunden: 691,212.

16: Synthese und Charakterisierung von **221**



Kristallisation: In einem 10 mL Schnappdeckelglas wurden 84,3 mg Piers' Boran (0,244 mmol) gelöst und dann mit 30,6 μL 1,5-COD (0,244 mmol) versetzt. Danach wurde für min. 2 h bei RT gerührt und das LM anschließend unter HV entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in einer minimalen Menge *n*-Hexan gelöst, durch einen Spritzenfilter (0,22 μm , PTFE) filtriert. Durch langsames Abdampfen des LM konnte farblose Nadeln für die SC-XRD-Analyse, erhalten werden.

Die Beugungsdaten wurden bei 100 K unter Verwendung von φ - und ω -Scans auf einem Bruker APEX-II CCD gesammelt. Es wurde $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,71073 Å verwendet. Die Verfeinerung wurde mit SHELXL2018/3^[250] durchgeführt. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert, und Wasserstoffatome, die an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebunden sind, wurden an geometrisch berechneten Positionen positioniert und unter Verwendung eines starren Modells verfeinert.^[251] Die isotropen Verschiebungsparameter aller Wasserstoffatome wurden unter Verwendung des U(eq)-Werts der Atome, an die sie gebunden sind, auf 1,2x festgelegt.

Ausbeute *in situ*: In einem Schnappdeckelglas wurden 13,3 mg Piers' Boran (0,0384 mmol) vorgelegt und in 0,5 mL $\text{DCM-}d_2$ gelöst und mit 4,8 μL 1,5-COD versetzt. (0,385 mmol) und 1,00 μL *p*-Xylol (0,008 mmol, 0,25 Äq.) als internen Standard versetzt. Nach dem Homogenisieren wurde die Lösung in ein NMR-Röhrchen überführt und per $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) mit einer Relaxationszeit von 10 s analysiert. Durch die Integration der Verhältnisse konnte die *in situ* Ausbeute mit 81% bis 95% bestimmt werden.

Isolation durch Sublimation: In einem für die Kugelrohr-Sublimation geeignetem 25 mL Rundkolben wurden 211,4 mg Piers' Boran (0,61 mmol, 1 Äq.) in ca. 5mL DCM gelöst. Anschließend wurden 78,7 μL 1,5-COD (0,64 mmol, 1,05 Äq.), gelöst in 1 mL DCM unter Rühren zugegeben und anschließend über Nacht (ca. 18 h) nachgerührt. Nachdem das LM am HV-Komplett entfernt wurde, wurde der Reaktionskolben in eine Kugelrohr-Apparatur eingebaut und der Rückstand bei ca. 130 °C sublimiert. So konnten 236,5 mg **221** (0,52 mmol, 85%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Analytik:

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,07 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H, H-C=), 2,51 – 2,42 (m, 4H, $2 \cdot \text{CH}_2$), 1,70 – 1,62 (m, 2H, CH_2), 1,58 – 1,47 (m, 4H, $2 \cdot \text{CH}_2$), 1,47 – 1,39 (m, 2H, CH_2).

^{19}F NMR (377 MHz, CD_2Cl_2) δ -131,16 (dd, $J = 23,5, 9,9$ Hz, o- F), -151,85 (t, $J = 19,7$ Hz, p- F), -162,25 (ddd, $J = 23,9, 19,6, 9,4$ Hz, m- F).

^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ 166,63 (H-C=), 150,99 (B-C=), 146,29 (d, $J = 240,4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 142,65 (d, $J = 254,3$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 137,80 (d, $J = 251,4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), 129,59 (d, $J = 266,5$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar-F}}$), CH_2 : 30,76, 29,82, 28,61, 28,31, 26,56, 25,89.

^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) δ 63,41(s (br)).

HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{MeO}]^-$ Berechnet für: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BF}_{10}\text{O}^-$: 485,1140; gefunden: 485,1139.

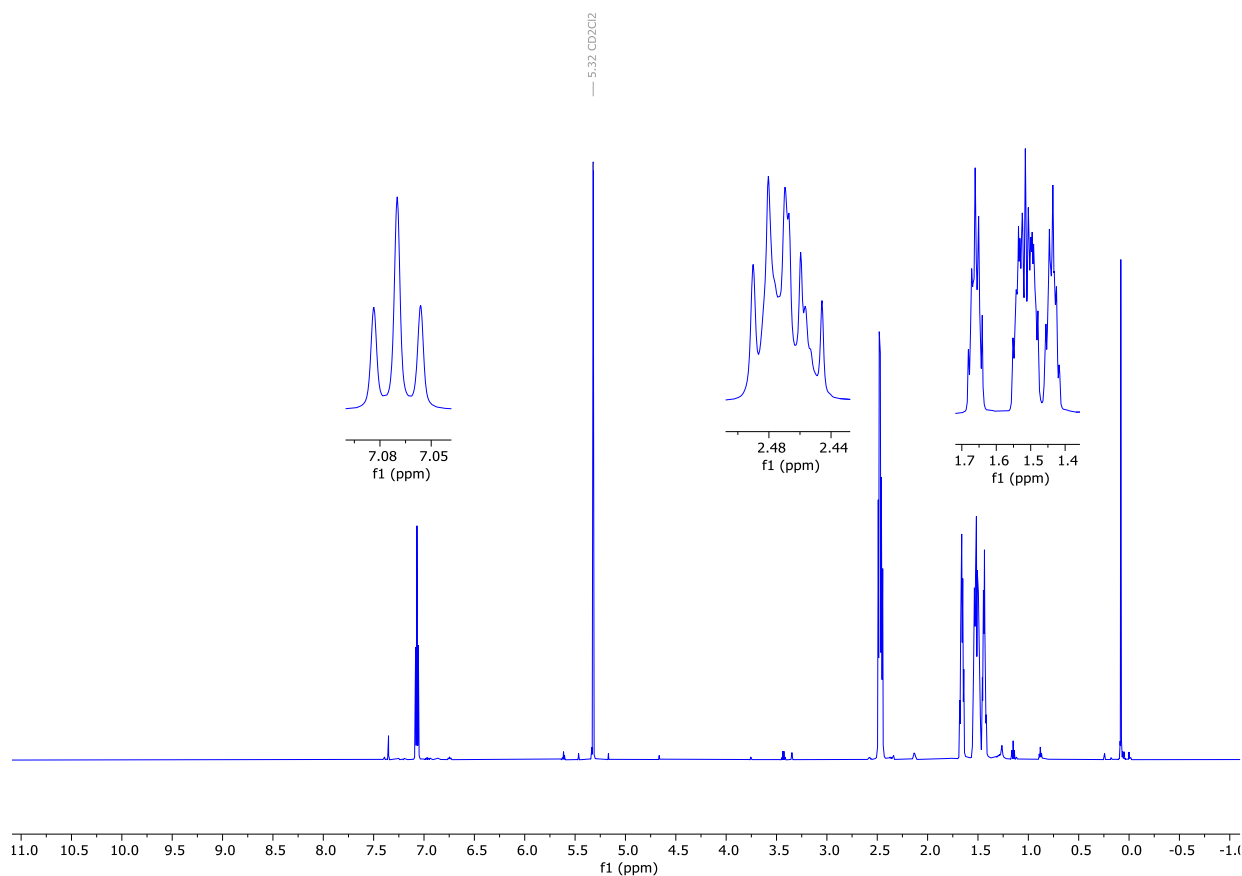


Abbildung A-21: ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) von **221**

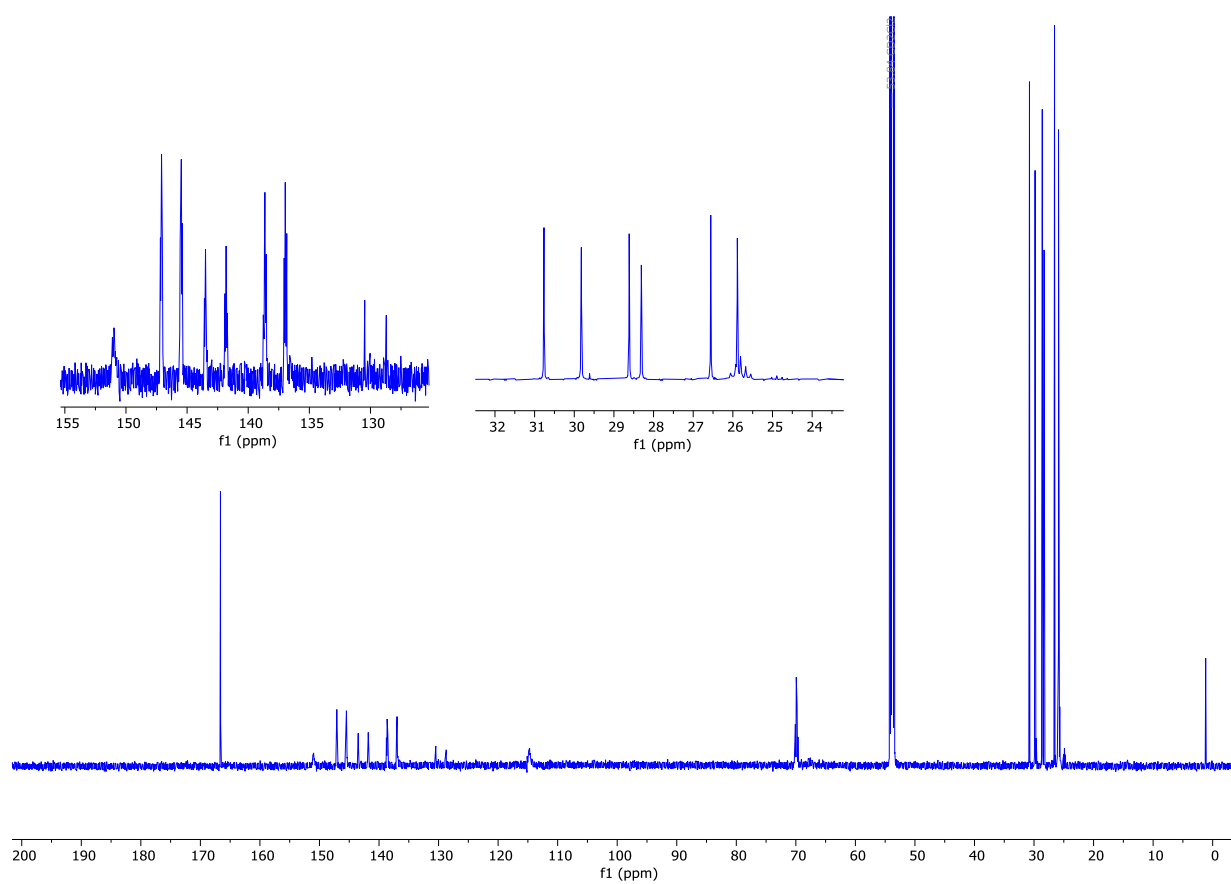


Abbildung A-22: ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) von **221**

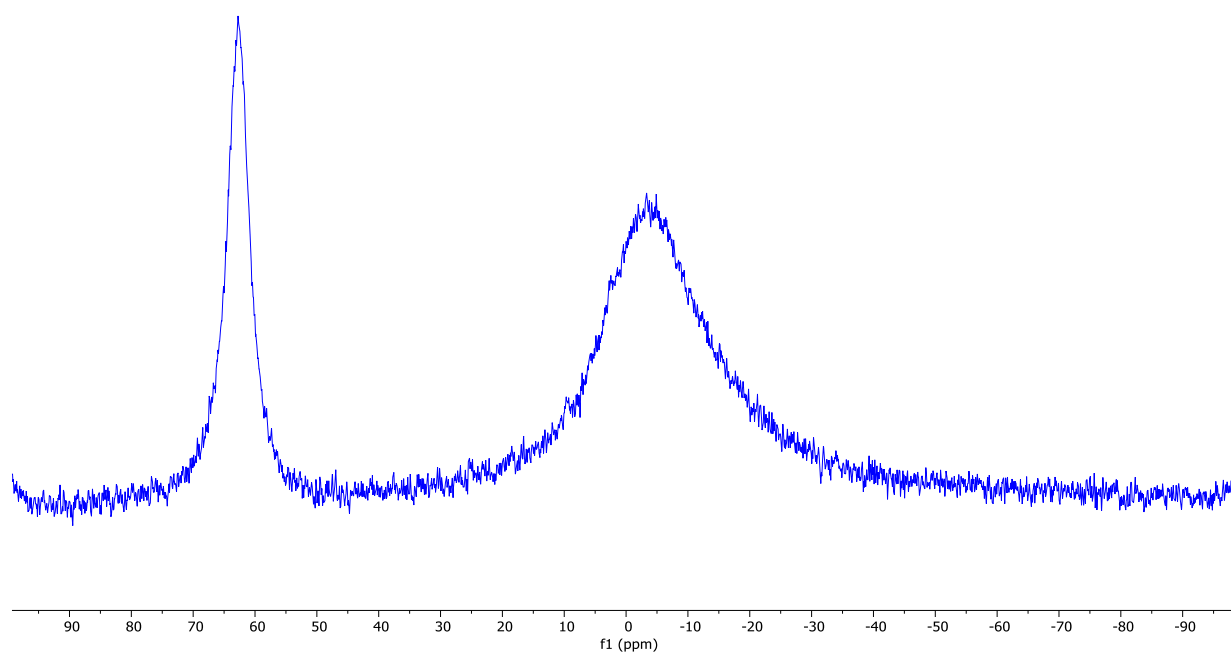


Abbildung A-23: ^{11}B NMR (128 MHz, CD_2Cl_2) von **221**

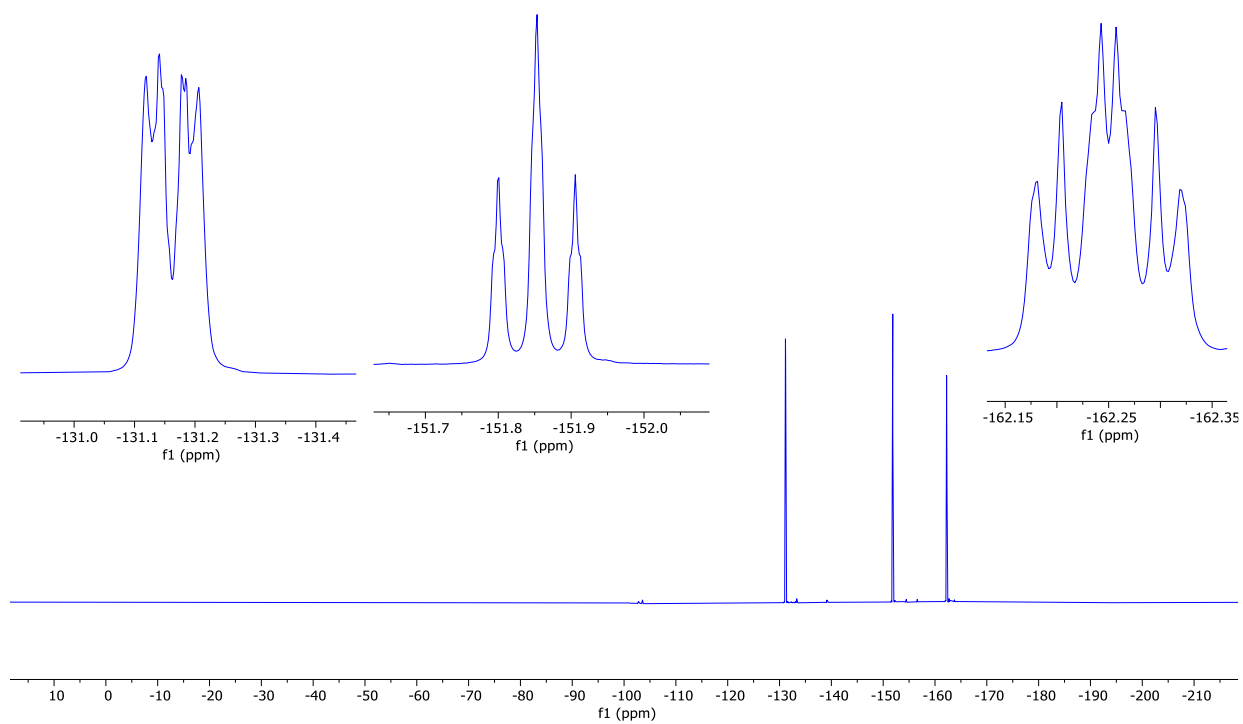


Abbildung A-24: ^{19}F NMR (377 MHz, CD_2Cl_2) von **221**

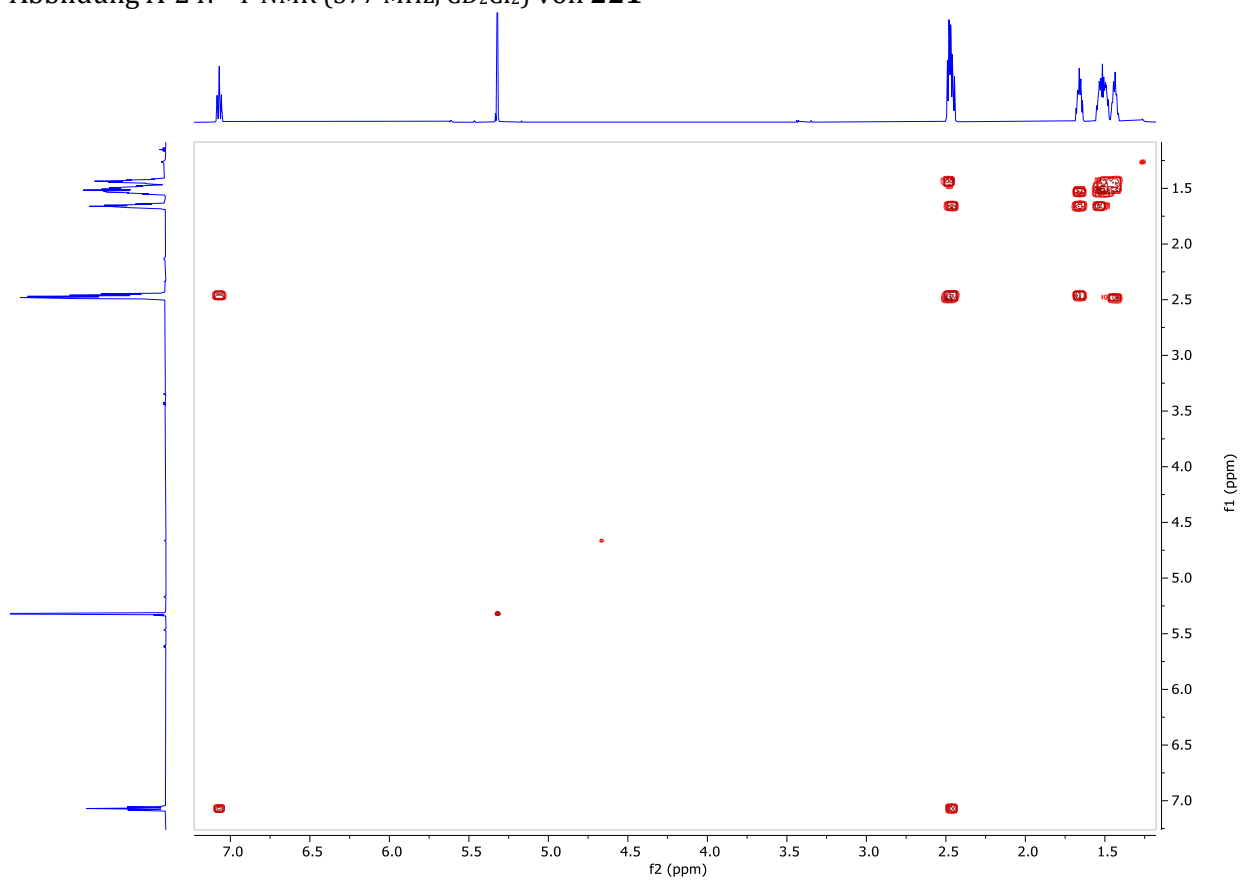


Abbildung A-25: ^1H - ^1H -COSY von **221**

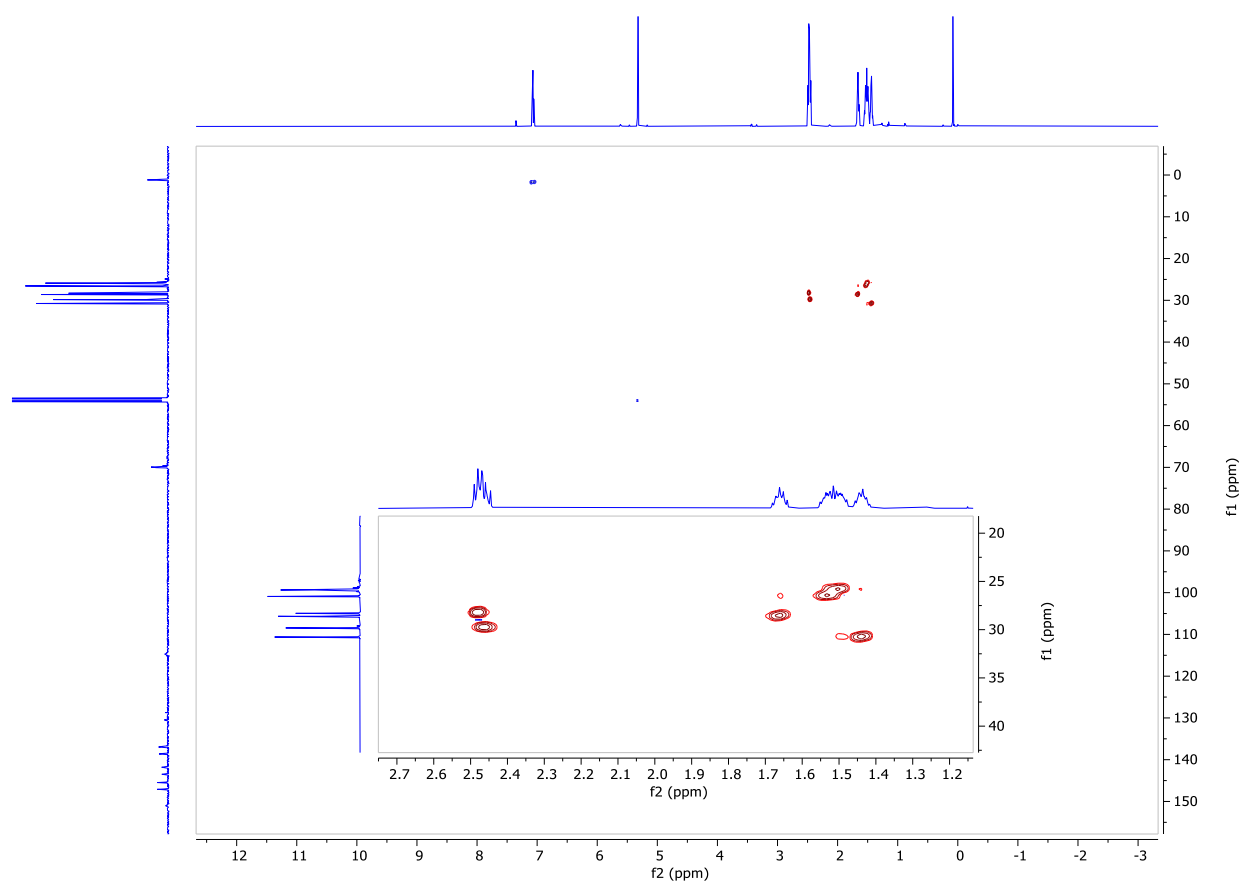


Abbildung A-26: HSQC von **221**

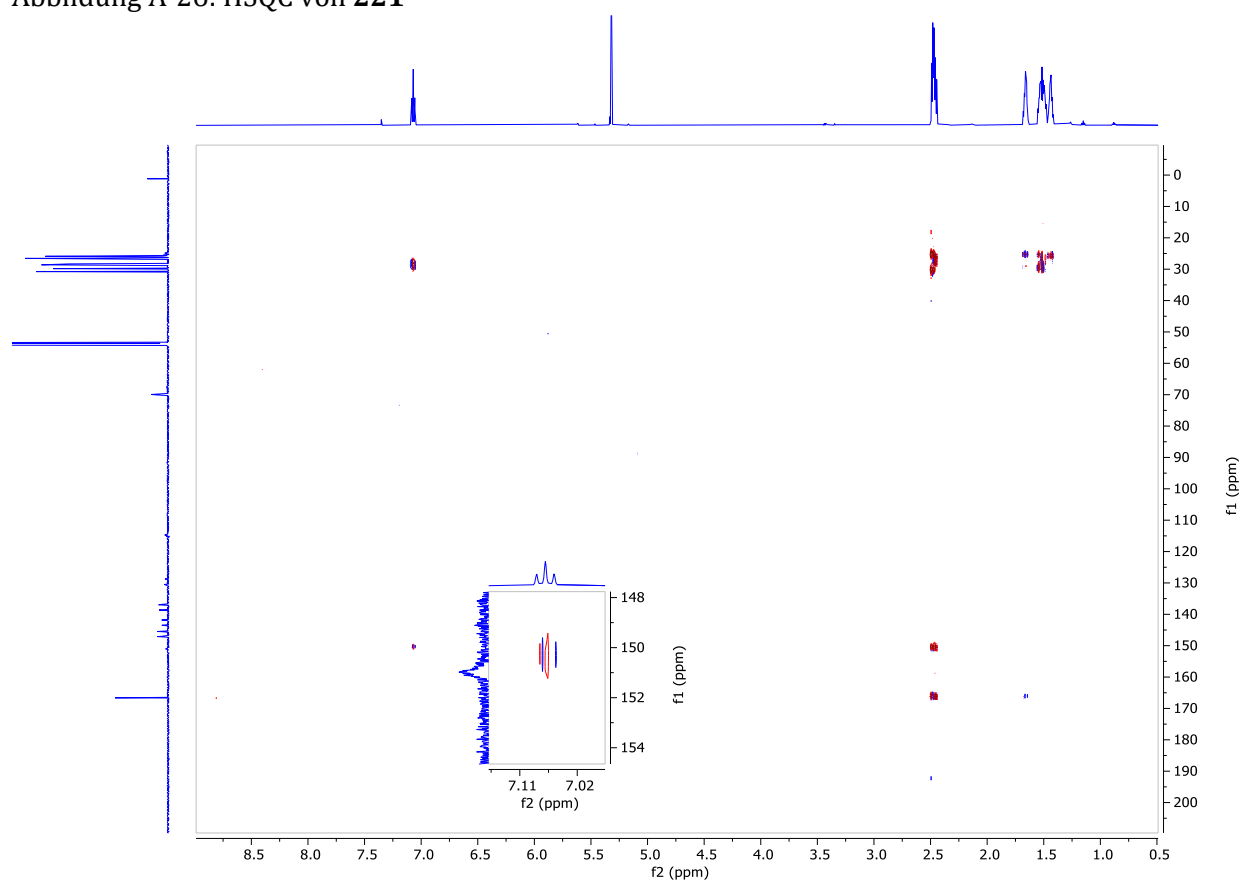


Abbildung A-27: HMBC von **221**

Computerchemische Methodiken

DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3(BJ)/def2-SVP

Die Modellierungen der Strukturen wurde mithilfe von Avogadro^[252] Version 1.20 und Chemcraft^[253] Version 1.8 durchgeführt. Für Vorooptimierungen wurden die in Avogadro integrierten Kraftfelder UFF^[254] und MMFF94^[255-259] genutzt.

Die Geometrieoptimierungen erfolgten mit Gaussian16 Revision B.01 und Revision C.01^[166] unter Verwendung des PBE0-Funktional^[167,168] und des def2-SVP-Basisatzes^[170,171]. Für die Erfassung für disperse Wechselwirkungen wurde auf D3-BJ^[169] zurückgegriffen. Ein Beispiel Input für die durchgeführten Optimierungen ist:

```
# pbe1pbe/def2SVP opt freq scf=tight int(grid=ultrafine) maxdisk=100gb
empiricaldispersion=gd3bj
```

Aus den ebenso auf diesem Niveau durchgeführten Frequenzrechnungen wurden auch die thermischen Korrekturen zur freien Enthalpie (G_{korrr}) bei 298,15 K bezogen (Thermal correction to Gibbs Free Energy).

Solvation wurde durch das SMD-Modell für Benzol erfasst.^[177] Ein Beispiel Input für diese *single-point*-Rechnungen ist:

```
# pbe1pbe/def2SVP empiricaldispersion=gd3bj SCRF=(SMD,Solvent=Benzene)
scf=tight int(grid=ultrafine) maxdisk=100gb
```

Die Differenz der elektronischen Energien mit (ΔG_{SMD}) und ohne (ΔG_{GAS}) SMD-Korrektur wurde die freie Enthalpie der Solvation ermittelt ($\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{SMD}} - \Delta G_{\text{GAS}}$).

Die *single-point*-Rechnungen der elektronischen Energie (E_{SP}) erfolgte mit ORCA^[172-174] Version 4 und DLPNO-CCSD(T)^[175] unter Verwendung des def2-TZVP-Basisatzes.^[170,171]

```
! DLPNO-CCSD(T) def2-TZVP NoUseSym def2-TZVP/C tightscf
```

Ebenso wurde die Korrektur zum Standardzustand ($\Delta G_{\text{Std}} = 1.894 \text{ kcal mol}^{-1}$) miteinbezogen. So ergibt sich die freie Enthalpie (G) mit

$$G = E_{\text{SP}} + G_{\text{korrr}} + \Delta G_{\text{solv}} + \Delta G_{\text{Std}}$$

C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c

Diese Angaben gelten nicht für die Rechnungen im Kapitel „Piers‘ Boran katalysierte Isomerisierung von Olefinen“ (Seite 89). Diese sind im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

Die Modellierungen der Strukturen wurde mithilfe von Avogadro^[252] Version 1.20 und Chemcraft^[253] Version 1.8 durchgeführt. Für Vorooptimierungen wurden die in Avogadro integrierten Kraftfelder UFF^[254] und MMFF94^[255–259] oder das in xtb^[260] implementierte GFN2-xTB^[261] und GFN-FF^[262] genutzt.

Die Geometrieoptimierungen erfolgten mit ORCA^[172–174] Version 5 unter Verwendung von PBEh-3c.^[186] Durch Frequenzrechnungen auf diesem Niveau wurden die thermischen Korrekturen zur freien Enthalpie (G_{korrt}) bei 298.15 K ermittelt (For completeness - the Gibbs free energy minus the electronic energy).

```
! PBEh-3c Opt Freq defgrid3 TIGHTSCF CPCM(CH2C12)
```

Solvatation wurde durch die Verwendung des in Orca implementierten C-CPM-Modelles während der Optimierungen und der nachfolgenden *single-point*-Rechnungen miteinbezogen. Diese erfolgten mit revDSD-PBEP86^[197] unter Verwendung des def2- def2-QZVPP^[170,171] Basissatzes. Für die Erfassung für dispersive Wechselwirkungen wurde auf D4 zurückgegriffen.^[180,181]

```
! RKS def2-QZVPP def2-QZVPP/c def2/J TIGHTSCF RIJCOSX defgrid3 NoPOP d4
CPCM(CH2C12)

%method
FrozenCore FC_ELECTRONS
Exchange X_PBE
Correlation C_P86
ScalHFX 0.69
ScalDFX 0.31
ScalGGAC 0.4210
ScalLDAC 0.4210
ScalMP2C 1.0
D3S6 0.5132
D3A2 3.6
D3S8 0.0
D3A1 0.44
end

%mp2
RI on
```

```

DoSCS true
PS 0.5922
PT 0.0636
end

```

Mit der so erhaltenen, elektronischen Energie E_{SP} und der oben diskutierten Korrektur zum Standardzustand (ΔG_{Std}) ergab sich die freie Enthalpie (G) somit mit:

$$G = E_{\text{SP}} + G_{\text{kor}} + \Delta G_{\text{Std}}$$

revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//PBEh-3c

Bei der Verwendung der oben beschriebenen Methodik konnte der Übergangszustand der initialen Hydroborierung **TS2**₃₀₂₃₁ nicht lokalisiert werden. Daher und da in den übrigen Elementarschritten keine starken Partialladungen zu erwarten sind, wurden hierbei der Einfluss wie in Teil 1 über separate SMD *single-point*-Rechnungen für Toluol miteinbezogen. Somit ergeben sich folgende Beispiel Inputs:

```

! PBEh-3c Opt Freq defgrid3 TIGHTSCF
! PBEh-3c defgrid3 TIGHTSCF

%cpcm
smd true
smdsolvent "Toluene"
end

! RKS def2-QZVPP def2-QZVPP/c def2/J TIGHTSCF RIJCOSX defgrid3 NoPOP d4

%method
FrozenCore FC_ELECTRONS
Exchange X_PBE
Correlation C_P86
ScalHFX 0.69
ScalDFX 0.31
ScalGGAC 0.4210
ScalLDAC 0.4210
ScalMP2C 1.0
D3S6 0.5132
D3A2 3.6
D3S8 0.0
D3A1 0.44
end

%mp2
RI on
DoSCS true

```

PS 0.5922 PT 0.0636 end

Die freie Enthalpie ergibt sich somit analog mit:

$$G = E_{\text{SP}} + G_{\text{kor}} + \Delta G_{\text{solv}} + \Delta G_{\text{std}}$$

Im Vergleich mit den analogen C-PCM(Toluol)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(Toluol)-PBEh-3c zeigt sich ein vernachlässigbarer Unterschied der so erhaltenen Energien. (Abbildung A-35)

Anmerkungen zu imaginären Frequenzen in Teil 2

In allen Optimierungen mit ORCA 5 wurde auf das größere *grid* (defgrid3) zurückgegriffen. Hierdurch konnte eine schnelleres und stabileres konvergieren der Geometrieoptimierungen, gerade bei größeren Systemen, erreicht werden. Trotz dieser Bemühungen konnten in manchen der nachfolgenden Frequenzrechnungen kleine imaginäre Frequenzen gefunden werden, die auch bei wiederholter Strukturoptimierung von zuvor deformierten Geometrien nicht eliminiert werden konnten. Diese sind in Tabelle A-1 aufgelistet.

Tabelle A-1: Zusammenfassungen der Strukturen mit kleinen imaginären Frequenzen.

Nr.	$\nu_{\text{imag.}} / \text{cm}^{-1}$
TS₁₇₀₋₁₇₁	-4,8
212f	-11,8
TS₂₂₃₋₂₂₄	-2,6
TS₂₂₈₋₂₂₁	-3,1
233 (C-PCM)	-7,9
233 (GAS)	-10,8
TS_{233-234-Z} (C-PCM)	-13,7
TS_{233-234-Z} (GAS)	-11,5

Zusätzliche und ergänzende Abbildungen, Schemata und Tabellen

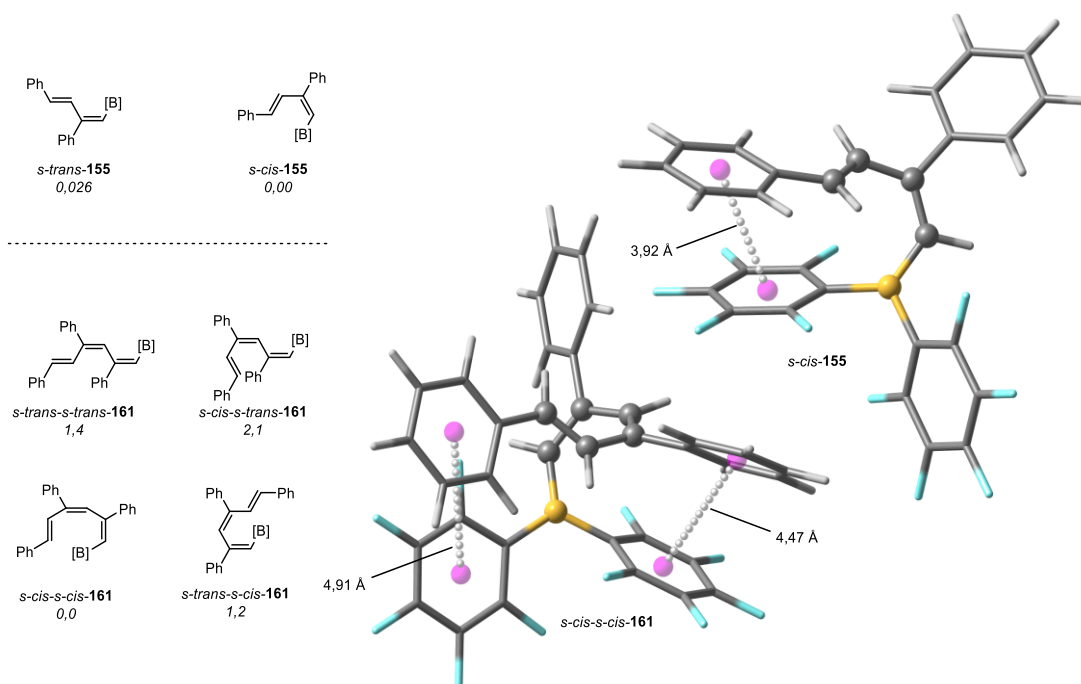


Abbildung A-28: Übersicht über die gefundenen Konformere von Dien **155** und Trien **161**. Links: Schematische Darstellungen und relative Energie (ΔG). Rechts: Struktur der niedrigst liegenden Konformere. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. Pinke Dummy-Atome kennzeichnen die Zentren der jeweiligen Phenyl-Ringe

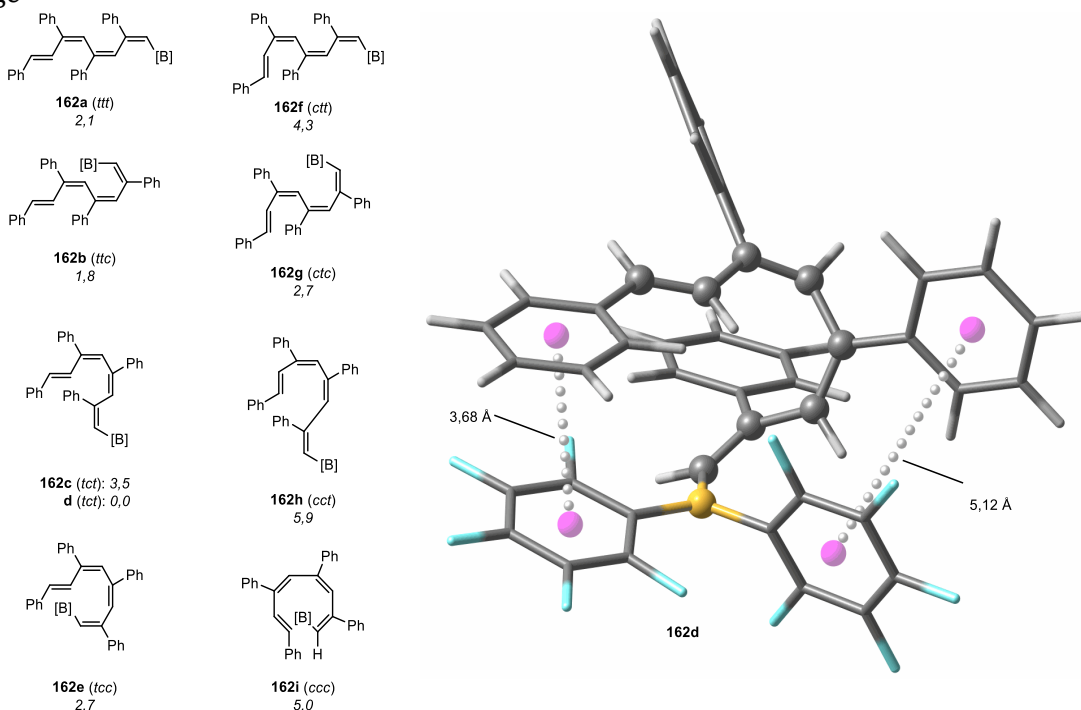


Abbildung A-29: Übersicht über die gefundenen Konformere des Tetraen **162**. Links: Schematische Darstellung und relative Energie (ΔG). Rechts: Struktur des Energetisch niedrigst liegendes Konformeres. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. C-PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-

PCM(DCM)-PBEh-3c. Pinke Dummy-Atome kennzeichnen die Zentren der jeweiligen Phenyl-Ringe

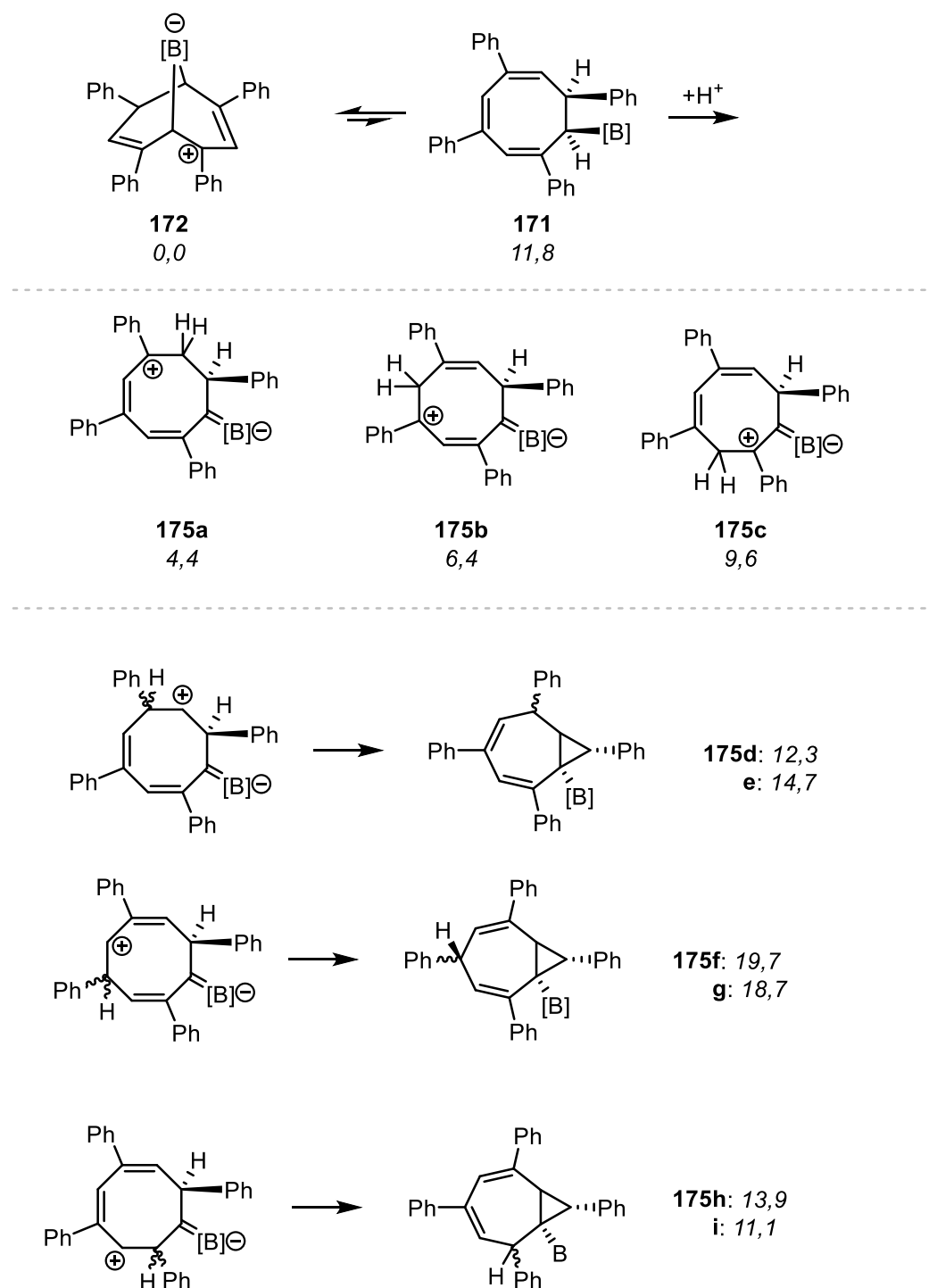


Abbildung A-30: Übersicht der betrachteten Zwitterionen **175** und deren relativer freien Enthalpie ΔG = [kcal mol⁻¹]. [B] = B(C₆F₅)₂

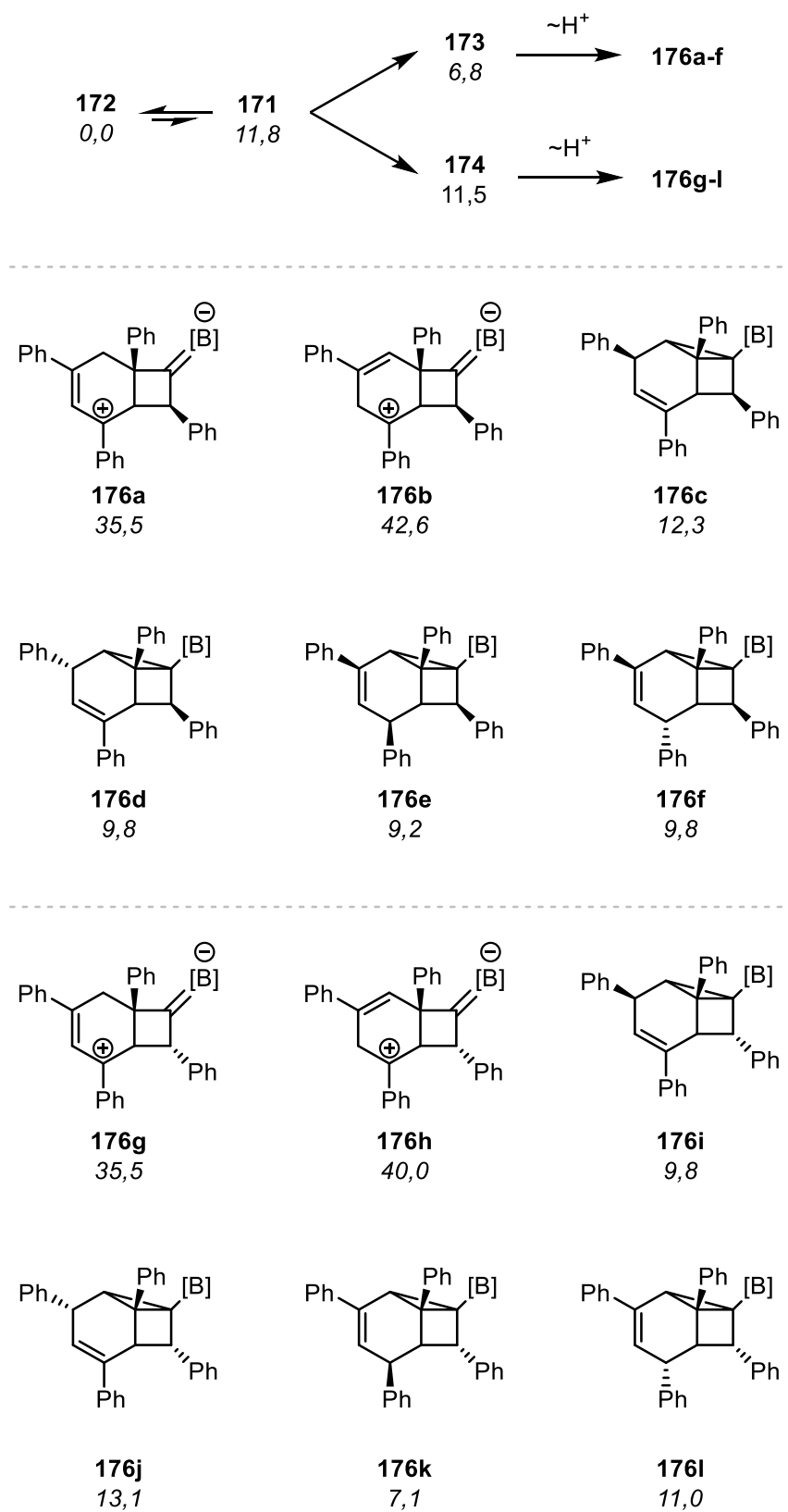


Abbildung A-31: Übersicht der betrachteten Zwitterionen **176** und deren relativer freien Enthalpie ΔG / kcal mol⁻¹. [B] = B(C₆F₅)₂

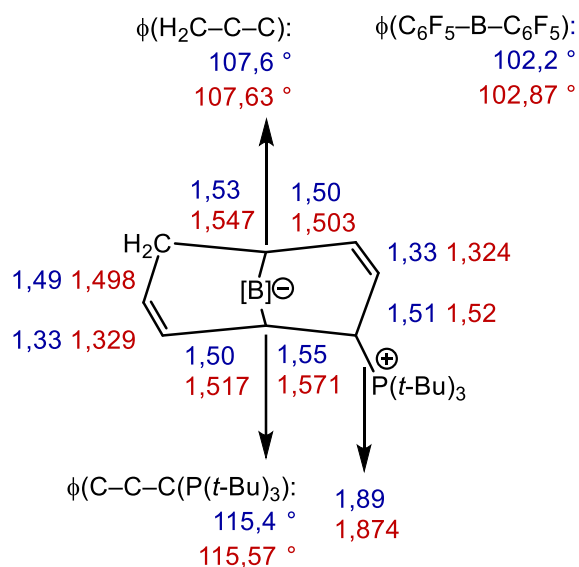


Abbildung A-32: Vergleich der geometrischen Parameter des bicyclischen Grundgerüsts in **211a**. Blau: berechnet (CPCM(DCM)-PBEh3c). Rot: SC-XRD. Alle Abstände in Å.

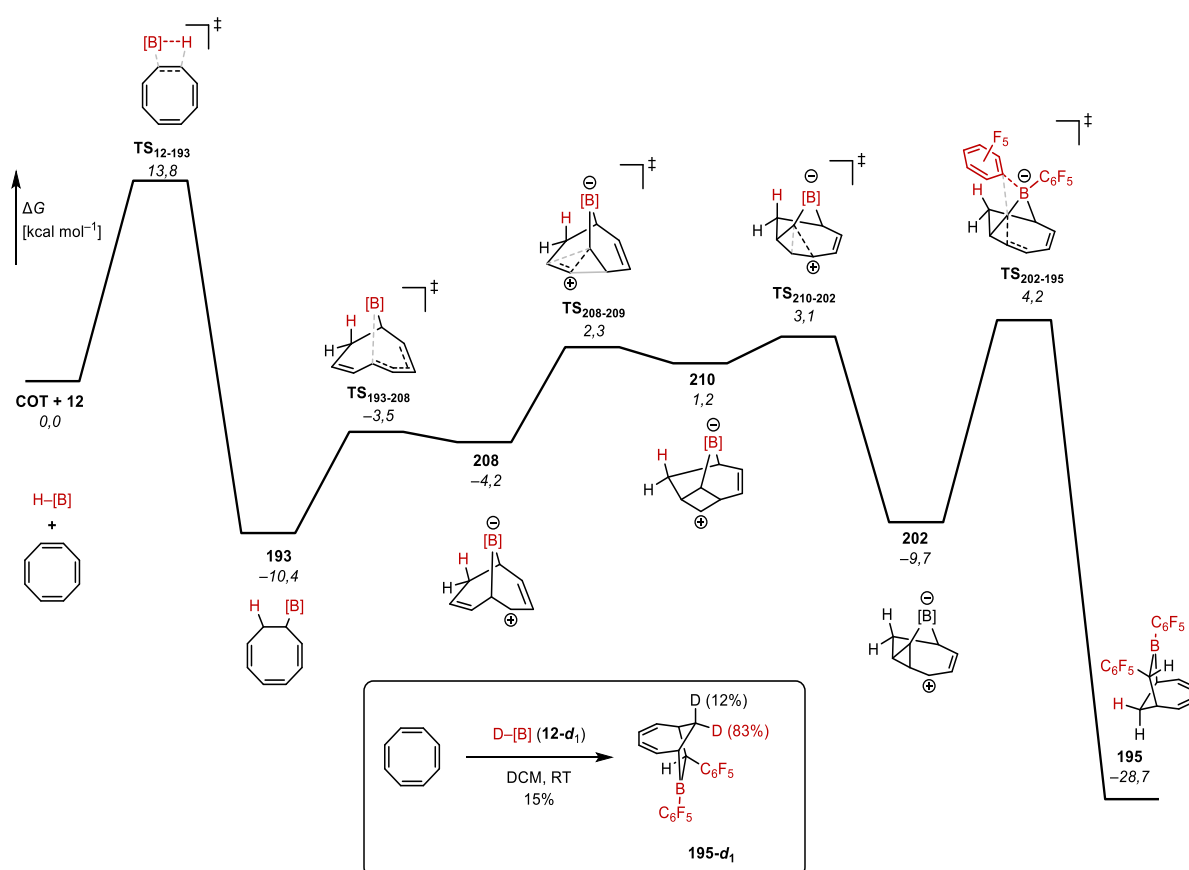
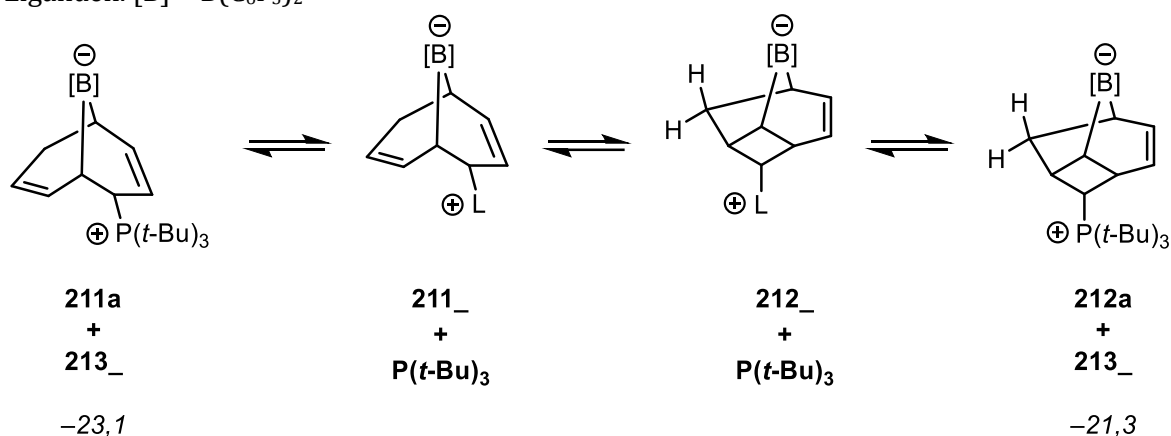


Abbildung A-33: PES des Walk-Shifts und beobachtete Deuterierung in der Reaktion mit Piers' Boran- d_1 . Aus Piers' Boran stammende Molekülfragmente sind in Rot dargestellt. PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c. [B] = $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Tabelle A-2: Gleichgewichte zum Abfangen von **210** als Addukt **212** für alle betrachteten Liganden. [B] = B(C₆F₅)₂



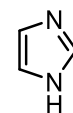
213_	$\Delta G(211_-)$	$\Delta G(212_-)$
a) P(<i>t</i> -Bu) ₃	-23.1	-21.3
b) NEt ₃	-18.9	-12.2
c) DIPEA	-6.9	-2,8
d) 2,6-Lutidin	-12.2	-2.0
e) Py	-22.9	-11,7
f) PPh ₃	-28.3	-20,6
g) OP(Et) ₃	-6.2	3.6
h) PMe ₃	-39.0	-30.4
i) PEt ₃	-36.4	-28,2
j) Phosphabenzol	-9.9	-0.1
k) DABCO	-24.0	-16.3
l) Chinuclidin	-26.1	-18.4
m) NH ₃	-22.1	-12.9
n) MeNH ₂	-26.6	-18.1
p) Me ₂ NH	-25.2	-21.1
p) PhNH ₂	-14.9	-5.8
q) Imidazol	-24.3	-13.7
r) MeP(<i>t</i> -Bu) ₂	-32.2	-26.2
s) catP-Ph	-22.5	-12.0
t) P(SiMe ₃) ₃	-20.1	-14.5



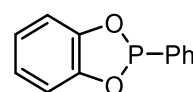
213j



213l



213q



213s

Die sich aus all diesen Daten ergebende schematische PES ist im Folgenden abgebildet:

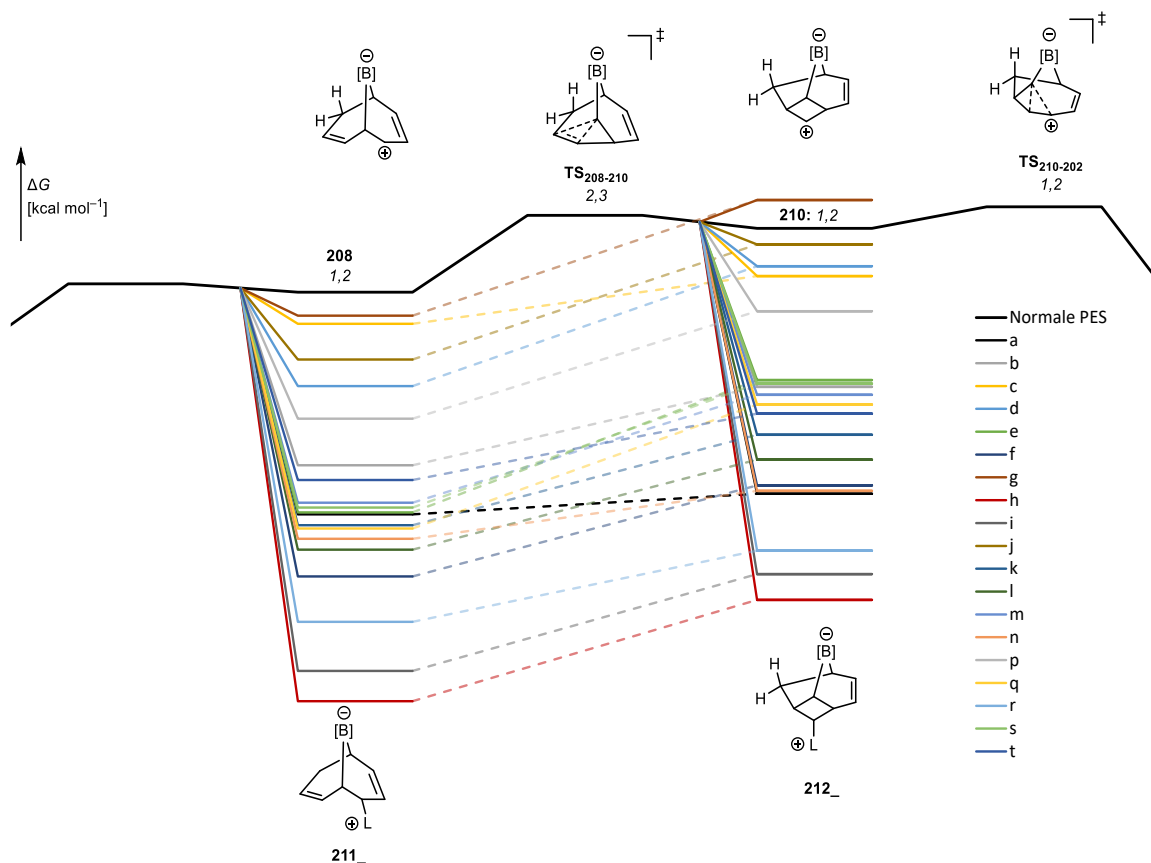


Abbildung A-34: Schematische PES des Ligandenaustausch. Analog zu Abbildung 19 ohne ausgelassene Liganden. [B] = B(C₆F₅)₂.

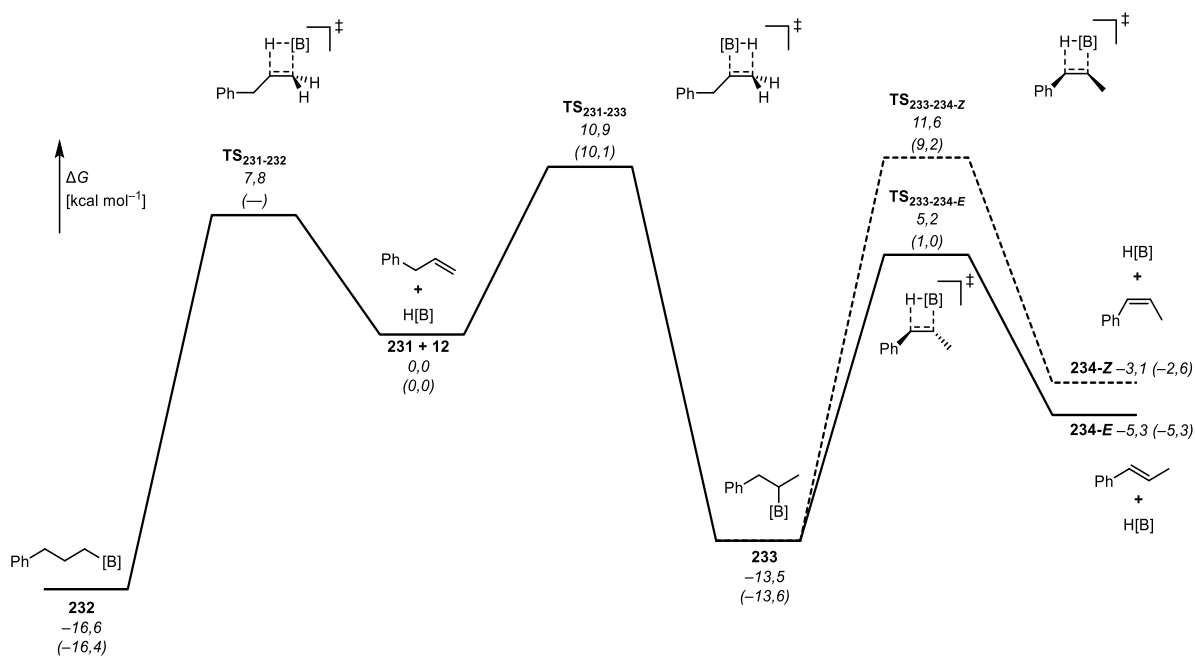


Abbildung A-35: PES der Isomerisierung von Allylbenzol. [B] = B(C₆F₅)₂

Kursiv: revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//PBEh-3c.

In Klammern: PCM(DCM)-revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//C-PCM(DCM)-PBEh-3c.

Literaturverzeichnis

- [1] G. N. Lewis, *Valence and The structure of atoms and molecules*, The Chemical Catalog Company Inc, New York, **1923**.
- [2] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325.
- [3] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [4] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407.
- [5] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [6] a) E. J. DeWitt, F. L. Ramp, L. E. Trapasso, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4672; b) F. L. Ramp, E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4368.
- [7] G. H. Spikes, J. C. Fetting, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232.
- [8] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [9] a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20002; b) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 46; d) A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 35; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400.
- [10] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [11] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072.
- [12] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2435.
- [13] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1402.
- [14] V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117.
- [15] T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425.
- [16] a) A. Hamza, A. Stirling, T. András Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2416; b) H. W. Kim, Y. M. Rhee, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 13348; c) S. Gao, W. Wu, Y. Mo, *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 3761.
- [17] C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 235.
- [18] I. Bakó, A. Stirling, S. Bálint, I. Pápai, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9023.
- [19] L. Rocchigiani, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 112.
- [20] L. C. Brown, J. M. Hogg, M. Gilmore, L. Moura, S. Imberti, S. Gärtner, H. Q. N. Gunaratne, R. J. O'Donnell, N. Artioli, J. D. Holbrey et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8689.
- [21] A. R. Jupp, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10681.
- [22] X. Liu, X. Wang, Y. Li, T. Yu, W. Zhao, L. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 12541.
- [23] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724.
- [24] M. Sajid, A. Lawzer, W. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567.

- [25] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3301.
- [26] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974.
- [27] a) M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243; b) M. Sajid, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1118.
- [28] J. Li, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6737.
- [29] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 6643.
- [30] a) I. Peuser, R. C. Neu, X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker et al., *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 9640; b) M. Harhausen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2801; c) F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 201; d) X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1833; e) C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925; f) J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131; g) Z. Lu, Y. Wang, J. Liu, Y. Lin, Z. H. Li, H. Wang, *Organometallics* **2013**, *32*, 6753; h) Z. Jian, G. Kehr, C. G. Daniliuc, B. Wibbeling, G. Erker, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11715.
- [31] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839.
- [32] a) S. D. Tran, T. A. Tronic, W. Kaminsky, D. Michael Heinekey, J. M. Mayer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 126; b) M.-A. Courtemanche, A. P. Pulis, É. Rochette, M.-A. Légaré, D. W. Stephan, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9797.
- [33] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796.
- [34] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660.
- [35] T. Wang, M. Xu, A. R. Jupp, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 25771.
- [36] a) M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11343; b) M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326; c) T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 3036; d) T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7007.
- [37] S. Das, R. C. Turnell-Ritson, P. J. Dyson, C. Corminboeuf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208987.
- [38] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918.
- [39] Z. Mo, T. Szilvási, Y.-P. Zhou, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3699.
- [40] a) A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567; b) R. Liedtke, F. Scheidt, J. Ren, B. Schirmer, A. J. P. Cardenas, C. G. Daniliuc, H. Eckert, T. H. Warren, S. Grimme, G. Kehr et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9014.
- [41] J. C. M. Pereira, M. Sajid, G. Kehr, A. M. Wright, B. Schirmer, Z.-W. Qu, S. Grimme, G. Erker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 513.
- [42] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc et al., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213.
- [43] K.-Y. Ye, M. Bursch, Z.-W. Qu, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 633.
- [44] N. Szynekiewicz, J. Chojnacki, R. Grubba, *Inorganic chemistry* **2020**, *59*, 6332.
- [45] L. Wang, S. Zhang, Y. Hasegawa, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5499.

- [46] a) R. Zhou, Z. Tavandashti, J. Paradies, *SynOpen* **2023**; b) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306; c) W. Meng, X. Feng, H. Du, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 625.
- [47] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem* **2012**, *10*, 5740; b) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592; c) 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 et al., *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 12338.
- [48] a) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543; b) G. Wang, C. Chen, T. Du, W. Zhong, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1747.
- [49] D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130.
- [50] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701.
- [51] G. Eros, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559.
- [52] J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638.
- [53] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10218.
- [54] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884.
- [55] a) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813; b) T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809.
- [56] C. Wölke, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *899*, 120879.
- [57] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 10164.
- [58] L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876.
- [59] J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 11016.
- [60] D. Mahaut, B. Champagne, G. Berionni, *ChemCatChem* **2022**, *14*.
- [61] K. Chernichenko, A. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718.
- [62] A. Hamza, K. Sorochkina, B. Kótai, K. Chernichenko, D. Berta, M. Bolte, M. Nieger, T. Repo, I. Pápai, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14290.
- [63] Y. Wang, W. Chen, Z. Lu, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7496.
- [64] a) L. Greb, F. Ebner, Y. Ginzburg, L. M. Sigmund, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 3030; b) M. Hasenbeck, U. Gellrich, *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 5615.
- [65] a) F. Wech, M. Hasenbeck, U. Gellrich, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 13445; b) F. Wech, U. Gellrich, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5388.
- [66] L. Shi, Y.-G. Zhou, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 54.
- [67] a) G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9026; b) Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810.
- [68] S. Wei, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12261.
- [69] Z. Zhang, H. Du, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 633.
- [70] B. Gao, X. Feng, W. Meng, H. Du, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 4498.
- [71] N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 3328.
- [72] J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4497.
- [73] I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1965.

- [74] I. Khan, B. G. Reed-Berendt, R. L. Melen, L. C. Morrill, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12356.
- [75] W. Zhao, X. Feng, J. Yang, H. Du, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1193.
- [76] C. Chen, M. Harhausen, R. Liedtke, K. Bussmann, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, J. L. Petersen, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5992.
- [77] S. Tamke, Z.-W. Qu, N. A. Sitte, U. Flörke, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 4336.
- [78] A. F. G. Maier, S. Tussing, H. Zhu, G. Wicker, P. Tzvetkova, U. Flörke, C. G. Daniliuc, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 16287.
- [79] J. Z. Chan, W. Yao, B. T. Hastings, C. K. Lok, M. Wasa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13877.
- [80] a) G. Wicker, R. Zhou, R. Schoch, J. Paradies, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204378; b) G. Wicker, R. Schoch, J. Paradies, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3626; c) R. Zhou, J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 6334.
- [81] M. Hasenbeck, T. Müller, U. Gellrich, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2438.
- [82] R. Li, Y. Chen, K. Jiang, F. Wang, C. Lu, J. Nie, Z. Chen, G. Yang, Y.-C. Chen, Y. Zhao et al., *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1217.
- [83] A. Dasgupta, K. Stefkova, R. Babaahmadi, B. F. Yates, N. J. Buurma, A. Ariaferd, E. Richards, R. L. Melen, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4451.
- [84] a) T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12418; b) T. Mahdi, D. W. Stephan, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 11134.
- [85] S. Tussing, M. Ohland, G. Wicker, U. Flörke, J. Paradies, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1539.
- [86] V. Fasano, M. J. Ingleson, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 2217.
- [87] a) M. M. Guru, S. De, S. Dutta, D. Koley, B. Maji, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7964; b) Y. Hoshimoto, T. Kinoshita, S. Hazra, M. Ohashi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7292.
- [88] É. Dorkó, M. Szabó, B. Kótai, I. Pápai, A. Domján, T. Soós, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 9512.
- [89] Z. Pan, L. Shen, D. Song, Z. Xie, F. Ling, W. Zhong, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11502.
- [90] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374.
- [91] T. Wang, M. Xu, A. R. Jupp, S.-M. Chen, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1175.
- [92] D. Mandal, R. Gupta, R. D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10682.
- [93] C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 27.
- [94] a) I. Chatterjee, D. Porwal, M. Oestreich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3389; b) K. Saito, K. Kondo, T. Akiyama, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3366; c) M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912; d) H. Fang, M. Oestreich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 11394; e) Y. Peng, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 2940; f) V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J. X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179.
- [95] A. J. Stepen, M. Bursch, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15253.
- [96] a) N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 159; b) L. Köring, N. A. Sitte, J. Paradies, *Synthesis* **2022**, *54*, 1287; c) L. Köring, N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 14179.
- [97] T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 8511.
- [98] M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, É. Rochette, F.-G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513.

- [99] a) K. Chernichenko, M. Lindqvist, B. Kótai, M. Nieger, K. Sorochkina, I. Pápai, T. Repo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4860; b) M.-A. Légaré, É. Rochette, J. Légaré Lavergne, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5387; c) J. Légaré Lavergne, A. Jayaraman, L. C. Misal Castro, É. Rochette, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14714.
- [100] M. Shang, X. Wang, S. M. Koo, J. Youn, J. Z. Chan, W. Yao, B. T. Hastings, M. Wasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 95.
- [101] Y. Chang, A. Yesilcimen, M. Cao, Y. Zhang, B. Zhang, J. Z. Chan, M. Wasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14570.
- [102] Á. Gyömöre, M. Bakos, T. Földes, I. Pápai, A. Domján, T. Soós, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5366.
- [103] D. J. Scott, T. R. Simmons, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5540.
- [104] a) H. Zhang, X.-Y. Zhan, Y. Dong, J. Yang, S. He, Z.-C. Shi, X.-M. Zhang, J.-Y. Wang, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 16942; b) G. Ghattas, C. Bizzarri, M. Hölscher, J. Langanke, C. Gürtler, W. Leitner, M. A. Subhani, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3205.
- [105] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 12252.
- [106] a) C. J. Harlan, T. Hascall, E. Fujita, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7274; b) C. J. Beddows, A. D. Burrows, N. G. Connelly, M. Green, J. M. Lynam, T. J. Paget, *Organometallics* **2001**, *20*, 231.
- [107] X. Zheng, X. Wang, Y. Qiu, Y. Li, C. Zhou, Y. Sui, Y. Li, J. Ma, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14912.
- [108] a) R. J. Kwaan, C. J. Harlan, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 3818; b) R. Murugesan, S. Subramanian, *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1941.
- [109] F. Holtrop, A. R. Jupp, N. P. van Leest, M. Paradiz Dominguez, R. M. Williams, A. M. Brouwer, B. de Bruin, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 9005.
- [110] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- [111] a) B. Breit, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6816; b) J. Trouvé, R. Gramage-Doria, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 3565; c) M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1660; d) N. R. Mote, S. H. Chikkali, *Chem. - Asian J* **2018**, *13*, 3623; e) H. J. Davis, R. J. Phipps, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 864; f) K. T. Mahmudov, A. V. Gurbanov, F. I. Guseinov, M. F. C. Da Guedes Silva, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 32; g) J. Meeuwissen, J. N. H. Reek, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 615.
- [112] B. Breit, W. Seiche, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6608.
- [113] a) D. R. Borst, J. R. Roscioli, D. W. Pratt, G. M. Florio, T. S. Zwier, A. Müller, S. Leutwyler, *Chem. Phys.* **2002**, *283*, 341; b) A. Held, D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8629; c) M. Gallant, P. V. M. Tan, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 721; d) P.-T. Chou, C.-Y. Wei, F.-T. Hung, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9119; e) M. Meuwly, A. Müller, S. Leutwyler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2663.
- [114] Ł. Szyc, J. Guo, M. Yang, J. Dreyer, P. M. Tolstoy, E. T. J. Nibbering, B. Czarnik-Matusiewicz, T. Elsaesser, H.-H. Limbach, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7749.
- [115] H. I. Abdulla, M. F. El-Bermani, *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 2659.
- [116] U. Gellrich, J. Huang, W. Seiche, M. Keller, M. Meuwly, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 964.
- [117] G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, J. Frank, J. Ellison, A. R. Katritzky, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981*, 366.
- [118] B. Breit, W. Seiche, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1640.

- [119] a) B. Breit, W. Seiche, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 249; b) U. Gellrich, D. Himmel, M. Meuwly, B. Breit, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 16272.
- [120] M. Weis, C. Waloch, W. Seiche, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4188.
- [121] a) B. Breit, U. Gellrich, T. Li, J. M. Lynam, L. M. Milner, N. E. Pridmore, J. M. Slattery, A. C. Whitwood, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11277; b) D. Fuchs, G. Rousseau, L. Diab, U. Gellrich, B. Breit, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2178; c) U. Gellrich, W. Seiche, M. Keller, B. Breit, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11033; d) C. Waloch, J. Wieland, M. Keller, B. Breit, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3037; e) V. Agabekov, W. Seiche, B. Breit, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2418; f) W. Seiche, A. Schuschkowski, B. Breit, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1488.
- [122] D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2053.
- [123] a) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6423; b) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6428.
- [124] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1241.
- [125] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2582.
- [126] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4708.
- [127] "The Nobel Prize in Chemistry 1979", can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1979/press-release/>.
- [128] A. T. Whatley, R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 835.
- [129] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2544.
- [130] A. Streitwieser, L. Verbit, R. Bittman, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1530.
- [131] D. J. Pasto, S.-Z. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3797.
- [132] D. J. Pasto, B. Lepeska, T. C. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6083.
- [133] P. R. Jones, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1886.
- [134] a) T. Clark, P. v. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 191; b) S. Daagupta, M. K. Datta, R. Datta, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1309; c) X. Wang, Y. Li, Y. D. Wu, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2601; d) van Eikema Hommes, Nicolaas J. R., P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4074; e) S. Nagase, N. K. Ray, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4536.
- [135] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878; b) R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2857.
- [136] C. M. Crudden, D. Edwards, *Liebigs Ann. Chem.* **2003**, *2003*, 4695.
- [137] a) Y. Wen, C. Deng, J. Xie, X. Kang, *Molecules* **2018**, *24*; b) A. Das, T. K. Panda, *ChemCatChem* **2023**, *15*; c) P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384; d) A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158.
- [138] J. R. Lawson, L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 10997.
- [139] A. Bismuto, M. J. Cowley, S. P. Thomas, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2382.
- [140] Q. Yin, Y. Soltani, R. L. Melen, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 2381.
- [141] Q. Yin, S. Kemper, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 13840.
- [142] M. Fleige, J. Möbus, T. vom Stein, F. Glorius, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10830.
- [143] a) G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1839; b) G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 56.
- [144] P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 1901.

- [145] a) B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125; b) B. Wrackmeyer, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 188.
- [146] R.-J. Binnewirtz, H. Klingenberger, R. Welte, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1271.
- [147] 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.
- [148] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2010**, *29*, 125.
- [149] a) M. M. Hansmann, R. L. Melen, M. Rudolph, F. Rominger, H. Wadepohl, D. W. Stephan, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15469; b) R. L. Melen, M. M. Hansmann, A. J. Lough, A. S. K. Hashmi, D. W. Stephan, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 11928.
- [150] C. Chen, T. Voss, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 62.
- [151] B.-H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 12538.
- [152] C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13594.
- [153] a) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3016; b) J. Ugolotti, G. Dierker, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1184.
- [154] A. Bismuto, G. S. Nichol, F. Duarte, M. J. Cowley, S. P. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 12731.
- [155] F. Joy, M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 1960, 353.
- [156] M. F. Lappert, B. Prokai, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 384.
- [157] a) M. Sugimoto, A. Yamamoto, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6358; b) M. Sugimoto, A. Yamamoto, M. Murakami, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5300; c) M. Sugimoto, A. Yamamoto, T. Sasaki, M. Murakami, *Organometallics* **2006**, *25*, 2911; d) A. Yamamoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15706; e) M. Daini, A. Yamamoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2918; f) S. Mannathan, M. Jeganmohan, C.-H. Cheng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2192; g) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 920; h) R. Alfaro, A. Parra, J. Alemán, J. L. García Ruano, M. Tortosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15165; i) T. Itoh, Y. Shimizu, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7528; j) M. Sugimoto, *Chem. Rec.* **2010**, *10*, 348.
- [158] M. Sugimoto, M. Shirakura, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14438.
- [159] a) K. Nagao, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10605; b) A. Yamazaki, K. Nagao, T. Iwai, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3196.
- [160] a) M. Nogami, K. Hirano, M. Kanai, C. Wang, T. Saito, K. Miyamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12358; b) M. Nogami, K. Hirano, K. Morimoto, M. Tanioka, K. Miyamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3392; c) S. Roscales, A. G. Csáký, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1605.
- [161] J. R. Lawson, E. R. Clark, I. A. Cade, S. A. Solomon, M. J. Ingleson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 7518.
- [162] a) I. A. Cade, M. J. Ingleson, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 12874; b) M. Devillard, R. Brousses, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 5722.
- [163] R. L. Melen, L. C. Wilkins, B. M. Kariuki, H. Wadepohl, L. H. Gade, A. S. K. Hashmi, D. W. Stephan, M. M. Hansmann, *Organometallics* **2015**, *34*, 4127.
- [164] C. You, M. Sakai, C. G. Daniliuc, K. Bergander, S. Yamaguchi, A. Studer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 21697.

- [165] T. A. Gazis, B. A. J. Mohajeri Thaker, D. Willcox, D. M. C. Ould, J. Wenz, J. M. Rawson, M. S. Hill, T. Wirth, R. L. Melen, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 3345.
- [166] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji et al., *Gaussian 16 Revision C.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2016**.
- [167] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029.
- [168] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- [169] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
- [170] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.
- [171] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [172] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, 73.
- [173] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1327.
- [174] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *The Journal of chemical physics* **2020**, 152, 224108.
- [175] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 134101.
- [176] E. Paulechka, A. Kazakov, *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 4379.
- [177] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378.
- [178] L. L. Zeonjuk, N. Vankova, A. Mavrandonakis, T. Heine, G.-V. Röschenthaler, J. Eicher, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 17413.
- [179] K. L. Mears, P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 1337.
- [180] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 34112.
- [181] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, 150, 154122.
- [182] a) G. Bistoni, A. A. Auer, F. Neese, *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 865; b) W. B. Schneider, G. Bistoni, M. Sparta, M. Saitow, C. Riplinger, A. A. Auer, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, 12, 4778.
- [183] a) G. A. Lawrance in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2011**; b) M. Jiménez, J. Pérez-Torrente, M. Bartolomé, L. Oro, *Synthesis* **2009**, 2009, 1916.
- [184] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 7169.
- [185] S. Grimme, F. Bohle, A. Hansen, P. Pracht, S. Spicher, M. Stahn, *The journal of physical chemistry. A* **2021**, 125, 4039.
- [186] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, 143, 54107.
- [187] S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes, *The Journal of chemical physics* **2021**, 154, 64103.
- [188] J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, *The Journal of chemical physics* **2018**, 148, 64104.
- [189] M. Müller, A. Hansen, S. Grimme, *The Journal of chemical physics* **2023**, 158, 14103.
- [190] D. J. Parks, H. Spence, Rupert E. von, W. E. Piers, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 809.
- [191] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5492.
- [192] U. Gellrich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2018**, 57, 4779.
- [193] M. Hasenbeck, S. Ahles, A. Averdunk, J. Becker, U. Gellrich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 23885.
- [194] A. Averdunk, M. Hasenbeck, T. Müller, J. Becker, U. Gellrich, *Chem. - Eur. J.* **2022**, 28, e202200470.
- [195] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 291.

- [196] L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32184.
- [197] G. Santra, N. Sylvetsky, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5129.
- [198] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- [199] M. Hasenbeck, F. Wech, A. Averdunk, J. Becker, U. Gellrich, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5518.
- [200] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [201] A. Patel, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11370.
- [202] a) J. E. Baldwin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1197; b) T. Hudlický, T. M. Kutchan, S. M. Naqvi in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons Incorporated; Wiley Online Library, Place of publication not identified, Hoboken N J, **2003**, pp. 247–335.
- [203] T. Hudlický, J. W. Reed, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4864.
- [204] a) D. K. Lewis, D. J. Charney, B. L. Kalra, A.-M. Plate, M. H. Woodard, S. J. Cianciosi, J. E. Baldwin, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4097; b) M. C. Flowers, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3547; c) C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1671; d) D. G. Retzloff, B. M. Coull, J. Coull, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2455.
- [205] a) Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2871; b) V. Aris, J. M. Brown, J. A. Conneely, B. T. Golding, D. H. Williamson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, *4*; c) S. C. Wang, D. M. Troast, M. Conda-Sheridan, G. Zuo, D. LaGarde, J. Louie, D. J. Tantillo, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7822.
- [206] M. Murakami, S. Nishida, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 927.
- [207] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
- [208] a) H. Straub, J. Hambrecht, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3221; b) R. Criegee, R. Askani, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 537; c) C. Chen, C. Xi, Y. Liu, X. Hong, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5373.
- [209] W. P. Lay, K. Mackenzie, A. S. Miller, D. L. Williams-Smith, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3021.
- [210] I. A. Akhtar, R. J. Atkins, G. I. Fray, G. R. Geen, T. J. King, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3033.
- [211] R. Grigg, R. Hayes, A. Sweeney, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1248.
- [212] a) M. M. Haley, B. Biggs, W. A. Looney, R. D. Gilbertson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3457; b) R. Boese, D. Blaeser, W. E. Billups, M. M. Haley, W. Luo, B. E. Arney, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8125.
- [213] T. Müller, M. Hasenbeck, J. Becker, U. Gellrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**.
- [214] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
- [215] W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10446.
- [216] X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2123.
- [217] X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12448.
- [218] Y. Murata, K. Matsunagi, J. Kashida, Y. Shoji, C. Özen, S. Maeda, T. Fukushima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14630.
- [219] a) R. F. Childs, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 567; b) F.-G. Klärner in *Topics in Stereochemistry, Vol. 15* (Eds.: E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. H. Wilen), John Wiley, New York, **1984**, pp. 1–42.
- [220] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 74111.
- [221] a) O. A. Vydrov, T. van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244103; b) W. Hujo, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3866.
- [222] R. P. Kirchen, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3240.
- [223] P. Buzek, P. von Ragué Schleyer, H. Vančik, D. E. Sunko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1538.

- [224] T. Harris, I. V. Alabugin in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2017**, pp. 1–3.
- [225] a) M. Hasenbeck, T. Müller, A. Averdunk, J. Becker, U. Gellrich, *Chem. - Eur. J.* **2022**, *28*, e202104254; b) X. Tao, C. G. Daniliuc, D. Dittrich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13922.
- [226] a) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1; b) R. Walker, R. M. Conrad, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, *42*, 599.
- [227] a) C. Liu, S. B. Chun, P. T. Mather, L. Zheng, E. H. Haley, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9868; b) J. Alonso-Villanueva, J. M. Cuevas, J. M. Laza, J. L. Vilas, L. M. León, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 2440; c) Z. Wang, J. Zhao, M. Chen, M. Yang, L. Tang, Z.-M. Dang, F. Chen, M. Huang, X. Dong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20051.
- [228] A. Meyers, A. Kimyonok, M. Weck, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8671.
- [229] J. J. Molloy, T. Morack, R. Gilmour, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 13654.
- [230] J. A. Marshall, K. Gill, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 294.
- [231] T. Wang, L. Wang, C. G. Daniliuc, K. Samigullin, M. Wagner, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2457.
- [232] B. A. Kustiana, S. A. Elsherbeni, T. G. Linford-Wood, R. L. Melen, M. N. Grayson, L. C. Morrill, *Chem. - Eur. J.* **2022**, e202202454.
- [233] B. A. Kustiana, R. L. Melen, L. C. Morrill, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8694.
- [234] T. Saito, M. R. Hill, S.-X. Lennon Luo, H.-Z. Ye, T. van Voorhis, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23010.
- [235] R. S. Phatake, T. Müller, A. Averdunk, U. Gellrich, *Org. Chem. Front.* **2023**, 1128.
- [236] K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557.
- [237] Y. Soltani, L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 11995.
- [238] A. Podgoršek, S. Stavber, M. Zupan, J. Iskra, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4429.
- [239] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [240] W. Seiche, *Wasserstoffbrücken-Bindungen zum Aufbau zweizähniger Liganden für die homogene Übergangsmetallkatalyse*, Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany, **2006**.
- [241] S. H. Kennedy, M. N. Schaeff, D. A. Klumpp, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14133.
- [242] C. Hirschhäuser, C. A. Haseler, T. Gallagher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 5162.
- [243] a) M. F. Semmelhack, A. Chlenov, D. M. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7759; b) L. Diab, T. Smejkal, J. Geier, B. Breit, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 8022.
- [244] M. Wang, F. Nudelman, R. R. Matthes, M. P. Shaver, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14232.
- [245] M. Brasse, J. Cámpora, P. Palma, E. Álvarez, V. Cruz, J. Ramos, M. L. Reyes, *Organometallics* **2008**, *27*, 4711.
- [246] Y. Jiang, C. Gendy, R. Roesler, *Organometallics* **2018**, *37*, 1123.
- [247] D. B. Grotjahn, D. A. Lev, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12232.
- [248] M. Ito, M. Itazaki, T. Abe, H. Nakazawa, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1434.
- [249] R. Zhou, J. Li, H. W. Cheo, R. Chua, G. Zhan, Z. Hou, J. Wu, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7340.
- [250] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* **2015**, *71*, 3.

- [251] a) P. Müller, *Crystallography Reviews* **2009**, *15*, 57; b) A. Thorn, B. Dittrich, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **2012**, *68*, 448.
- [252] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.
- [253] Grigoriy A. Andrienko, *Chemcraft: Graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia, 2005. <https://chemcraftprog.com>. Ivanovo, Russia, 2005. <https://chemcraftprog.com>.*
- [254] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [255] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490.
- [256] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 520.
- [257] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 553.
- [258] T. A. Halgren, R. B. Nachbar, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 587.
- [259] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 616.
- [260] *xtb. Semiempirical extended tight-binding program package. <https://github.com/grimme-lab/xtb>.*
- [261] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *Journal of chemical theory and computation* **2019**, *15*, 1652.
- [262] S. Spicher, S. Grimme, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 15665.

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung von vielen wunderbaren Menschen niemals Realität geworden. Hierfür will ich mich bedanken.

Bei Dr. Urs Gellrich, dafür das ich Teil dieser Arbeitsgruppe werden konnte. Danke für die hilfreichen, anregenden Diskussionen. Danke für alle Freiheiten in meiner Zeit und den Ansporn.

Auch bei den Professoren des Organisch-Chemischen Instituts und deren Arbeitsgruppen: Egal was ich suchte (Kaffee, Chemikalien, Zerstreuung oder ein offenes Ohr), ich wusste, wo ich es finden konnte. Danke.

Danke an die gesamte Arbeitsgruppe: Danke für die schöne Zeit im und ums Labor. Danke für die unzähligen Diskussionen, Denkanstöße und die erfrischenden Pausen. Eine bessere Atmosphäre hätte ich mir nicht erträumen können.

Ich danke der DFG für die Finanzierung meiner Stelle und dem HHLR für den Zugang zu den HPC-Systemen.

Das Team der OC-Analytik: Danke für die wunderbare Zusammenarbeit. Danke für die unzähligen J-Young Tubes und Proben, die ich euch zu jeder Zeit vorbeibringen konnte.

Danke Dr. Dennis Gerbig, dass ich jedes Problem rund um die Cluster bei dir lassen konnte und du dich ihnen angenommen hast. Danke Dr. Jörg Neudert und Dr. Raffael Wende für die konstruktive Zusammenarbeit beim Aufbau des Labors und dabei es am Laufen zu halten.

Danke Dr. Jonathan Becker, Dr. Christian Würtele und Lisa-Marie Wagner, für die Unterstützung bei allen SC-XRD-Analysen. Danke Anja und Hans-Jürgen dafür, dass ihr aus all meinen Zeichnungen die wunderbarsten Glasgeräte gezaubert habt.

Janika, Jelena und meinen Eltern Dorothea und Peter. Danke für eure nicht endende Unterstützung, seit ich denken kann

Danke Tim, Thorben, Julian und Svenja für die schöne Zeit: Früher in Hörsälen heute in der Freizeit.

Kirsten. Ohne dich wäre ich nicht da, wo ich heute bin. Danke für die letzten 14 Jahre. Durch dich freue ich mich auf alle kommenden Jahre.