

Allylborane

Die Bildung nukleophiler Allylborane aus molekularem Wasserstoff und Allenen katalysiert durch ein Pyridonatboran, das die Reaktivität eines frustrierten Lewis-Paares zeigt

Max Hasenbeck, Sebastian Ahles, Arthur Averdunk, Jonathan Becker und Urs Gellrich*

Abstract: Wir berichten über die In-situ-Darstellung von nukleophilen Allylboranen aus H_2 und Allenen durch ein Pyridonatboran, das die Reaktivität eines frustrierten Lewis-Paares zeigt. Experimentelle und computerchemische Untersuchungen zeigen, dass der kovalent gebundene Pyridonat substituent durch die H_2 -Aktivierung zu einem dativ gebundenen Pyridonliganden wird. Die Dissoziation des somit gebildeten Pyridon-Boran-Komplexes setzt Piers' Boran frei, was die Hydroborierung eines Allens ermöglicht. Die auf diesem Weg gebildeten Allylborane sind reaktiv gegenüber Nitrilen. Eine katalytische Methode zur Bildung von Allylboranen aus H_2 und Allenen und der Allylierung von Nitrilen wurde entwickelt. Diese katalytische Reaktion ist ein konzeptionell neuer Ansatz zur Nutzung von molekularem Wasserstoff in der organischen Synthese.

Einleitung

Allylborane sind eine bedeutende Klasse von C-Nukleophilen.^[1–3] Herkömmliche Methoden für ihre Darstellung beinhalten die Addition von nukleophilen Grignard- und Lithiumorganen an elektrophile Borsäuremethylester.^[4] Schon 1977 berichteten Kramer und Brown jedoch, dass nukleophile Allylborane auch durch die Hydroborierung von Allenen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, **1**) dargestellt werden können (Schema 1).^[5] Das auf diesem Weg dargestellte Allylboran **2** wurde in der ersten Totalsynthese von Brevianamide A, einem herausfordernden Synthesziel für die organische Chemie, die Anfang dieses Jahres berichtet wurde, genutzt. Das dokumentiert die andauernde Bedeutung dieser Klasse von Nukleophilen für die organische Synthese.^[6]

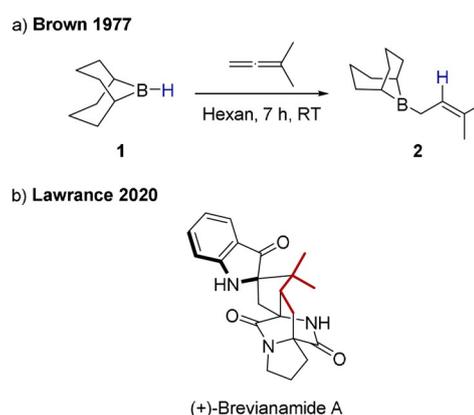
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23885–23891

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202011790

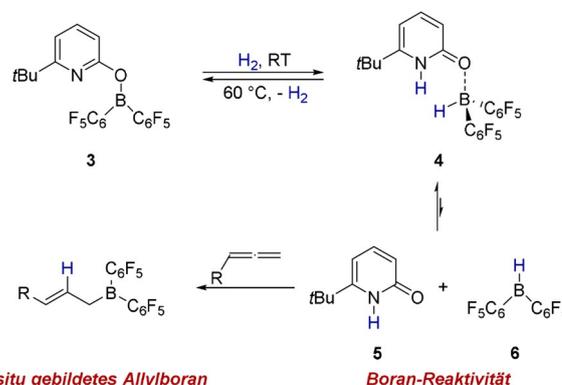
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202011790

Wir berichteten kürzlich, dass das Pyridonatboran **3**, das als intramolekulares frustriertes Lewis Paar (FLP) betrachtet werden kann, in der Lage ist, H_2 reversibel zu spalten.^[7–9] Ein charakteristisches Merkmal von **3** ist, dass die Wasserstoffaktivierung mit einer Umwandlung des kovalent gebundenen Pyridonat substituenten zu einem dativ gebundenen Pyridonliganden einhergeht (Schema 2).

Piers Boran **6** zeigt die typische Reaktivität eines trivalenten Borans, so hydroboriert es zum Beispiel Doppelbindungen.^[12] Wir nahmen daher an, dass Piers Boran **6**, gebildet durch H_2 -Spaltung durch **3** und eine anschließende Dissoziation des Pyridon-Boran-Komplexes **4**, in der Lage sein



Schema 1. a) Die von Brown berichtete Darstellung von B-3,3-Dimethylallyl-9-BBN **2** durch die Hydroborierung von Dimethylallen. b) Die Struktur von Brevianamide A. Das von einem Allylboran stammenden Fragment ist hervorgehoben.



Schema 2. Die geplante Bildung eines nukleophilen Allylborans mittels Wasserstoffaktivierung durch **3** und die Hydroborierung eines Allens.

[*] M. Sc. M. Hasenbeck, Dr. S. Ahles, B. Sc. A. Averdunk, Dr. U. Gellrich
Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen (Deutschland)
E-Mail: urs.gellrich@org.chemie.uni-giessen.de

Dr. J. Becker

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202011790> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

sollte, durch die Hydroborierung eines Allens ein nukleophiles Allylboran zu bilden.^[13] Die Darstellung eines nukleophilen Allylborans aus H₂ und einem Allen wäre ein atomökonomischer und konzeptionell neuer Weg zur Nutzung von molekularem Wasserstoff zur Bildung eines reaktiven organischen Intermediates. Das Allylierungsprodukt eines Elektrophils durch ein auf diesen Weg gebildetes Allylborans könnte durch Pyridon **5** protodeboryliert werden, wodurch das Pyridonatboran **3** regeneriert würde. Dies würde es uns ermöglichen, eine Allylierung zu realisieren, für die nur eine katalytische Menge des Pyridonatborans **3** benötigt würden.

Ergebnisse und Diskussion

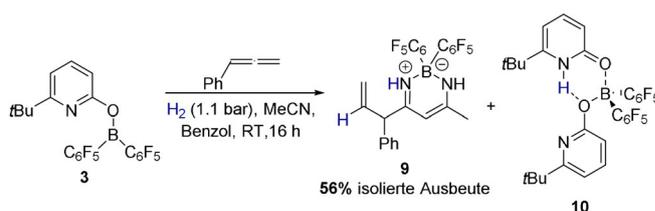
Um die Arbeitshypothese zu prüfen wurde Phenylallen zu einer Lösung von **3** in Benzol gegeben und die Reaktionsmischung H₂ ausgesetzt (1.1 bar). Dies führte zur Bildung eines neuen Borankomplexes in 66% Ausbeute, der als der Pyridon-Allylboran-Komplex **7** identifiziert wurde (Schema 3). Um die Annahme zu stützen, dass die angenommene Reaktionssequenz die Hydroborierung und Rekoordination des Allylborans durch Pyridon **5** beinhaltet, wurde Phenylallen und Piers Boran **6** zur Reaktion gebracht. Bei -35 °C in Diethylether wurde das Phenylallen quantitativ hydroboriert und das Allylboran **8** mit einer Regioselektivität von 81:19 erhalten. Anschließend wurde das Pyridon **5** bei Raumtemperatur zugegeben, was zur quantitativen Bildung des Allylboran-Komplexes **7** führte.

Somit konnten wir zeigen, dass es in der Tat möglich ist, ausgehend von Wasserstoff und Phenylallen ein Allylboran zu bilden. Im nächsten Schritt dieses Forschungsprojekts wollten wir untersuchen, ob auf diese Weise gebildete Allylborane als Nucleophile in Allylierungsreaktionen eingesetzt werden können. Eine Voraussetzung, um **3** für eine Allylierung zu nutzen ist, dass das Pyridonatboran **3** in der Lage ist, Was-

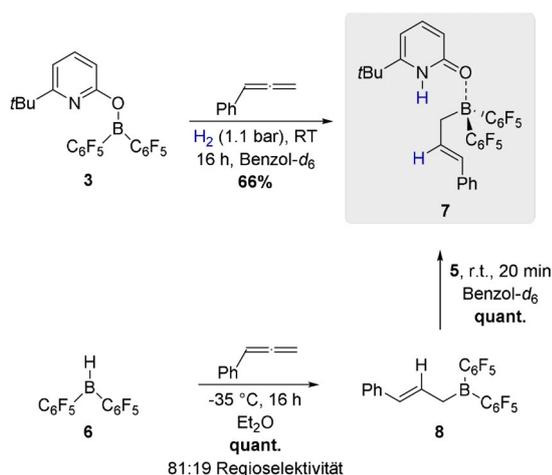
serstoff in Gegenwart von Lewis-basischen Elektrophilen zu aktivieren. Um zu prüfen, ob diese Voraussetzung erfüllt ist und **7** als Quelle nukleophiler Allylborane genutzt werden kann, wurde **3** mit Phenylallen und einem Äquivalent Acetonitril unter moderatem H₂-Druck (1.1 bar) zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion führte jedoch nicht zur erwarteten Bildung eines Allylimines, sondern zur Bildung des β -Diketiminat-Boran-Komplexes **9** und des Bispyridon-Komplexes **10** (Schema 4).

Der β -Diketiminat-Boran-Komplexes **9**, der sich als luftstabil erwies, wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel in 56% Ausbeute isoliert und durch NMR und ESI-MS charakterisiert. Die Strukturzuordnung wird zudem durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gestützt (Abbildung 1). Der β -Diketiminat-Boran-Komplexes **9** erinnert an das zentrale Strukturelement von BODIPY-Farbstoffen.^[14] In der Tat handelt es sich bei **9** um ein Fluorophor mit einem molaren Absorptionskoeffizienten von $\epsilon_{359} = 6928 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ das bei einer Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 359 \text{ nm}$ absorbiert und bei $\lambda_{\text{max}}(\text{Fluoreszenz}) = 409 \text{ nm}$ emittiert (Die Spektren sind in der Hintergrundinformation hinterlegt).

Es ist plausibel, anzunehmen, dass der β -Diketiminat-Boran-Komplex **9** dem nukleophilen Angriff des Enamin-Tautomers eines intermediär gebildeten Allylimins an Acetonitril entstammt. Um diese Hypothese zu verifizieren und zu prüfen, ob ein Allylimin als Intermediat bei der Bil-



Scheme 4. Bildung des β -Diketiminat-Boran-Komplexes **9** durch die Reaktion von **3** mit Acetonitril und Phenylallen unter Wasserstoffdruck.



Scheme 3. Bildung des Pyridon-Allylboran-Komplexes **7** mittels Wasserstoffaktivierung durch **3** und schrittweise Bildung von **7** durch eine Hydroborierung von Phenylallen mit Piers Boran **6** und Zugabe des Pyridons **5**. Die Ausbeuten wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard bestimmt.

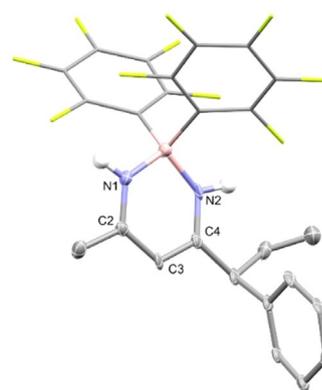
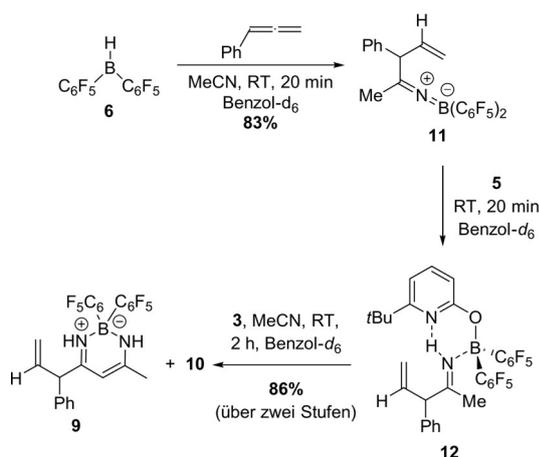


Abbildung 1. Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **9** (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: N1-B: 1.528(17) Å, N1-C2 1.336(17) Å, C2-C3 1.403(19) Å, C3-C4 1.390(19) Å, N2-C4: 1.315(17) Å, N2-B: 1.539(17) Å, C2-N1-B: 125.5(2) °, C4-N2-B: 126.7(2) °.

ung von **9** gebildet wird, wurde das Allylboran **8**, durch die Hydroborierung von Phenylallen in situ dargestellt, und mit einem Äquivalent Acetonitril zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion lieferte das Ketiminboran **11**, das Allylierungsprodukt von Acetonitril, in 83% Ausbeute. Die Bildung von **11** zeigt, dass das Allylboran **8** tatsächlich nukleophil ist (Schema 5).

Die ^{11}B -NMR Verschiebung von 21.4 ppm und die $\text{C}=\text{N}$ Streckschwingung bei 1864 cm^{-1} zeigen, dass **11** als monomeres Ketiminboran mit einer linearen Anordnung der Substituenten am Stickstoff vorliegt. Anschließend wurde das Pyridon **5** zum Ketiminboran **11** gegeben. Diese Reaktionssequenz führte zur Bildung des Allylimin-Komplexes **12** (Schema 5). Das NH Signal von **12** wird bei 10.90 ppm im ^1H -NMR-Spektrum gefunden, was auf eine $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindung hindeutet. Ein ^{15}N - ^1H -HSQC-NMR-Experiment zeigt, dass dieses Proton an einen Stickstoff mit einer chemischen Verschiebung von 227.3 ppm gebunden ist. Zusätzliche ^{15}N - ^1H -HSMBC-NMR-Experimente ergaben, dass dieser Stickstoff zu der Methylgruppe und der CHPh-Gruppe des Allylimins **12** koppelt (Abbildung 2, die vollständigen Spektren sind in der Hintergrundinformation gezeigt).

Somit belegt das NMR-Experiment den Protonentransfer vom Pyridon **5** zu dem Stickstoff des Ketiminborans **11** und die Bildung eines Allylimins. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents Acetonitril und des Pyridonatborans **3** führten sauber zur Bildung des β -Diketiminat-Boran-Komplexes **9** in 86% Ausbeute (Schema 5). Dieses Experiment unterstützt somit die Annahme, dass bei der Reaktion von **3** mit Phenylallen und Acetonitril unter H_2 -Druck, die zur Bildung von **9** führte, das gewünschte Allylimin tatsächlich zwischenzeitlich gebildet wurde (Schema 4). Somit zeigt die Bildung von **9** ausgehend von Phenylallen und Acetonitril, dass **3** nicht nur in der Lage ist, Wasserstoff in Anwesenheit von Acetonitril zu aktivieren, sondern auch eine nachfolgende, zur Bildung eines Allylimins führende, Allylierung bewirkt. Das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Fragment ist jedoch irreversibel in **9** gebunden, was eine



Schema 5. Schrittweise Bildung des β -Diketiminat-Boran-Komplexes **9** ausgehend von Piers Boran **6**. Die Ausbeuten wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard bestimmt.

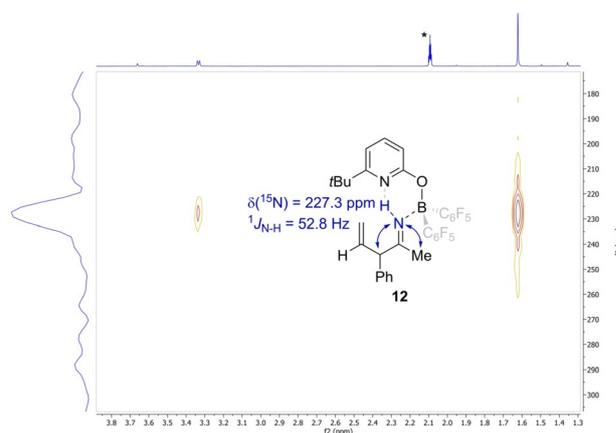
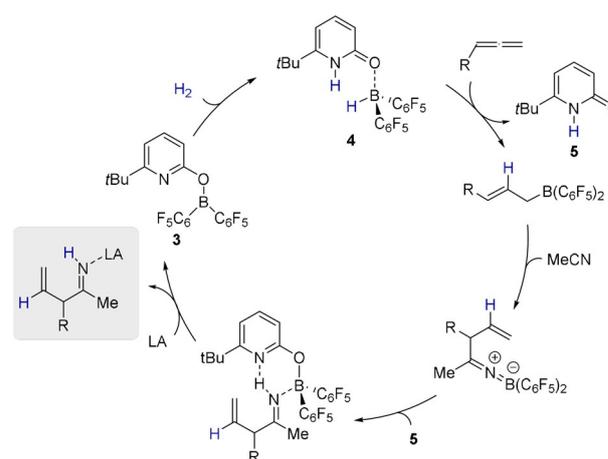


Abbildung 2. ^{15}N - ^1H HMBC-NMR-Spektrum des Allylimin-Komplexes **12** (600 MHz, Toluol- d_8). Die blauen Pfeile deuten die beobachteten ^{15}N - ^1H -Korrelationen an. Das mit einem Stern gekennzeichnete Signal kann Toluol- d_8 zugeordnet werden.

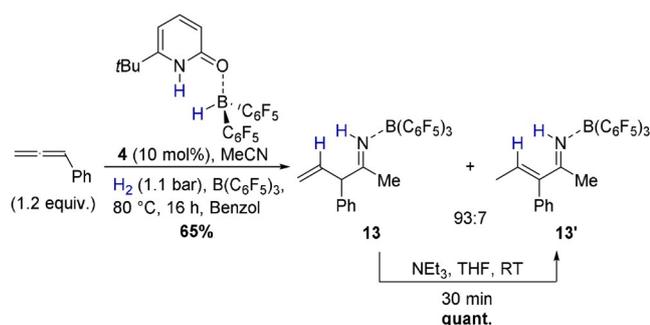
weitere katalytische Reaktion verhindert. Wir nahmen an, dass die Zugabe einer starken Lewis-Säure es ermöglicht, das zwischenzeitlich gebildete Allylimin vor der Bildung des β -Diketiminat-Boran-Komplexes abzufangen (Schema 6).

Da die Freisetzung des Allylimins aus **12** zusätzlich das Pyridonatboran **3** regenerieren würde, ist eine katalytische Allylierung vorstellbar. In der Tat wurde nach Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ die Bildung des Allylimin-Boran-Komplexes **13** ausgehend von Phenylallen, Acetonitril und Wasserstoff in Gegenwart von katalytischen Mengen des Pyridon-Boran-Komplexes **4** (10 mol %) beobachtet (Schema 7).

Der Allylimin-Boran-Komplex **13** erwies sich als luftstabil und wurde in 65% Ausbeute isoliert. Auf Kieselgel isomerisiert **13** jedoch zu dem Vinylimin **13'**, wie durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie gezeigt werden konnte (siehe Hintergrundinformation). Beide Isomere wurden durch NMR und ESI-MS vollständig charakterisiert und nach Säulenchromatographie in einem Verhältnis von 93:7 erhalten. Die molekulare Struktur von **13** im Festkörper wurde



Schema 6. Angenommener Katalysezyklus für die Allylierung von Nitrilen unter Zuhilfenahme einer zusätzlichen Lewis-Säure, die das Allylimin abfängt (grauer Kasten) (LA = Lewis-Säure).



Scheme 7. Die durch **4** katalysierte Bildung des Allylimin-Boran-Komplexes **13** und dessen Isomerisierung zum Vinylimin **13'**. Ein Äquivalent Acetonitril und $B(C_6F_5)_3$ wurden genutzt.

weiter durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 3). Der Allylimin-Boran-Komplex **13** kann durch Zugabe von Triethylamin bei RT quantitativ zum Vinylimin **13'** umgesetzt werden, was darauf hindeutet, dass **13'** das thermodynamisch bevorzugte Isomer ist. Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **13'** bestätigt die *E*-Konfiguration der Doppelbindung.

Um zu prüfen, ob die katalytische Aktivität von **4** allgemeiner ist, untersuchten wir die Anwendbarkeit und Limitationen dieser neuen Allylierung am Beispiel von sechs verschiedenen Allenen (Schema 8). Elektronenziehende Gruppen werden toleriert, jedoch sind längere Reaktionszeiten notwendig, um gute Ausbeuten zu erhalten. Im Fall des *tert*-butylphenylsubstituierten Allens wird das Produkt **16** nur in mäßiger Ausbeute erhalten. Eine NMR Analyse der Reaktionsmischung zeigte, dass das Allen nach 16 Stunden verbraucht ist, was darauf hindeutet, dass in diesem Fall Nebenreaktionen die Ausbeute beeinträchtigen. Aliphatische Allene sind geeignete Substrate, jedoch sind abermals längere Reaktionszeiten notwendig. Die Bildung des adamantylsubstituierten Allylimins **19** in exzellenter Ausbeute zeigt darüber hinaus, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten toleriert werden. Die Produkte **17**, **18** und **19** isomerisieren nicht

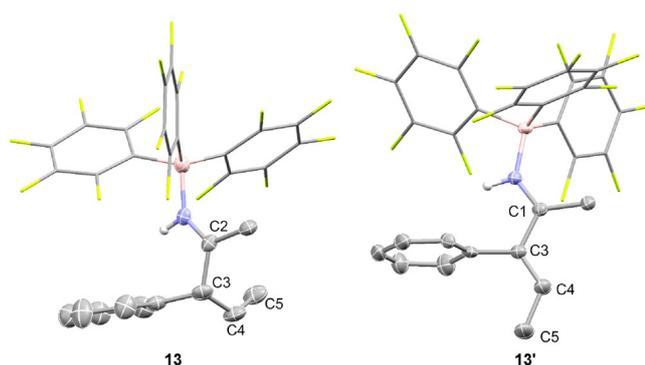
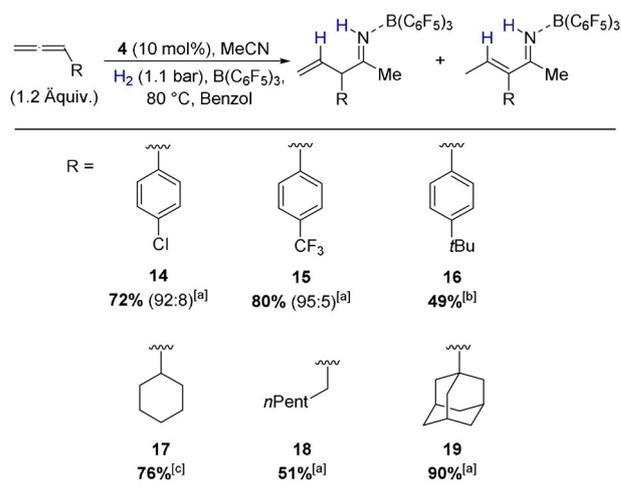


Abbildung 3. Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **9** (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: **13**: C2-C3 1.528(8) Å, C3-C4 1.514(9) Å, C4-C5 1.310(5) Å, N1-C2-C3: 121.7(8)°, C3-C4-C5: 126.2(4)°; **13'**: C1-C3 1.4744(17) Å, C3-C4 1.3408(18) Å, C4-C5 1.497(2) Å, N1-C1-C3: 118.07(11)°, C3-C4-C5: 124.67(14)°.



Scheme 8. Von **4** katalysierte Allylierung von Acetonitril mit verschiedenen Allenen. Ein Äquivalent Acetonitril und $B(C_6F_5)_3$ wurden genutzt. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Ausbeuten. In Klammern ist das Verhältnis von Allyliminen zu Vinyliminen angegeben. [a] Reaktionszeit 5 Tage. [b] Reaktionszeit 16 Stunden. [c] Reaktionszeit 7 Tage.

bei der säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel. Wir zeigten jedoch am Beispiel von **18**, dass die Allylimine mit aliphatischen Substituenten durch Zugabe von Base zu den entsprechenden Vinyliminen umgewandelt werden können. Die Reaktion von **18** mit NEt_3 bei RT für 30 Minuten ermöglichte es uns das entsprechende Vinylimin in 95% Ausbeute zu isolieren (siehe Hintergrundinformationen).

Der Mechanismus dieser neuen katalytischen Reaktion wurde weiterhin durch dispersionskorrigierte Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Berechnungen auf dem revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//PBEh-3c Niveau untersucht (Abbildung 4). Das revDSD-PBEP86-D4 Funktional ist mithilfe der an der GMTKN55 Datenbank durchgeführten Benchmark-Rechnungen zufolge eine der besten DFT Methoden für die Berechnung von Grundzustands-Thermochemie und -Kinetik. Das SMD-Modell für Benzol wurde zur impliziten Modellierung von Lösungsmittelleffekten genutzt. Wir verwendeten 1,2-Butadien als Modells substrat und nahmen im Weiteren an, dass sich unter den Reaktionsbedingungen Komplex **20** durch die Koordination von Acetonitril an $B(C_6F_5)_3$ bildet. In Übereinstimmung mit vorhergehenden Untersuchungen zeigen die Berechnungen, dass der Katalyzyklus mit der Wasserstoffaktivierung durch das Pyridonboran-Komplex **4** dissoziiert und setzt Piers Boran **6** frei. Da eine stöchiometrische Menge $B(C_6F_5)_3$ vorliegt, berücksichtigten wir die Koordination des Pyridons **5** an das $B(C_6F_5)_3$, was die Freisetzung von Piers Boran **6** thermodynamisch begünstigt. Für die um 27.6 kcal mol⁻¹ exergone Hydroborierung des terminalen Allens muss eine geringe Barriere von 8.4 kcal mol⁻¹ überschritten werden.

Die Koordination von Acetonitril an das Allyboran **22** geht der, über einen sechsgliedrigen Übergangszustand mit einer Barriere von 16.2 kcal mol⁻¹ verlaufenden, Allylierung

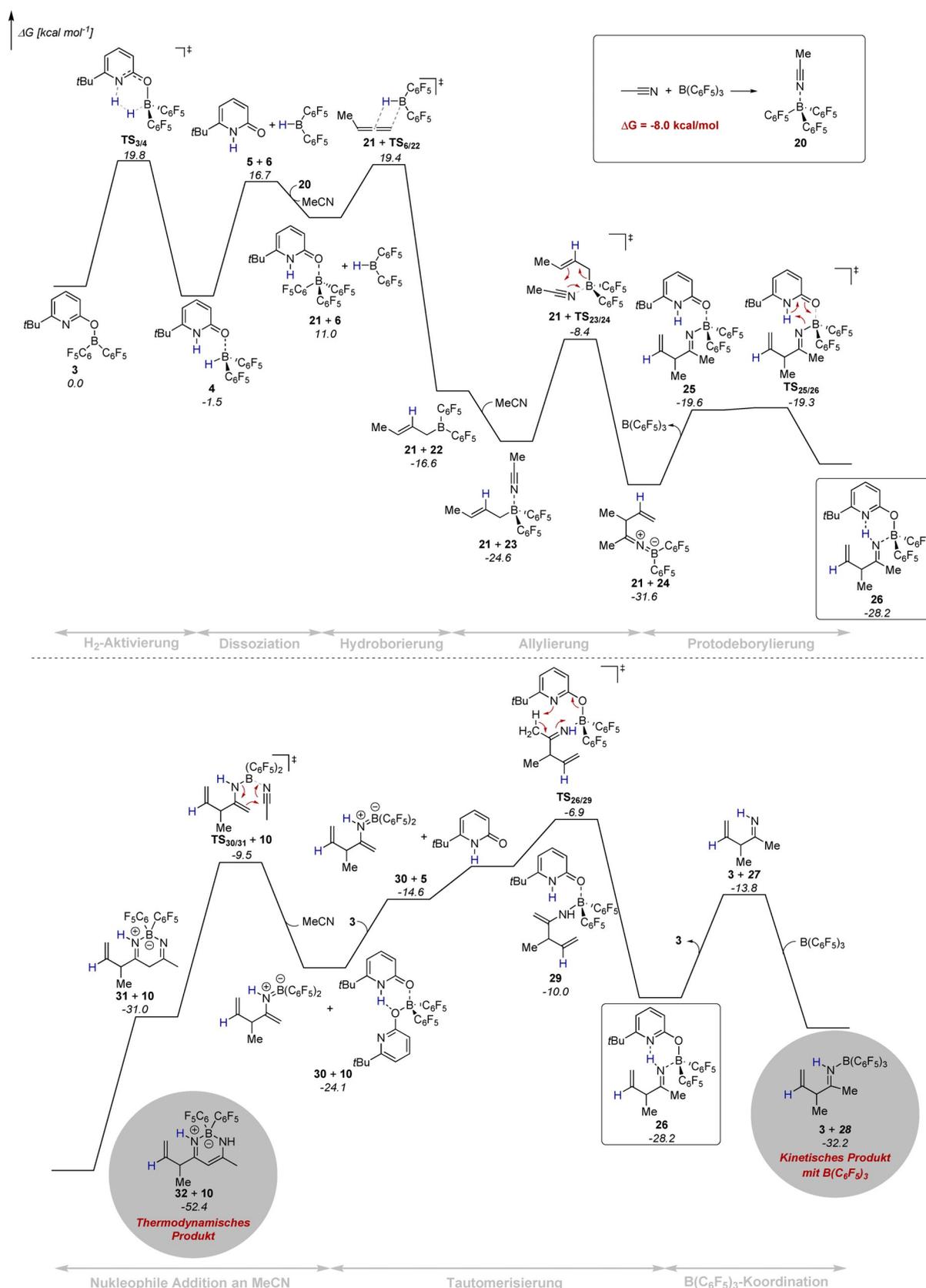
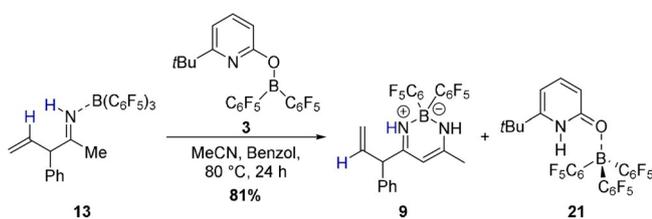


Abbildung 4. Freie Enthalpien der Bildung des β -Diketiminat-Boran-Komplexes **32** und des Allylimin-Boran-Komplexes **28** berechnet auf dem revDSD-PBEP86-D4/def2-QZVPP//PBEh-3c Niveaue. Lösungsmittelleffekte wurden implizit mit dem SMD-Modell für Benzol berücksichtigt.

voran. Die berechnete Struktur des Ketiminborans **24** weist einen C=N=B Winkel von 178.7 ° auf, was mit der aus der experimentellen C=N Streckschwingung abgeleiteten linearen Anordnung der Substituenten am Stickstoff von **11** übereinstimmt. Nach der Dissoziation des Pyridon-B(C₆F₅)₃-Komplexes **21** und erneuter Koordination des Pyridons **5** führt ein nahezu barriereloser Protonentransfer zum Allylimin-Komplex **26**. Basierend auf unseren experimentellen Untersuchungen nehmen wir an, dass es sich bei dem Allylimin-Komplex **26** um das gemeinsame Intermediat der Bildung des β-Diketiminat-Boran-Komplexes **32** und des Allylimin-Boran-Komplexes **28** handelt. In der Abwesenheit von B(C₆F₅)₃ führt ein intramolekularer Protonentransfer von der Methylgruppe des Allylimins, der eine freie Aktivierungsenthalpie von 21.3 kcal mol⁻¹ benötigt, zur Bildung des Pyridon-Enamin-Boran-Komplexes **29**. Die Dissoziation dieses Komplexes, die durch die Bildung des Bispyridon-Komplexes **10** thermodynamisch begünstigt ist, ermöglicht den nukleophilen Angriff des Enamins an Acetonitril über den sechsgliedrigen Übergangszustand TS_{30/31}. Die C–C Bindungsbildung ist bereits exergon, die Tautomerisierung zum β-Diketiminat-Boran-Komplexes **32** stellt jedoch eine weitere maßgebende Triebkraft für diese Reaktion dar. In Gegenwart von B(C₆F₅)₃ beginnt der kinetisch bevorzugte Reaktionsverlauf mit der Dissoziation des Allylimin-Komplexes **26**, die mit 14.4 kcal mol⁻¹ endergon verläuft. Die Koordination des freien Allylimins an das B(C₆F₅)₃ resultiert in der Bildung des Allylimin-B(C₆F₅)₃-Komplexes **28**. Die Koordination des Allylimins an das B(C₆F₅)₃ führt zu einer Barriere von 25.3 kcal mol⁻¹ für die Tautomerisierung des Pyridon-Enamin-Boran-Komplexes **29** und unterdrückt somit die Bildung des β-Diketiminat-Boran-Komplexes **32**. Den Berechnungen zufolge ist der β-Diketiminat-Boran-Komplexes **32** jedoch das thermodynamische Produkt der Allylierung. Um dieses computervermittelte Ergebnis experimentell zu prüfen, wurde der isolierte Allylimin-B(C₆F₅)₃-Komplex **13** mit einem weiteren Äquivalent Acetonitril und B(C₆F₅)₃ bei 80 °C zur Reaktion gebracht (Schema 9). Innerhalb von 24 h wurde die Bildung des β-Diketiminat-Boran-Komplexes **9** in 81 % Ausbeute beobachtet. Dieses Ergebnis bestätigt in Übereinstimmung mit den Berechnungen, dass es sich bei dem β-Diketiminat-Boran-Komplex **9** um das thermodynamisch stabilere Produkt handelt.



Schema 9. Umsetzung des Allylimin-B(C₆F₅)₃-Komplexes **13** zum β-Diketiminat-Boran-Komplex **9**, der das thermodynamische Produkt der durch **3** katalysierten Allylierung ist. Die Ausbeuten wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als internem Standard bestimmt.

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir die Bildung von Allylboranen aus molekularem Wasserstoff und Allenen die durch einen Pyridonatboran vermittelt wird dokumentiert. Die stöchiometrische Reaktion dieses in situ generierten Allylborans mit Acetonitril führt zu einem β-Diketiminat-Boran-Komplex. Durch die Nutzung einer weiteren Lewis-Säure konnten wir eine Methode zur Allylierung von Nitrilen entwickeln, für die nur eine katalytische Menge des Pyridonatborans benötigt wird. Mechanistische Untersuchungen zeigen, dass der Wechsel im Bindungsmodus des Pyridonatsubstituenten im Zuge der Wasserstoffaktivierung entscheidend für die Bildung des Allylborans ist. Die hier berichteten Ergebnisse könnten die Entwicklung von metallfreien, atomökonomischen, katalytischen Allylierungen stimulieren.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom FCI (Liebig-Stipendium an U.G.) und der DFG (Emmy Noether-Programm, GE 3117/1-1) unterstützt. Die Autoren danken Dr. H. Hausmann und Dr. D. Gerbig für Unterstützung mit den NMR- und IR-Experimenten. Weiterhin danken die Autoren Prof. P. R. Schreiner, R. Göttlich und H. A. Wegner für ihre kontinuierliche Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Allylborane · Bor-Liganden-Kooperation · DFT-Berechnungen · Frustrierte Lewis-Paare · Wasserstoffaktivierung

- [1] W. R. Roush, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, New York, **1991**, S. 1–53.
- [2] a) H. C. Brown, P. K. Jadhav, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2092–2093; b) H. C. Brown, K. S. Bhat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5919–5923; c) U. S. Racherla, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 401–404; d) W. R. Roush, A. D. Palkowitz, K. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6348–6359.
- [3] Für ausgewählte Beispiele für die Anwendung von Allylboranen in der Totalsynthese siehe: a) J. B. Shotwell, W. R. Roush, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3865–3868; b) J. M. Tinsley, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10818–10819; c) P. Va, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15960–15961; d) J. M. Schkeryantz, J. C. G. Woo, P. Siliphaivanh, K. M. Depew, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11964–11975; e) K. D. Carter, J. S. Panek, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 55–57; f) T. Lindel, L. Braeuchle, G. Goltz, P. Boehrner, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 283–286; g) C. W. Huh, W. R. Roush, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3371–3374; h) P. Nuhant, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5340–5343.
- [4] a) P. K. Jadhav, K. S. Bhat, P. T. Perumal, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 432–439; b) W. R. Roush, R. L. Halterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 294–296.

- [5] G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 9–27.
- [6] R. C. Godfrey, N. J. Green, G. S. Nichol, A. L. Lawrence, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 615–619.
- [7] U. Gellrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4779–4782; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4869–4872.
- [8] Für frühe Beispiele der Wasserstoffaktivierung durch FLPs siehe: a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; b) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074; c) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [9] Für aktuelle Übersichtsartikel zur Wasserstoffaktivierung durch FLPs siehe: a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; b) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032.
- [10] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12406.
- [11] U. Gellrich, F. Wech, M. Hasenbeck, *Chem. Eur. J.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/chem.202001276>.
- [12] a) D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 809–811; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895–897; b) E. A. Patrick, W. E. Piers, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 841–853.
- [13] Die Trimerisierung und Dimerisierung von Allenen durch Piers Boran wurde berichtet: a) X. Tao, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1376–1380; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1396–1400; b) X. Tao, C. G. Daniliuc, D. Dittrich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13922–13926; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14118–14122.
- [14] a) V. A. Dorokhov, M. F. Lappe, *Chem. Commun.* **1968**, 250; b) J. R. Jennings, I. Pattison, C. Summerford, K. Wade, B. K. Wyatt, *Chem. Commun.* **1968**, 250–251.
- [15] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [16] a) G. Santra, N. Sylvetsky, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5129–5143; b) E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112; c) E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122; d) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; e) A. Hellweg, C. Hattig, S. Hofener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587–597; f) F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 167–175.
- [17] a) S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107; b) H. Kruse, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154101; c) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; d) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; e) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [18] All computations were performed with the ORCA program package, Version 4.2.1: a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78; b) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [19] a) L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32184–32215; b) L. Goerigk, N. Mehta, *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 563–573.
- [20] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

Manuskript erhalten: 28. August 2020

Akzeptierte Fassung online: 14. September 2020

Endgültige Fassung online: 21. Oktober 2020