

**Frustrierte Lewis-Paare –
Neue Reaktivität durch Modulation
von Lewis-Säure und Lewis-Base**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker Lutz Greb

aus Traben-Trarbach

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: PD Dr. Jan Paradies

Korreferent: Prof. Dr. Frank Breher

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2013

Für meine Eltern und für Tine.

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 03. Mai 2010 bis 05. Juni 2013 am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Institutes für Technologie unter der Betreuung von Herrn PD Dr. Jan Paradies und Herrn Prof. Stefan Bräse angefertigt.

1	INHALTSVERZEICHNIS	
2	EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND	3
2.1	Einleitung	3
2.2	Frustrierte Lewis-Paare (FLPs)	4
2.2.1	FLPs in der Aktivierung kleiner Moleküle	4
2.2.2	FLP-katalysierte Hydrierungen	11
3	FORSCHUNGSFRAGE UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT	16
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	17
4.1	Modulation der Lewis-Base in FLPs: Hydrierung von unpolaren Olefinen	17
4.1.1	Methoden zur Parametrisierung von Lewis-Basen in FLPs	17
4.1.2	Parametrisierung von schwachen Lewis-Basen für FLPs	21
4.1.3	Aktivierung von Wasserstoff bei tiefer Temperatur	25
4.1.4	Metallfreie Hydrierung von unpolaren Olefinen	30
4.1.5	Mechanistische und kinetische Studien zur Hydrierung von unpolaren Olefinen	34
4.1.6	Schwache Lewis-Basen in FLPs - Zusammenfassung	45
4.2	Modulation der Lewis-Säure in FLPs: Funktionelle Gruppen Toleranz	47
4.2.1	Aktivierung von Wasserstoff mit $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$	47
4.2.2	Metallfreie Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten	51
4.2.3	Autokatalyse in der metallfreien Hydrierung von Iminen	55
4.3	FLPs basierend auf [2.2]-Paracyclophan: Neue Säuren, neue Basen, neue Reaktivität	59
4.3.1	Allgemeines	59
4.3.2	Eine Lewis-Säure basierend auf [2.2]-Paracyclophan	60
4.3.3	Lewis-Basen basierend auf [2.2]-Paracyclophan	68
4.3.4	Synthese von intramolekularen [2.2]-PC-FLPs	71
4.3.5	[2.2]-PC-Bisphosphane in der H_2 -Aktivierung und in der Domino-Hydrosilylierung/Hydrierung von Enonen	75
4.4	FLP inspirierte, dehydrierende SiN-Kupplung von Aminen und Silanen	83
4.4.1	Allgemeines	83
4.4.2	Metallfreie, katalytische Dehydrierung	84
5	ZUSAMMENFASSUNG	87
5.1	Ausblick	91
6	EXPERIMENTAL PART	92
6.1	General information	92

6.1.1	Synthesis and techniques.....	92
6.1.2	Reagents and materials.....	92
6.1.3	Characterization.....	93
6.2	Synthesis, catalysis and characterization.....	95
6.2.1	Electron poor Frustrated Lewis Bases in FLPs	95
6.2.2	Catalytic reduction of olefins, intermediates and its kinetic investigation	105
6.2.3	Weak Frustrated Lewis Acid	111
6.2.4	Catalytic reduction of nitroolefins and acrylates	116
6.2.5	Kinetic and autocatalytic studies in the hydrogenation of (<i>E</i>)- <i>N</i> -benzylidene- <i>tert</i> -butylamine	120
6.2.6	[2.2]-paracyclophane based Frustrated Lewis Pairs.....	121
6.2.7	Asymmetric hydrogenation of (<i>E</i>)- <i>N</i> -(1-phenylethylidene)aniline.....	138
6.2.8	Catalytic domino hydrosilylation/hydrogenation of enones.....	138
6.2.10	Catalytic dehydrogenative SiN-coupling of amines and hydrosilanes.....	140
6.3	Crystallographic data.....	143
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	154
8	LITERATUR.....	156

2 Einleitung und Kenntnisstand

2.1 Einleitung

Die Verwendung von molekularem Wasserstoff (H_2) ist von überaus wichtiger Bedeutung in fundamentalen chemischen^[1] und biochemischen^[2] Transformationen. Die Hydrierung - die Addition von H_2 an ungesättigte Moleküle - stellt den größten chemisch-industriellen Prozess weltweit dar (z.B. beim Hydrocracken von Rohöl oder in der Synthese von Ammoniak im Haber-Bosch-Verfahren).^[3] Allerdings besitzt H_2 eine geringe Reaktivität aufgrund seiner starken und schwer zu polarisierenden kovalenten Bindung. Heterogene und homogene Übergangsmetallhaltige Systeme spielen in diesem Sinne für H_2 als Bindungs-Aktivatoren und somit als Katalysatoren die unangefochtene Hauptrolle. Die bereitwillige oxidative Addition von H_2 an koordinativ ungesättigte Metallzentren ermöglicht die Bindungsspaltung und die Hydrierungskatalyse. Die vornehmlich verwendeten Übergangsmetalle (Platin, Palladium und Rhodium) sind jedoch teuer und aus den chemischen Prozessen schwer abtrennbar. Dies führt zu einer ökologisch bedenklichen Anreicherung von Schwermetallen in der Umwelt. Für lange Zeit galt die Reaktivität der H_2 -Aktivierung als nicht übertragbar auf Hauptgruppenelemente oder gar Nichtmetalle. Erst durch Arbeiten mit schweren Hauptgruppenelementen, besonders von POWERS *et al.*, konnte dieses Dogma widerlegt werden: Durch Stabilisierung reaktiver Valenzen (z.B. Hauptgruppenmehrfachbindungen,^[4] niedervalente Hauptgruppenelemente,^[5] Singulett-Biradikaloide^[6]) konnte eine metallfreie H_2 -Bindungsaktivierung ermöglicht werden, wenn auch nur irreversibel.^[7] Die gemeinsame Eigenschaft jener Verbindungen, die Reaktivität gegenüber kleinen, unpolaren Molekülen zeigen, ist die geringe energetische Separation der Grenzorbitale.^[8] Das Verständnis von metallfreien Systemen und die Verwendung als Katalysatoren sind von größter Wichtigkeit in der chemischen Forschung und ebnen den Weg in eine ressourcenschonende Zukunft. Ein Meilenstein wurde von STEPHAN *et al.* im Jahre 2006 durch Arbeiten an Lewis-Basen und Lewis-Säuren und der Entdeckung der „Frustrierten Lewis-Paare“ (FLPs) gesetzt (siehe Abschnitt 2.2). Trotz rasanter Entwicklung auf diesem jungen Gebiet blieben viele Fragen über die Reaktivität von FLPs offen und das katalytische Potential unausgeschöpft. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Reaktivität von Frustrierten Lewis-Paaren durch gezielte Modulation der Lewis-Base und der Lewis-Säure und der Ausweitung der Verwendung in der Katalyse.

2.2 Frustrierte Lewis-Paare (FLPs)

2.2.1 FLPs in der Aktivierung kleiner Moleküle

2.2.1.1 *Entdeckung und Grundlagen der FLPs*

In der 1923 von LEWIS formulierten Säure-Base-Theorie^[9] werden Elektronenpaar-Donoren als Basen und Elektronenpaar-Akzeptoren als Säuren klassifiziert. Charakteristisch für Lewis-Basen sind energetisch hoch liegende höchst besetzte Molekülorbitale (HOMOs) und für Lewis-Säuren tiefliegende niedrigst unbesetzte Molekülorbitale (LUMOs). Diese neigen zur Wechselwirkung unter Ausbildung einer stabilen dativen Bindung (Abbildung 1, links).

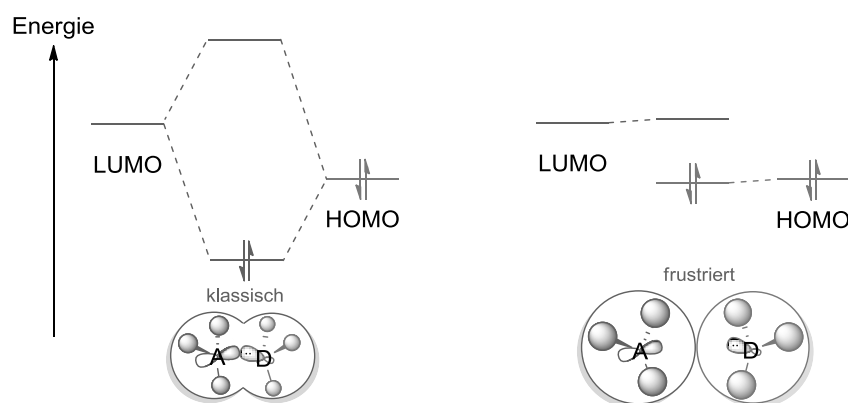


Abbildung 1: Sterische Hinderung führt zu Frustration des Lewis-Paars (A = Akzeptoratom, D = Donoratom).

Kann - bedingt durch sterische Hinderung - keine Bindungsbildung stattfinden, bleiben die Orbitale nebeneinander (in Lösung) ungestört (Abbildung 1, rechts) und die individuelle Reaktivität der Komponenten erhalten. Diese Situation entspricht dann genau der in der Einleitung genannten Voraussetzung (geringe energetische Separation der Grenzorbitale), die zur Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie z.B. H_2 befähigt. Allerdings dauerte es nach LEWIS' Arbeiten 83 Jahre bis zur Entdeckung und Ausnutzung jener „frustrierten“ Situation durch STEPHAN *et. al.*^[10] Frustration (von lat. *frustra* = vergeblich bzw. *frustratio* = „Täuschung einer Erwartung“) ist eine Wunschversagung, die mit der Situation eines aufgezwungenen Verzichtes von Trieben einhergeht.^[11] Ist einer Lewis-Base und einer Lewis-Säure aufgrund von sterischer Hinderung die Ausbildung einer dativen Bindung untersagt, spricht man von „Frustrierten Lewis-Paaren“.^[12] Bei Untersuchungen von Kombinationen zwischen Boran-Lewis-Säuren und Phosphan-Lewis-Basen stellte sich heraus, dass ab einem gewissen sterischen Anspruch der Substituenten an beiden Reaktionspartnern die klassische Adduktbildung ausbleibt und stattdessen nichtklassische Reaktivitäten auftreten können.^[13]

Bei einer Reaktion zwischen Dimesitylphosphan und $B(C_6F_5)_3$ (**1**) bildete sich durch nukleophile aromatische Substitution das zwitterionische Salz **2**, welches anschließend mit Me_2SiHCl zum Phosphonium-Hydridoborat **3** umgesetzt werden konnte (Abbildung 2).^[10] Beim Erhitzen von **3**, einer Verbindung mit hydridischer und protischer Funktion innerhalb eines Moleküls, auf 150 °C wurde H_2 freigesetzt.

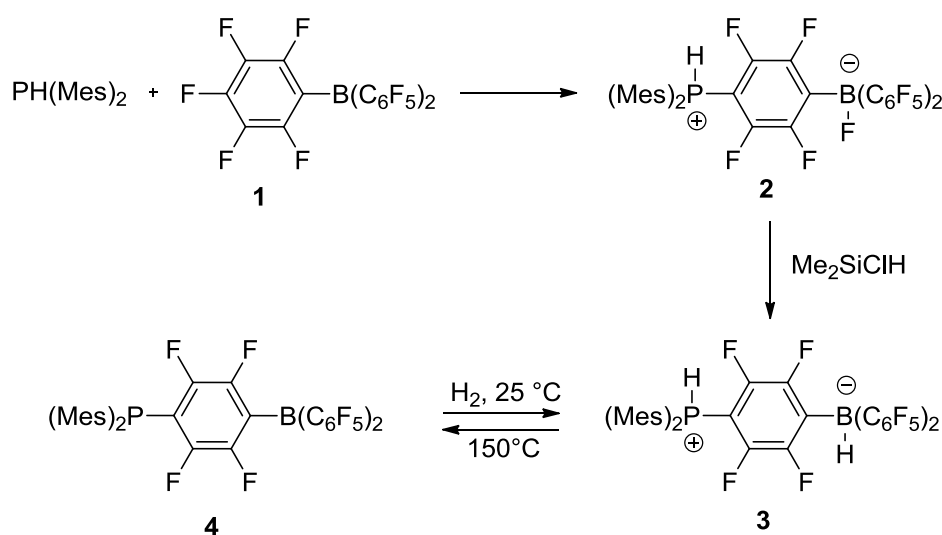


Abbildung 2: Ein intramolekulares Phosphanoboran als FLP Prototyp.

Das so erhaltene Phosphanoboran **4** reagierte bei 25 °C unter 4 bar Wasserstoffatmosphäre wieder zurück in die Ausgangsverbindung **3**. Diese Entdeckung entsprach der ersten metallfreien, reversiblen Aktivierung von H_2 . Das Phosphanoboran **4** diente als Prototyp und Leitmotiv für alle folgenden Entwicklungen.

2.2.1.2 Intermolekulare FLPs

Rasch wurde die Generalität dieses Konzeptes erkannt, und auf weniger komplexe, intermolekulare Systeme übertragen. So zeigte sich, dass eine Kombination der käuflichen Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) mit den sperrigen Lewis-basischen Phosphanen Tri-*tert*-butylphosphan (**5**, tBu_3P) und Tri-mesityl-phosphan (**6**, Mes_3P) in der Lage ist, H_2 heterolytisch zu spalten (Abbildung 3, **A**), wobei ein hydridisches Borat und ein protisches Phosphoniumion gebildet wird.^[14] Auch der Einsatz von sperrigen stickstoffhaltigen Lewis-Basen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (**7**, TMP) oder 2,6-Lutidin (**8**) mit **1** ermöglichte eine Aktivierung von H_2 .^[15] Es wurde festgestellt, dass die Veränderung der Lewis-Basizität der Base (Abbildung 3, **B**) oder der Lewis-Acidität der Säure (Abbildung 3, **C**) das Verhalten der FLPs in der H_2 -Aktivierung beeinflusst. Die Basizität bzw. Acidität lässt sich durch Variation der Substituenten am Donoratom (P/N) bzw. am Akzeptoratom (B) verändern. So gelang

unter Verwendung des 1,8-Bis(diphenylphosphano)naphthalin (**9**) mit **1** bei 60 °C eine reversible H₂-Bindungsspaltung, wohingegen die ursprünglichen FLPs aus *t*Bu₃P/**1** oder Mes₃P/**1** (Abbildung 3, **A**)^[16] nur irreversibel H₂ aktivierten. Mit der deutlich schwächeren Lewis-Base P(C₆F₅)₃ und **1** wurde keine Reaktivität mehr gegenüber H₂ festgestellt.^[14] Ähnlich wirkte sich eine Variation der Lewis-Säure aus: Durch leichtes Absenken der Lewis-Acidität durch Entfernen der *para*-Fluoratome im C₆F₅-Ring der Lewis-Säure **10** (Abbildung 3, **C**) erwies sich die H₂-Aktivierung in Kombination mit der Base Tri-*o*-tolylphosphan bereits bei Raumtemperatur als langsam reversibel.^[17] Mit der wesentlich schwächeren Lewis-Säure Triphenylboran konnte nur noch in Kombination mit der starken Lewis-Base *t*Bu₃P (**5**) H₂ gespalten werden; jedoch unter verminderter Ausbeute. In Kombination mit Mes₃P (**6**) war keine H₂-Aktivierung mehr erkennbar.^[14]

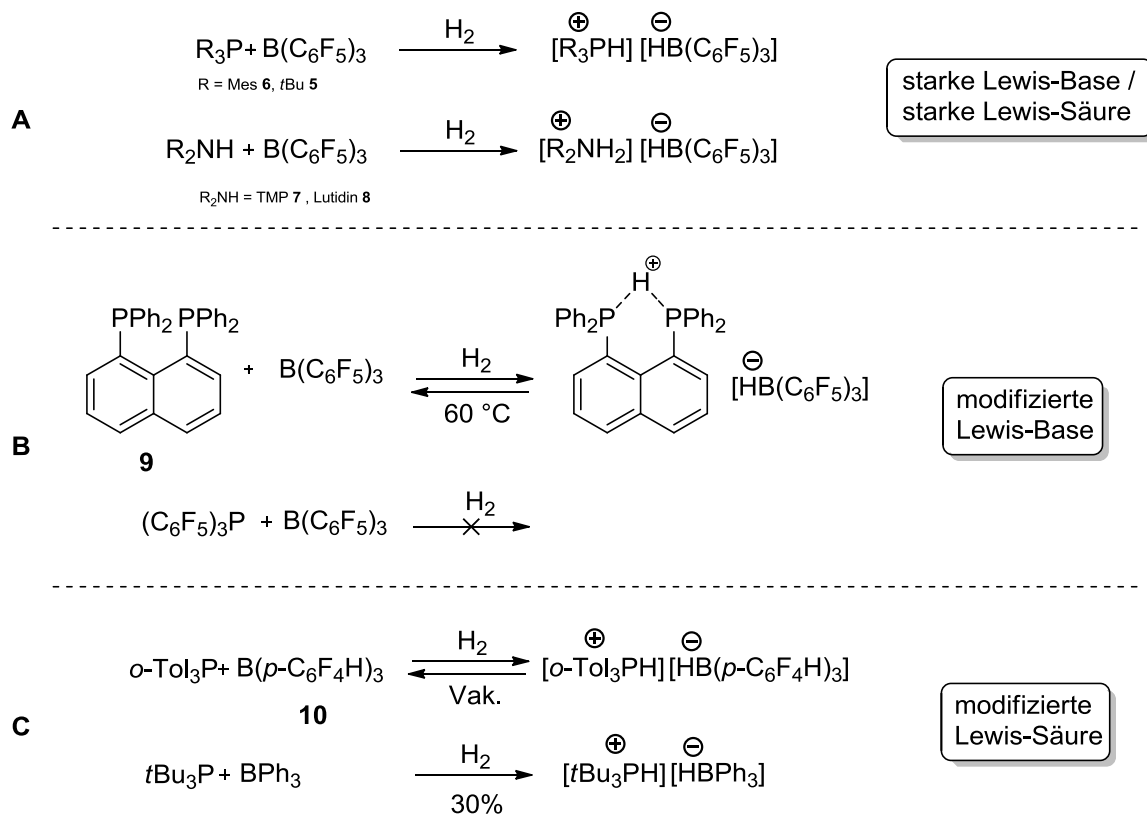


Abbildung 3: Heterolytische Aktivierung von H₂ mit intermolekularen FLPs.

AUTREY *et al.* untersuchten die Thermodynamik und Kinetik der FLP-H₂-Aktivierung von zwei Stickstoff-basierten intermolekularen FLPs (Lutidin/**1** und TMP/**1**) per Lösungskalorimetrie.^[18] Dabei wurden die ΔH -Werte der Reaktion ermittelt um ein *Benchmark* für die Qualität von quantenchemischen Methoden zu gewährleisten. Gleichzeitig wurde auch ein Zusammenhang zwischen der Protonenaffinität der Lewis-Base und der Reaktionsexothermie hergestellt. Auf Grundlage dieser Beobachtungen etablierte

sich ein Bild, dass eine gewisse Mindest-Lewis-Acidität und eine davon abhängige Mindest-Lewis-Basizität vorhanden sein müssten, um die H₂-Aktivierung zu ermöglichen.^[12, 19] Jedoch wurden die tatsächlichen Einflussgrößen der FLP-Komponenten auf die Aktivierungseigenschaften von H₂ bisher noch nicht in systematischen Studien untersucht.

2.2.1.3 *Intramolekulare FLPs*

Die Klasse der intramolekularen FLPs wurde seit ihrer Entdeckung ebenso weiterentwickelt. Beachtlicherweise wurde schon im Jahre 2003 ein durch PIERS *et al.* dargestelltes Anilinoboran **11** auf FLP-artige Reaktivität untersucht, ohne davon überhaupt zu wissen (Abbildung 4, links).^[20] Es konnte damit jedoch keine H₂-Aktivierung oder Stabilisierung einer proto-hydridischen Form erreicht werden. Dafür machte man die zu geringe Basizität des Triarylamins verantwortlich. Erst eine Variation der Lewis-basischen Funktion zum TMP-Substituenten durch REPO *et al.* ermöglichte die gewünschte FLP-Reaktivität gegenüber H₂ (**12**, Abbildung 4, rechts).^[21] ERKER *et al.* stellten das Ethylen-verbrückte FLP **13** vor, welches in der Lage war, neben einer Vielzahl anderer Bindungsaktivierungen, auch heterolytisch H₂ zu spalten.^[22]

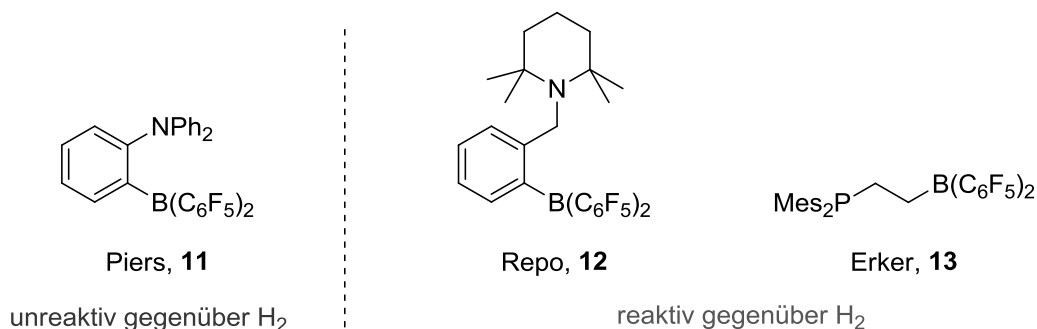


Abbildung 4: Intramolekulare FLPs.

2.2.1.4 *Quantenchemische Beschreibung der H₂-Aktivierung*

Über die theoretische Betrachtung der H₂-Aktivierung herrscht seit 2008 eine rege Diskussion. Während PAPAÍ *et al.* einen orbitalbasierten Elektronentransferprozess (ET) vertritt,^[23] sieht GRIMME *et al.* die physikalische Grundlage in einem durch das FLP aufgespannten elektronischen Feld (EF) (Abbildung 5). Ein zunächst gemeinsamer Standpunkt ist die Präorganisation der FLP-Partner in Lösung, getrieben durch attraktive (dipolare und dispersive) Wechselwirkungen der sperrigen Reste, zu einem sogenannten „Encounter-Komplex“ (EC-Komplex). Die Frustration der Komponenten führt zu einer Reaktanden-Destabilisierung (E_f = Frustrationsenergie), d.h. die Barriere des ÜZ wird durch

die Abwesenheit einer dativen Bindung der Reaktanden untereinander erniedrigt. Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Modelle ist, dass während der Gesamtreaktion nur ein (früher) Übergangszustand (ÜZ) durchlaufen wird.

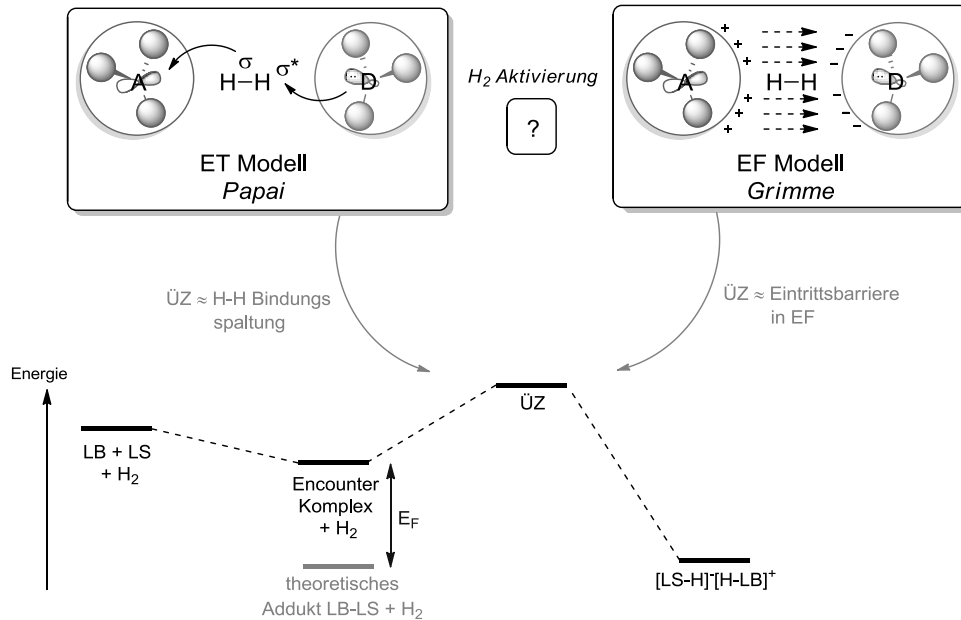


Abbildung 5: Konzeptuell unterschiedliche theoretische Betrachtungen der H_2 -Aktivierung (LB = Lewis-Base, LS = Lewis-Säure, ET = Elektronentransfer, EF = elektrisches Feld).

Die Unterschiede der beiden Modelle liegen in der Herkunft der Barriere des ÜZ. Das ET-Modell schreibt den Hauptanteil des Energieanstieges der eigentlichen H-H Bindungssplattung zu, wohingegen die energetischen Kosten des vorausgehenden Eintritts eines H_2 -Moleküls in den EC-Komplex eher gering seien. Im EF-Modell wird stattdessen der Eintritt des H_2 -Moleküls in den EC-Komplex als die entscheidende Hürde postuliert, der mit einer anschließenden barrierefreien Spaltung der H-H Bindung einhergeht. GRIMME erklärt den von PAPAÍ formulierten Ansatz und ÜZ als fehlerhaft aufgrund mangelhaft berücksichtigter Dispersionswechselwirkungen. In einer ausführlichen, reaktionären Arbeit vergleicht PAPAÍ die qualitative Aussagekraft der beiden Modelle und kommt zu dem Schluss, dass er zwar aufgrund der fehlenden Dispersion eine verfälschte ÜZ-Geometrie formuliert hatte, dies aber keinerlei Auswirkung auf die Natur des Übergangszustandes habe.^[23a] Die Energien des Übergangszustands seien keineswegs als Eintrittsbarriere des H_2 zu verstehen, da hierfür dann nur sterische Abstoßung des sehr kleinen H_2 mit dem FLP und dessen Umorganisation verantwortlich sein würden. Vielmehr appelliert er an „das gewohnte orbitalbasierende Verständnis chemischer Reaktionen“ und unterstreicht die offensichtlichen Bindungssplattungscharakteristika von H_2 in den berechneten ÜZ (reduzierte Bindungsordnung, Polarisierung). Er widerlegt durch detaillierte Berechnung der

elektrischen Felder und deren Vektoren in FLPs, dass durch alleiniges Aufbauen eines elektrischen Feldes, ohne Berücksichtigung der Orbitale, H_2 heterolytisch gespalten werden kann. Seine Betrachtungsweise und Argumentation (entgegen dem EF-Model) wird außerdem von anderen unabhängigen *in silico* Studien unterstützt.^[24]

Der von PAPA I formulierte Ablauf der H_2 -Aktivierung erscheint somit am wahrscheinlichsten (Abbildung 6).



Abbildung 6: Orbitalwechselwirkungen im ÜZ der H_2 -Aktivierung erklären die nichtlineare Geometrie.

In einem annähernd synchronen Prozess (BH-Bindungsbildung ist etwas schneller) gibt die Lewis-Base Elektronendichte in das antibindende $\sigma^*(HH)$ ab und die Lewis-Säure empfängt Elektronendichte aus dem bindenden $\sigma(HH)$: Die ideale Orientierung der Orbital für eine optimale Wechselwirkungen erklärt die nicht-lineare Geometrie des ÜZ.

In einer weiteren theoretischen Arbeit, die die Einflussfaktoren von Lewis-Acidität und Lewis-Basizität auf die heterolytische Spaltung von H_2 aus rein thermodynamischer Perspektive (ohne Betrachtung des ÜZ) untersucht, versucht PAPA I die für die Reaktivität notwendigen Bedingungen eines FLP zu rationalisieren.^[25] Er kommt durch den Vergleich von experimentellen Daten mit den berechneten Energien zu dem Schluss, dass:

- 1) die Abwesenheit der Reaktivität eines FLP gegenüber H_2 an der ungünstigen Thermodynamik der Gesamtreaktion liegt,
- 2) die (Mindest)acidität der Säure und die (Mindest)basizität der Base, sowie die Ionenpaarstabilisierung des Produktes, die entscheidenden Faktoren auf die Gleichgewichtslage der H_2 -Aktivierung sind.

Alle betrachteten Systeme, die experimentell als nicht reaktiv charakterisiert wurden, zeigen bei seinen Berechnungen positive ΔG -Werte. Allerdings beschränkten sich zu diesem Zeitpunkt alle experimentellen Untersuchungen auf Raumtemperaturbedingungen und dementsprechend alle theoretischen Berechnung auf Raumtemperaturkorrekturen; Untersuchungen bei tiefer Temperatur waren bisher nicht bekannt.

2.2.1.5 Aktivierung weiterer kleiner Moleküle durch FLPs

Neben der Aktivierung von H_2 mit FLPs wurde auch die Reaktivität gegenüber anderer kleiner Moleküle untersucht.^[12, 26] Dabei offenbarte sich durch die für FLPs charakteristische, gleichzeitige Anwesenheit eines Lewis-sauren und Lewis-basischen Zentrums ein äußerst vielseitiges Reaktionsspektrum (Abbildung 7).

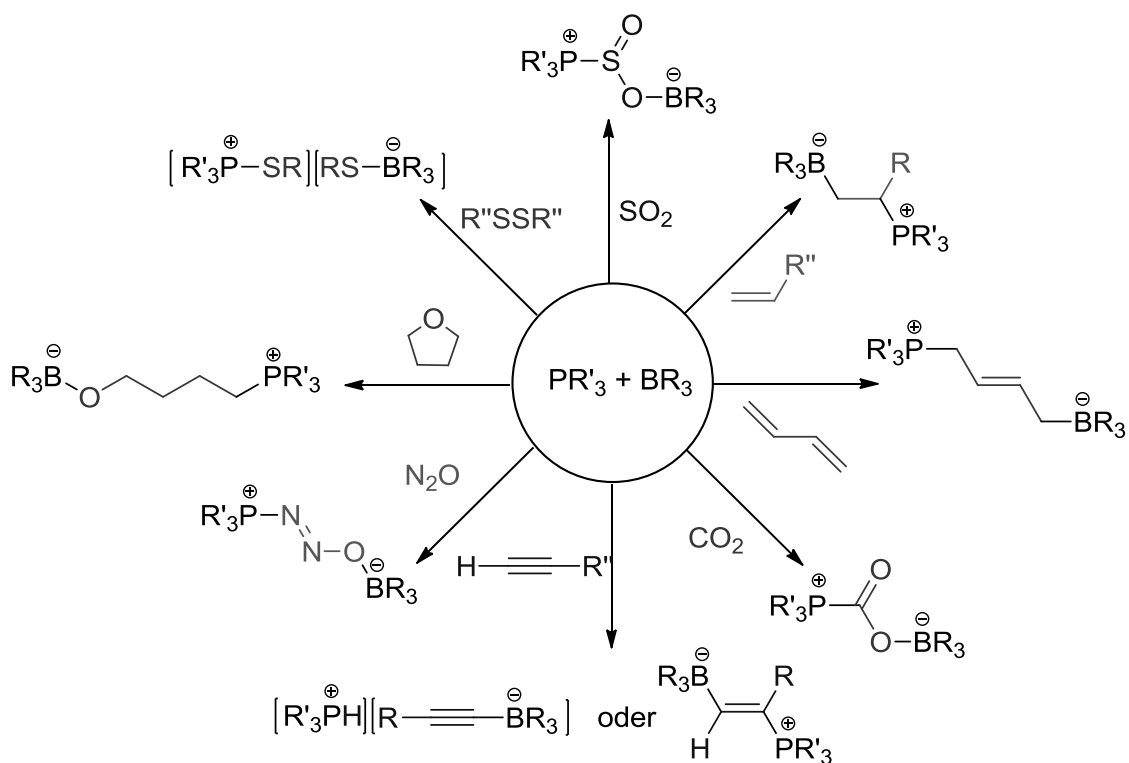


Abbildung 7: Reaktivität von P/B-FLPs gegenüber kleinen Molekülen und funktionellen Gruppen.

So wurde z.B. CO_2 , SO_2 und N_2O fixiert, Reaktionen mit Olefinen und Alkinen beobachtet und Schwefel-Schwefel-Bindungen gespalten. Häufig wird dabei die Reaktivität durch die besonders hohe Oxophilie der Lewis-Säure **1** eingeleitet. Die bereitwillige Reaktivität von FLPs gegenüber funktionellen Gruppen und kleinen Molekülen erlaubt zwar die Erkundung einer vielseitigen Chemie, bedeutet aber gleichzeitig eine sehr eingeschränkte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bei der Verwendung von FLPs als Katalysatoren. Sobald eine Funktionalität ähnlich der in Abbildung 7 gezeigten vorhanden ist, kommt es zur Desaktivierung des Katalysators und einer ausbleibenden katalytischen Umsetzung. Dennoch konnten FLPs bereits in der Hydrierung einer Reihe ungesättigter Substrate verwendet werden, wie im nächsten Abschnitt besprochen werden soll.

2.2.2 FLP-katalysierte Hydrierungen

Bereits kurze Zeit nach der Entdeckung der metallfreien Aktivierung von H_2 konnten FLPs erfolgreich in der Hydrierung sterisch anspruchsvoller Imine unter milden Bedingungen ($<100\text{ }^\circ\text{C}$, 4 bar H_2) verwendet werden.^[27] Da Imine selbst basischen Charakter besitzen, war es sogar ohne zusätzliche Lewis-Base, nur mit katalytischen Mengen $B(C_6F_5)_3$ möglich, die Hydrierung durchzuführen.^[28] Der von STEPHAN *et al.* vorgeschlagene Mechanismus (**Zyklus I**, Abbildung 8) beschreibt dabei eine H_2 -Spaltung, wobei das Substrat **14** zunächst als FLP-Base wirkt. Das generierte Iminium-Hydridoborat **15** reagiert schließlich über Addukt **16** weiter zum Amin **17** und gibt den Katalysator $B(C_6F_5)_3$ wieder frei.

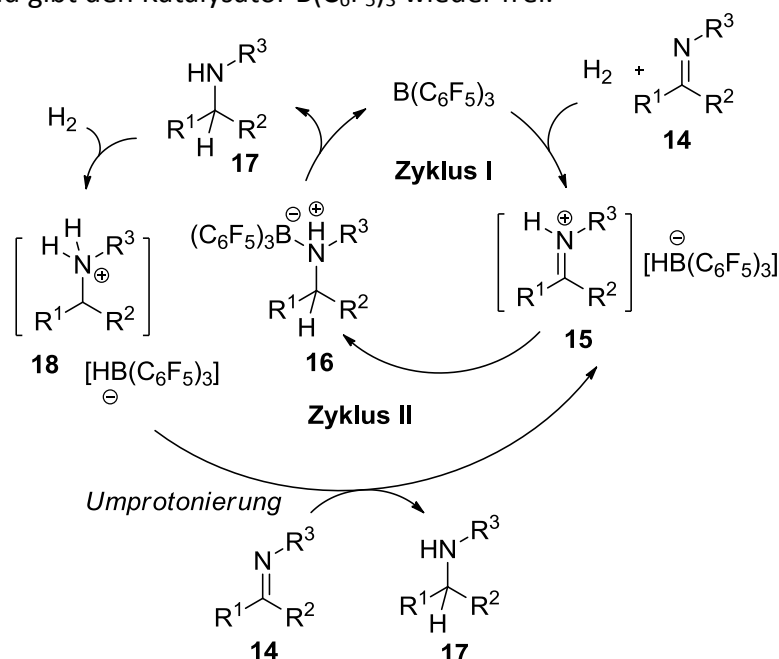


Abbildung 8: Postulierter Mechanismus der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrierung vom Iminen (**Zyklus I**) und möglicher Autokatalyse (**Zyklus II**).

Der postulierte **Zyklus I** wurde experimentell von der Beobachtung gestützt, dass eine Absenkung der Basizität der Substrat-Imine (z.B. $R^3 = \text{Tosyl}$ vs. $t\text{Bu}$) zu einer Verlangsamung der Hydrierungsreaktion führt, was allerdings durch Einsatz einer Hilfsbase (z.B. Mes_3P) beschleunigt werden kann. PAPAÍ untermauerte die Schritte quantenchemisch und erweiterte den Mechanismus um einen autokatalytischen Zyklus (**Zyklus II**, Abbildung 8).^[29] Durch die höhere Basizität des entstandenen Amins **17** im Vergleich zum Substrat-Imin **14** ist eine H_2 -Aktivierung durch das FLP **17/1** energetisch günstiger als mit **14/1**, gefolgt von der Umprotonierung vom Ammonium **18** (\rightarrow **17**) auf das Imin **14** (\rightarrow **15**). Die Autokatalyse in der FLP-Hydrierungen wurde auch von KLANKERMEYER postuliert,^[28b] jegliche experimentellen Nachweise blieben bisher aber aus.

Nachfolgende Arbeiten weiteten die Anwendung von FLPs als Katalysatoren in der Hydrierung von Enaminen,^[22b] Silylenolethern^[16] und stickstoffhaltigen Heterocyclen^[30] aus (Abbildung 9).^[31]

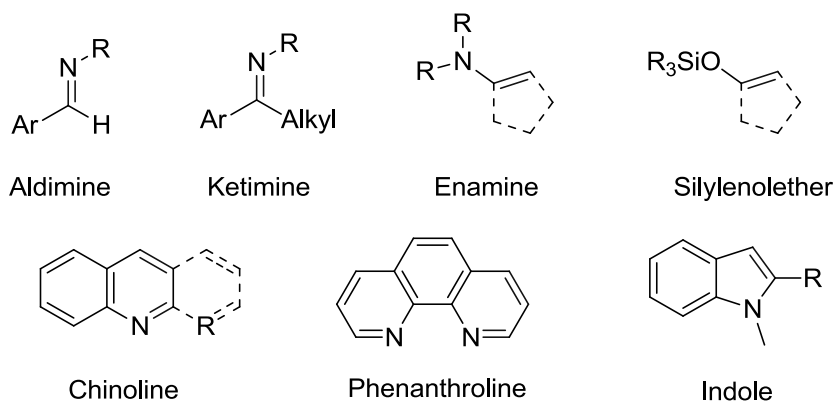


Abbildung 9: Reaktive Substrate in der FLP katalysierten Hydrierung (R = Alk, Ar).

Bei der Wahl der Substrate mit $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator war allerdings stets auf zwei erfolgsentscheidende Dinge zu achten:

- 1) eine sterische Abschirmung von etwaig vorhandenen Donorfunktionalitäten im Substrat,
- 2) eine durch induktive oder mesomere (Heteroatom-)Effekte bedingte Mindestreaktivität der involvierten Doppelbindung (entweder sehr elektronenarm oder elektronenreich).

Die hohe Affinität von **1** gegenüber Donorgruppen und die geringe Reaktivität der erzeugten Onium-Hydridoborate (H_2 -Spaltungsprodukte) schränkte die Bandbreite der möglichen Substrate somit deutlich ein.

In einem ersten Ansatz zur Ausweitung der Substratbreite stellten Soós *et al.* das „size exclusion principle“ vor.^[32] Unter der Annahme, dass ein noch höherer sterischer Anspruch der Lewis-Säure eine Desaktivierung durch ein Donor-Atom im Substrat verhindert, sollte eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erreicht werden. Die Lewis-Säure $MesB(C_6F_5)_2$ (**19**) in Kombination mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (**20**, DABCO) wurde dabei erfolgreich zur katalytischen Hydrierung einiger zuvor unbeschriebener Substrate verwendet (Abbildung 10). So konnte ein Ether- und Vinyl-funktionalisiertes Imin **21**, ein α,β -ungesättigtes Imin **22** und sogar die konjugierte olefinische Bindung in Carvon (wenn auch sehr langsam, 6 Tage) reduziert werden. Auch für die Hydrierung einiger Chinolinderivate (Abbildung 10) eignete sich Boran **19** im Vergleich zum dabei fast inaktiven $B(C_6F_5)_3$.^[33] Bei diesen Untersuchungen fiel auch die Hydrierung von benzylicchen Doppelbindungen als Nebenreaktion auf.

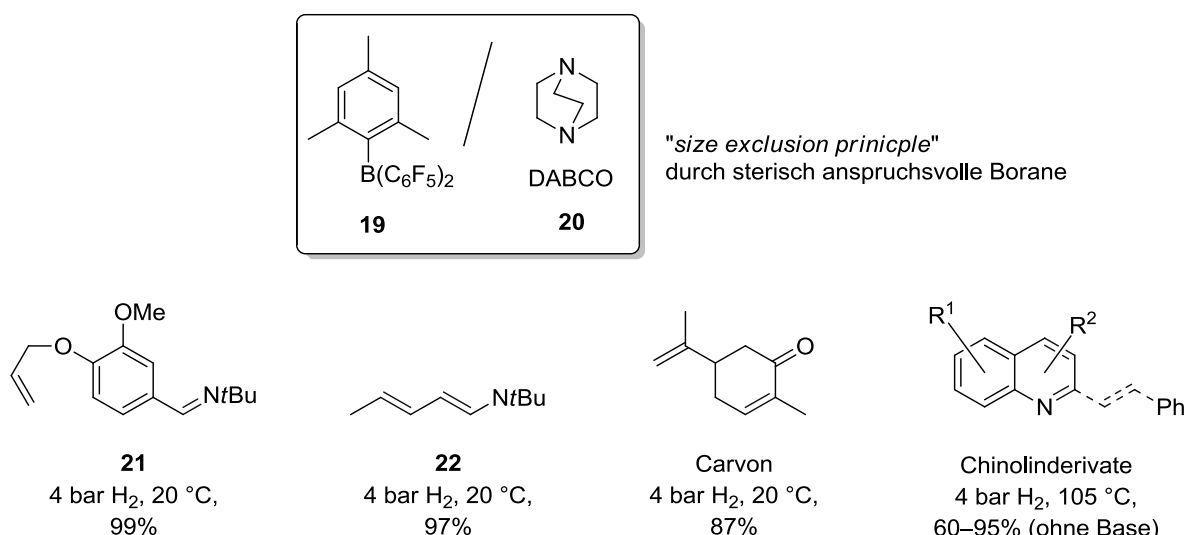


Abbildung 10: Ausweitung des Substratspektrums von FLP katalysierten Hydrierungen mit einer sperrigeren Lewis-Säure.

Interessanterweise zeigte diese Lewis-Säure **19** kaum Aktivität in den Hydrierungen (und H₂-Aktivierung) in Kombination mit der sperrigeren Base TMP **7**. In einer theoretischen Betrachtung der Energie in Abhängigkeit des Abstands von LS und LB wurde für den Fall von DABCO (**20**) ein lokales Minimum entsprechend einem „Encounter-Komplex“ und ein zweites Minimum gemäß einem Lewis-Addukt gefunden (Abbildung 11). Für TMP wurde lediglich der EC-Komplex gefunden, allerdings schon bei deutlich größerem B-N Abstand (4.5 Å). Mit diesem ungewöhnlich großen FLP-Abstand ist offenbar keine effektive kooperative Orbitalwechselwirkung des FLPs mit H₂ und folglich keine Bindungsaktivierung mehr möglich.

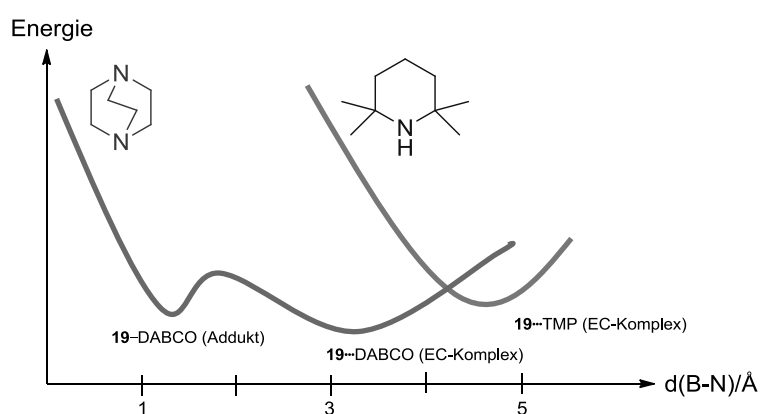


Abbildung 11: Potentielle Energie in Abhängigkeit des B-N Abstandes von **19** mit DABCO bzw. TMP.

Diese Rationalisierung unterstreicht die Wichtigkeit einer fein abgestimmten Größe der Partner und der Präassoziation als Notwendigkeit für FLP-Reaktivität. Ein FLP kann somit auch zu sehr sterisch anspruchsvoll, d.h. zu *frustriert* sein, um überhaupt noch Reaktivität zu zeigen.

Unter harscheren Bedingungen (80 °C, 60 bar H₂) wurde kürzlich auch die Reduktion von α,β -ungesättigten Malonaten und Allenen mit B(C₆F₅)₃(**1**)/DABCO ermöglicht (Abbildung 12, **A**).^[34] Es ist davon auszugehen, dass der minimale Anteil von **1**, der kurzzeitig vom koordinierenden Ester-Substrat dissoziiert, nur unter sehr hohem H₂-Druck in der Lage ist ein Ammonium-Hydridoborat für eine katalytische Umsetzung bereitzustellen.

Mit einer etwas weniger Lewis-aciden Säure **23** wurde die Reduktion eines Inones und eines Enones beobachtet (Abbildung 12, **B**), allerdings auch nur unter erhöhtem Druck (10 bar H₂).^[35] Man vermutete, dass eine Absenkung der Lewis-Acidität (der Säure) zu FLPs führt, die eher in der Lage sind elektronenarme Doppelbindungen zu hydrieren. Es wurde ein Mechanismus mit initialem 1,4-Hydridangriff am Michael-System postuliert, aber nicht nachgewiesen.^[35]

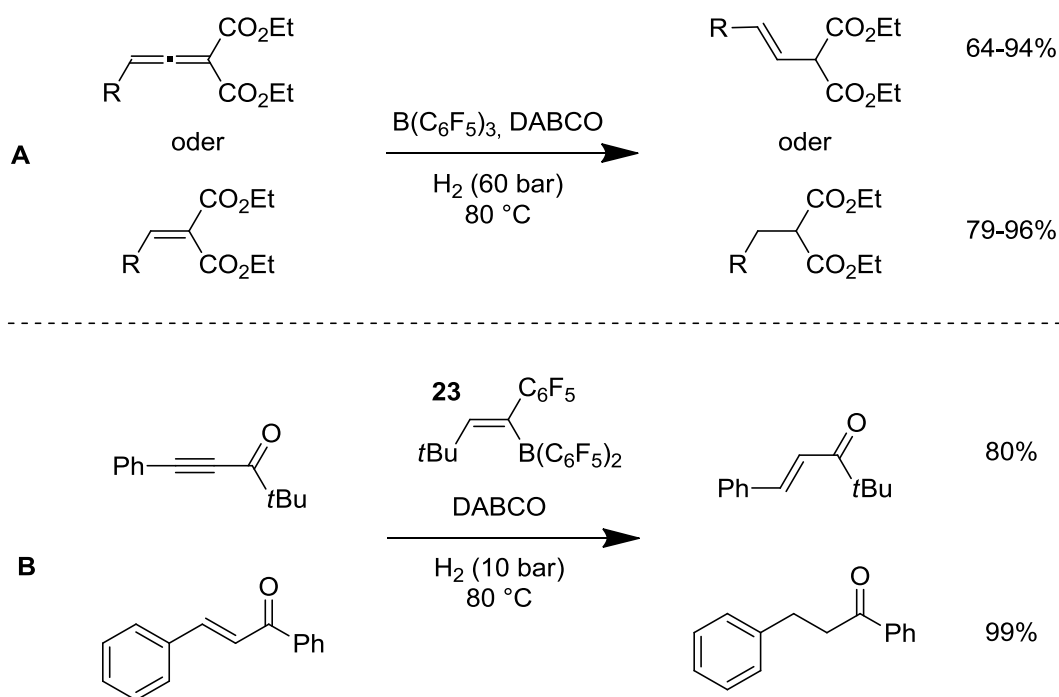


Abbildung 12: FLP katalysierte Reduktion von elektronenarmen Doppelbindungen.

Auch die enantioselektive FLP-katalysierte Hydrierungen von Ketiminen wurde bereits untersucht. Prinzipiell wäre dazu 1) eine chirale Lewis-Säure, 2) eine chirale Lewis-Base oder 3) ein chirales intramolekulares FLP denkbar, wobei davon auszugehen ist, das besonders mit 1) und 3) gute Selektivität erreicht werden kann, da hier die chirale Komponente direkt auf die stereodiskriminierende Hydridübertragung Einfluss nimmt (vgl. Abbildung 8 **15** → **16**).

KLANKERMEYER *et al.* stellten zeitgleich mit der asymmetrischen Hydrierung von Aldiminen (mit **1**) die stereoselektive Hydrierung eines Ketimins mit einem chiralen Terpen-Boran vor, wenn auch nur mit niedrigem Enantiomerenüberschuss (13%).^[28b] Durch Derivatisierung der chiralen Lewis-Säure waren sie in der Lage bemerkenswerte Enantiomerenüberschüsse von 83% zu erreichen (Abbildung 13).^[36]

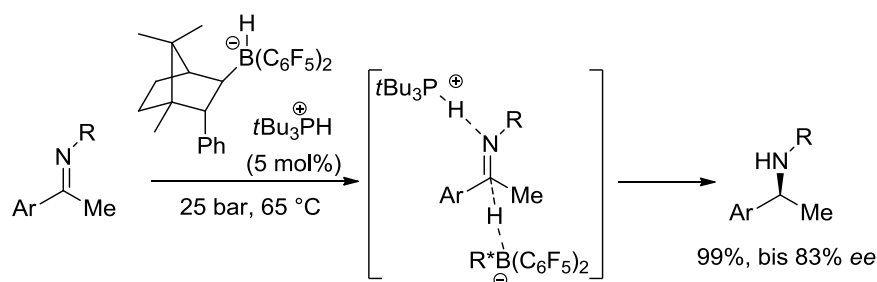


Abbildung 13: Asymmetrische FLP katalysierte Hydrierung von Ketiminen.

Strukturell darauf aufbauende intramolekulare chirale FLPs wurden anschließend synthetisiert und untersucht, allerdings konnte dadurch keine weitere Steigerung der Enantioselektivität erreicht werden.^[37]

Eine sehr gut untersuchte Methode zur metallfreien, enantioselectiven Reduktion von Iminen stellt die chirale Brønsted-Säure katalysierte Reduktion mit Hantzsch-Estern dar.^[38] Da eine chirale FLP-Base nach der H₂-Aktivierung eine chirale Brønsted-Säure erzeugt, wäre dem analog auch eine Stereoinduktion möglich. Allerdings waren erste Versuche wenig erfolgreich; maximal 25% *ee* wurden unter Verwendung von *diop* (O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphano)butan) als chirale Base erreicht.^[31b] Durch Absenkung der Basizität zur Erzeugung besserer Wasserstoffbrückendonoren könnte aber eine höhere Einflussnahme auf die Stereoselektivität der Reduktion möglich werden. Es ist zu vermuten, dass die entscheidenden Faktoren zum Erreichen perfekter Stereoselektivität von sehr geringen Energieunterschieden abhängen,^[39] und es weitaus mehr bedarf als der einfachen Synthese *eines* chiralen Borans.^[40]

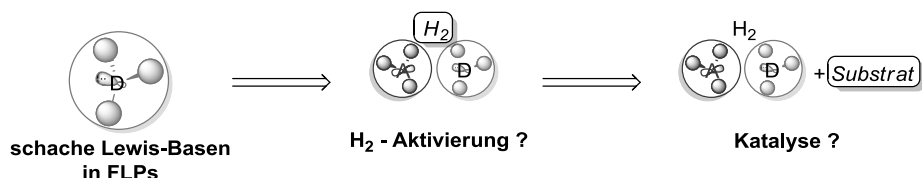
Obwohl die Forschung auf dem Gebiet der FLPs erst vor sechs Jahren begonnen hat, sind schon beachtliche Fortschritte hinsichtlich Reaktivität und katalytischer Einsatzbreite von FLPs gemacht worden. Dennoch steckt die Entwicklung erst in den Kinderschuhen und ein tieferes Verständnis und weitere Modifikationen der Katalysatoren sind notwendig, um FLPs einen festen Platz als „Tool“ in der Werkzeugkiste eines synthetischen Chemikers zu verschaffen.

3 Forschungsfrage und Zielsetzung der Arbeit

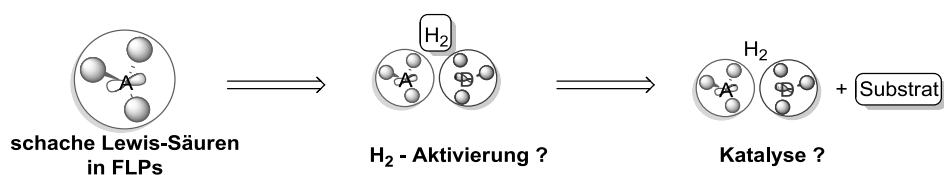
Wie im einleitenden Kapitel gezeigt wurde, birgt das Konzept der Frustrierten Lewis-Paare großes Potential zur Aktivierung und Bereitstellung von H_2 in katalytischen Reaktionen. Trotz der umfangreichen Vorarbeiten fehlt ein klares Verständnis über die Einflüsse von Lewis-Base und Lewis-Säure auf die Reaktivität von FLPs. Bedingt durch die geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und der geringen Reaktivität der Onium-Hydridoborate gegenüber schwach aktivierten C=C Doppelbindungen zeigt sich eine deutlich eingeschränkte Substratbreite in FLP-katalysierten Hydrierungen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten folgende Fragestellungen untersucht werden:

Welchen Einfluss haben Basizität, Acidität und der gegenseitige Abstand der Lewis-Reaktionszentren in Frustrierten Lewis-Paaren auf das Aktivierungsverhalten von Wasserstoff? Welche neue Reaktivität lässt sich auf Grundlage dieser Erkenntnisse ermöglichen und rationalisieren?

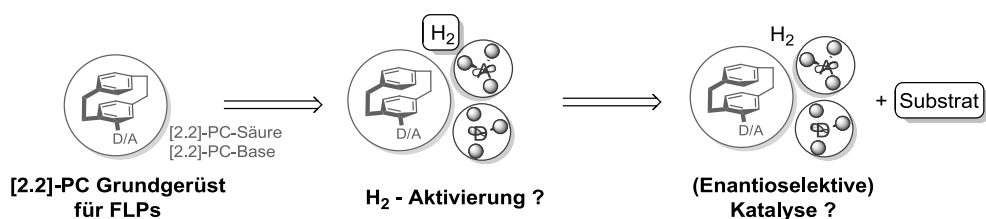
Um diese Fragen zu klären wurde zunächst die Eignung von schwachen Lewis-Basen in der H_2 -Aktivierung und der katalytischen Hydrierungen untersucht:



Anschließend wurde die Verwendung einer schwachen Lewis-Säure in der H_2 -Aktivierung und der katalytischen Hydrierung erkundet:



Um den Einfluss des Abstandes der Reaktionszentren zu untersuchen, wurden FLPs auf Basis des [2.2]-Paracyclophans (PC) entworfen. Das Potential dieser [2.2]-PC-FLPs sollte ebenfalls in der H_2 -Aktivierung und in der katalytischen Hydrierung erprobt werden:



4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Modulation der Lewis-Base in FLPs: Hydrierung von unpolaren Olefinen

Bisher sind keine systematischen Studien über den elektronischen Einfluss der Lewis-Base auf die H₂-Aktivierung mit FLPs bekannt. Demnach ist auch noch nicht gegeben, nach welchem (experimentell zugänglichen) Parameter man die Lewis-Basen überhaupt sortieren muss. Um den Einfluss der Lewis-Base auf die Reaktivität von FLPs zu untersuchen, war folglich zunächst die Wahl sinnvoller Methoden zur Parametrisierung notwendig (Abschnitt 4.1.1). Diese Methoden wurden zur Einteilung von schwachen Lewis-Basen verwendet (Abschnitt 4.1.2) und die ermittelten Werte mit dem Verhalten in der FLP H₂-Spaltung korreliert (Abschnitt 4.1.3). Die schwachen Lewis-Basen wurden in katalytischen Hydrierungen eingesetzt (Abschnitt 4.1.4), die Reaktionskinetiken ermittelt und diese anhand der zuvor besprochenen Parameter interpretiert (Abschnitten 4.1.5).

4.1.1 Methoden zur Parametrisierung von Lewis-Basen in FLPs

Die Bestimmung der elektronischen Parameter einer Base unabhängig von ihren sterischen Eigenschaften ist schwierig, da beide oft direkt miteinander in Beziehung stehen. So steigt bei tertiären Phosphanen PR₃ mit großen Resten der Valenzwinkel zwischen den Substituenten, gleichzeitig sinkt dadurch der s-Charakter des freien Elektronenpaares und die Basizität des Phosphans nimmt zu. Diese Abhängigkeit muss bei der Einteilung von FLP-Basen berücksichtigt werden, da es sich hier definitionsgemäß um sterisch besonders anspruchsvolle Vertreter handelt. Bei der Wahl der Parametrisierung ist folglich auf einen geringen Einfluss sterischer Effekte zu achten.

Einteilung nach den pK_S-Werten

Es wurde bisher angenommen, dass eine gewisse Mindestbasizität notwendig ist, um in Kombination mit einer entsprechenden Lewis-Säure (meist B(C₆F₅)₃ **1**) die heterolytische H₂-Spaltung zu ermöglichen (siehe Abschnitt 2.2.1). Die bisher verwendeten Lewis-Basen (in intermolekularen FLPs) sind in Tabelle 1 zusammen mit ihrem pK_S-Wert aufgelistet. Da es sich bei der H₂-Aktivierung letztendlich um eine Base-Proton Wechselwirkung handelt, liegt es nahe, einen generellen Reaktivitätstrend anhand der Säure-Konstante zu formulieren.

Base	pK _s (H ⁺ -Base)
NHCs	>25 (DMSO) ^[41]
<i>t</i> Bu ₃ P	11.4 (CH ₃ NO ₂) ^[42]
Mes ₃ P	7.2 (DCE) ^[43]
<i>o</i> -Tol ₃ P	3.08 (CH ₃ NO ₂) ^[42]
TMP	11.07 (H ₂ O) ^[44]
DABCO	8.82 (DMSO) ^[45]
2,6-Lutidin	6.60 (H ₂ O) ^[44]

Tabelle 1: pK_s-Werte ausgewählter FLP-Basen.

Von STREULI *et al.* und ALLMAN *et al.* wurden die pK_s-Werte einer Reihe von Phosphanen und Aminen (bzw. deren korrespondierenden Säuren^{*}) mittels Titration in CH₃NO₂ gegen HClO₄ und potentiometrischer Bestimmung des Halbneutralisationspunkts ermittelt.^[42, 46] Die Bestimmung ergab Werte mit sehr geringem Fehler, allerdings wurde sie nur für Basen bis zu einem minimalen pK_s-Wert von ≈ 0 durchgeführt. Die Messung geringerer Basenstärken (stärkerer Säuren) mit dieser Methode erwies sich als stark fehlerbehaftet. Dennoch konnten die entscheidenden Einflussgrößen der Substituenten am Donoratom auf den pK_s-Wert ermittelt und erklärt werden. Arylreste bewirken durch Konjugation des freien Elektronenpaars eine deutlich Zunahme der Säurestärke, wohingegen Alkylgruppen (+I-Effekt) zu einer Abnahme führen. Eine weiterentwickelte Methode wurde von LEITO *et al.* vorgestellt und beruht auf der UV/VIS-spektroskopischen Titration zweier Basen nebeneinander und der Bestimmung der relativen pK_s-Werte zueinander. Sind die UV-Spektren der neutralen und der geladenen Form der Komponenten bekannt, kann das Verhältnis protonierte Form/deprotonierte Form bestimmt werden, welches dann über folgende Formel in die Differenz der pK_s-Werte (ΔpK_s) umgerechnet wird:

$$\Delta pK_s = pK_s(B_2) - pK_s(B_1) = \log \frac{[B_1^z] \cdot [HB_2^{z+1}]}{[HB_1^{z+1}] \cdot [B_2^z]}$$

Wenn eine Base gegen eine Referenzbase mit bekannter Säurekonstante titriert wird, kann der absolute pK_s-Wert der unbekannt Base ermittelt werden.^[47] Diese Methode wurde zur exakten Bestimmung der pK_s-Werte von organischen Basen über eine sehr große pK_s-Spanne verwendet (von sehr starken Basen (schwachen Säuren) bis hin zu sehr schwachen Basen (Supersäuren)).^[48] Dabei wurden auch die pK_s-Werte von Aminen und Phosphanen

* In allen folgenden Diskussionen bezieht sich die Angabe eines pK_s-wertes auf die Säurestärke der korrespondierenden Protonen-Säure der jeweiligen Lewis-Base.

ermittelt.^[49] Da die heterolytische Spaltung von H₂ durch FLPs in der Erzeugung von Brønsted-Säuren resultiert, ist zu erwarten, dass eine Korrelation der Spaltungseigenschaften mit dem pK_S-Wert einen sinnvollen Zusammenhang darstellt. Außerdem stellt das Proton als kleinstmöglicher Bindungspartner keine Ansprüche an die Sterik der Base.

Einteilung nach Tolman-Parametern ν

Da es sich bei den in FLPs verwendeten Basen überwiegend um Phosphane handelt, ist die Parametrisierung anhand dem elektronischen Tolman-Parameter ν zu erwägen.^[50] Dieser empirische Wert basiert auf der CO-Schwingungsfrequenz der A₁-Mode eines Ni(CO)₃PR₃ Komplexes und wird besonders in der Diskussion der Donorfähigkeit von Phosphanliganden in Metallkomplexen verwendet.^[51] In einer weiterführenden Studie etablierte GIERING *et al.* das QALE (quantitative analysis of ligand effects) Konzept, welches die Eigenschaften von Phosphanen in vier Parameter aufteilt, die speziell für die Erklärung der Effekte in Metallkomplexen zugeschnitten sind.^[52] Da es sich in der FLP-artigen H₂-Aktivierung aber ausschließlich um die Wechselwirkung der Base mit einem Proton handelt, können Faktoren wie die π -Acidität der Phosphane wohl vernachlässigt werden, und eine einfache Betrachtung der σ -Donorstärke ist ausreichend.

Einteilung nach den $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstanten

ALLEN *et al.* zeigten, dass die $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstante von Phosphanseleniden als Maß für die Basizität der jeweiligen Phosphane dienen kann.^[53] Die Kopplung wird vorwiegend durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen dem Kernmoment und dem Elektronenspin der s-Orbitale vermittelt. Daher bewirkt ein größerer s-Charakter des freien Elektronenpaars eine größere Kopplung.^[54] Elektronenziehende Reste am Phosphan resultieren in einer Zunahme des s-Charakters des freien Elektronenpaars, elektronenschiebende Reste in einer Abnahme.^[55] Die Phosphanselenide von elektronenarmen Phosphanen zeigen demnach höhere Kopplungskonstanten als die von elektronenreichen Phosphanen. Für Phosphane mit extrem sperrigen Resten wie z.B. in *t*Bu₃P (**5**) ergibt sich allerdings auch eine deutliche geometrische Abhängigkeit, eine Tatsache die wiederum durch den schon erwähnten Zusammenhang zwischen Hybridisierung und Kegelwinkel erklärt werden kann.^[56] Für die Korrelation zwischen Brønsted-Basizität und der $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstante wurde eine linearere Abhängigkeit gefunden, aber nur dann wenn keine intramolekularen

Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können und keine zu großen sterischen Ansprüche der Substituenten vorliegen.

Einteilung nach Nukleophiliewerten und anderen „direkten“ Methoden

Um eine Grundlage für die Reaktivitätseinteilung von Phosphanen^[57] und Aminen^[58] als nukleophile Organokatalysatoren zu schaffen, ermittelten MAYR *et al.* die Nukleophilieparameter anhand kinetischer Untersuchungen der Reaktionen gegenüber Referenzelektrophilen.^[59] Es wurde dabei festgestellt, dass die Nukleophilie der Phosphane linear mit den pK_S -Werten korreliert, wohingegen für Amine keine direkte Abhängigkeit besteht. Insgesamt ist die Bestimmung der Nukleophilieparameter aber einer sehr starken Abhängigkeit sterischer Effekte unterworfen, da es sich bei den Referenzelektrophilen um große Benzhydrylkationen handelt. Da das Konzept der Frustrierten Lewis-Paare erst durch sterische Überfrachtung der Lewis-Basen ermöglicht wird, erscheint eine Einteilung nach der Mayr'schen Skala folglich als weniger geeignet.

Abschließend sind noch das Ionisationspotential und die Gasphasenacidität von Phosphanen^[42, 60] als mögliche Parametrisierungen zu nennen, die allerdings aufgrund der ungleichen Reaktionsmedien (Gasphase vs. kondensierte Phase) sowie sehr aufwändiger experimenteller Anforderungen zur einfachen Einteilung von FLP-Basen vernachlässigt werden müssen.

Zusammenfassend ergibt sich, dass für eine sinnvolle Parametrisierung von Lewis-Basen für die Korrelation mit dem Verhalten in der H_2 -Aktivierung durch FLPs im besonderen Maße die pK_S -Wertbestimmung und im geringeren Maße die Ermittlung des Tolman-Parameters ν sowie die Bestimmung der ^{31}P , ^{77}Se -Kopplungskonstanten geeignet erscheinen (Abbildung 14).

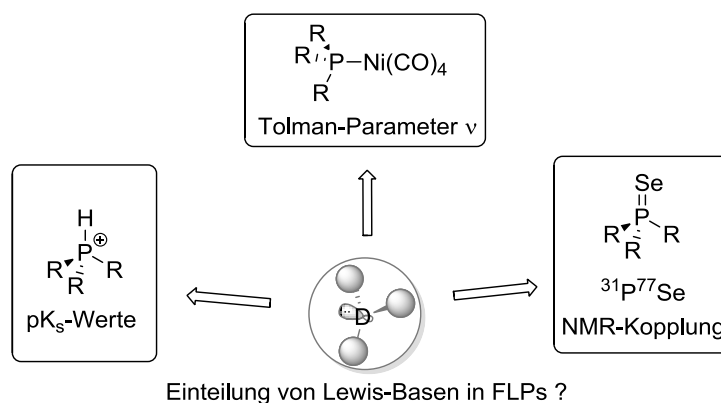


Abbildung 14: Mögliche Parametrisierung von Lewis-Basen für die Korrelation mit ihrer FLP-Reaktivität.

4.1.2 Parametrisierung von schwachen Lewis-Basen für FLPs

Für die Untersuchungen des Einflusses der Lewis-Base auf die FLP-Reaktivität sollten gezielt Basen verwendet werden, die schwächer als die bisher verwendeten sind (vgl. Tabelle 1). Aus den pK_S -Wert Bestimmungen von STREULI und den Einteilungen von TOLMAN war zu erwarten, dass arylsubstituierte Phosphane der hierfür gewünschten Basenstärke entsprechen würden. Um den sterischen Anspruch der Basen für FLPs zu gewährleisten, und Kompatibilität mit $B(C_6F_5)_3$ zu erhalten, wurde eine *ortho*-Fluor-Substitution an den Aromaten von Triarylphosphanen als Strukturmotiv gewählt. Eine graduelle Abstimmung der Basenstärke sollte durch eine definierte Anzahl von Fluoratomen erreicht werden. Außerdem wurde durch diese Strategie gewährleistet, dass sich die Strukturen der Basen untereinander nicht wesentlich unterscheiden (Abbildung 15).

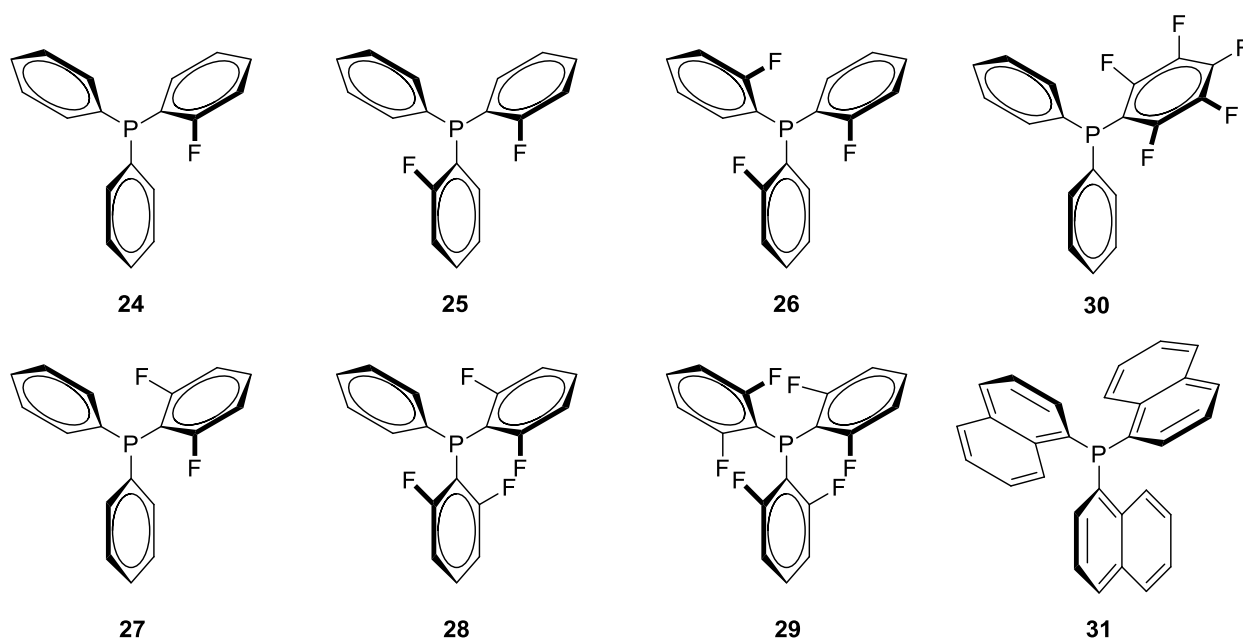
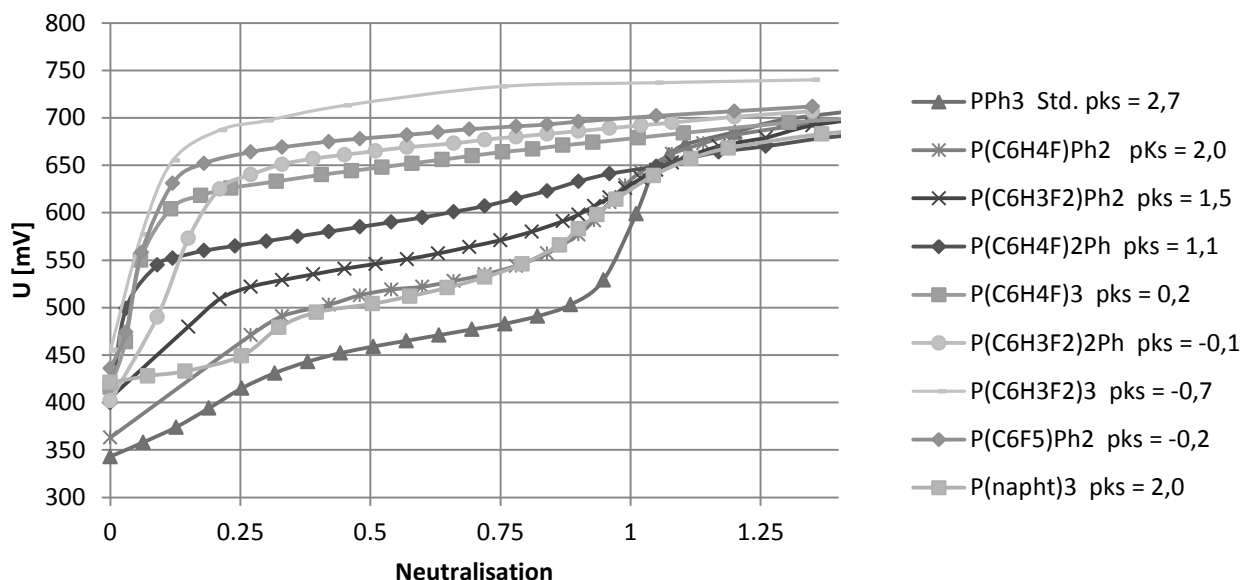


Abbildung 15: *ortho*-Fluor-substituierte Triarylphosphane und Trinaphthylphosphan.

Die Synthesen der Basen **24-29** waren literaturbekannt und wurden nur leicht modifiziert (siehe Experimenteller Teil).^[61] Die Synthese erfolgte durch Lithiierung der fluorierten Arylbromide mit $nBuLi$ und anschließender Umsetzung mit den entsprechenden Chloro(phenyl)phosphanen PPh_2Cl , $PPhCl_2$ und PCl_3 . Das Phosphan $P(C_6F_5)Ph_2$ (**30**) ist kommerziell erhältlich. Als etwas basischeres Phosphan sollte zudem das kommerziell erhältliche Tri(naphth-1-yl)phosphan (**31**) in diesem Zusammenhang untersucht werden.

Es erfolgte die Einteilung der Basen nach ihrer Basenstärke gemäß den zuvor diskutierten Methoden (pK_S -Wert, ^{31}P / ^{77}Se -Kopplung, Tolman CO-Schwingung). Die Bestimmung der pK_S -Werte wurde als erstes anhand der Methode von ALLMAN durchgeführt.^[42] Dazu wurden die Basen in Nitromethan gelöst, mit einer 0.05 M Lösung von HClO_4 in Nitromethan titriert und das elektrische Potential mittels Kalomel-Elektrode aufgezeichnet. Die Potentialwerte wurden gegen die prozentuale Neutralisation aufgetragen, und der Halbneutralisationspunkt (HNP) durch graphische Analyse ermittelt. Triphenylphosphan wurde als Referenzbase verwendet und, wie bei ALLMAN genauer erläutert, anhand der Differenz $\text{HNP}(\text{Base})$ zu $\text{HNP}(\text{PPh}_3)$ der pK_S -Wert gemäß folgender Gleichung berechnet:

$$pK_S = 10.12 - 0.0129(\Delta\text{HNP})$$



Base	pK_S (in CH_3NO_2)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{Ph}_2$ (24)	1.97
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{Ph}$ (25)	1.05
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ (26)	0.24
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)\text{Ph}_2$ (27)	1.54
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Ph}$ (28)	-0.06
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_3$ (29)	-0.70
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2$ (30)	-0.17
$\text{P}(\text{napht})_3$ (31)	2.04

Tabelle 2: pK_S -Wert-Bestimmung der schwachen Basen nach ALLMAN.

Es ist ein deutlicher Trend hinzu geringerer Basizität/höherer Acidität mit zunehmender Anzahl der Fluorsubstituenten zu erkennen. Wie allerdings aus der Auftragung der Titrationskurven deutlich wird, und auch schon von STREULI und ALLMAN für diese Methode bemerkt wurde, ist keine verlässliche Bestimmung des pK_S -Werts für sehr schwache Basen möglich. Es ist kein tatsächlicher Äquivalenzpunkt für die vier schwächsten Basen **26**, **28-30** mehr zu erkennen, weshalb die Lage des HNP nur abgeschätzt werden konnte.

Um diese Problematik zu beseitigen wurde die Methode von LEITO verwendet, die auch für die pK_S -Wert-Bestimmung von Supersäuren geeignet ist. Dazu wurden die Phosphane in Acetonitril bzw. 1,2-Dichlorethan (DCE) gegen sehr starke Säuren (z.B. TFA) UV-spektroskopisch titriert und durch Referenzierung gegen bekannte Basen die absoluten pK_S -Werte ermittelt (Tabelle 3). Die Durchführung erfolgte in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Leito an der Universität von Tartu, Estland.

Base	pK_S (in CH_3CN)
$P(C_6H_4F)Ph_2$ (24)	6.11
$P(C_6H_4F)_2Ph$ (25)	4.55
$P(C_6H_4F)_3$ (26)	3.03
$P(C_6H_3F_2)Ph_2$ (27)	5.16
$P(C_6H_3F_2)_2Ph$ (28)	2.52
$P(C_6H_3F_2)_3$ (29)	0.70
$P(C_6F_5)Ph_2$ (30)	2.56
$P(napht)_3$ (31)	6.80

Tabelle 3: pK_S -Wert-Bestimmung der schwachen Basen nach LEITO.

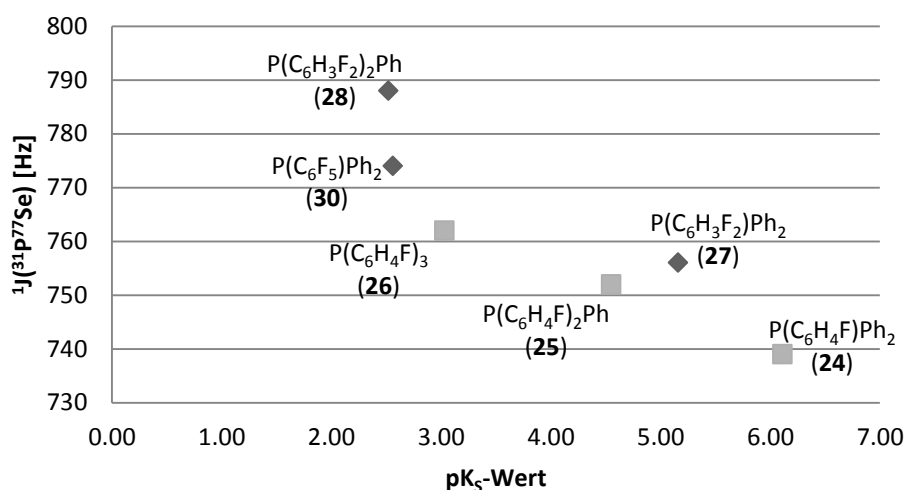
Die ermittelten Werte folgten erwartungsgemäß dem gleichen Trend, sind aber durch die Genauigkeit der Methode deutlich verlässlicher. Für alle weiteren Diskussionen wurden demnach die LEITO pK_S -Werte aus Tabelle 3 berücksichtigt.

Für die nächste Einteilungsmethode wurden die Selenide der Phosphane dargestellt, und die ^{31}P , ^{77}Se -Kopplungskonstanten per ^{31}P -NMR Spektroskopie ermittelt. Die Synthese erfolgte durch Erwärmen der Basen in Anwesenheit von elementarem Selen in $CDCl_3$ und anschließender Filtration. Dabei wurde beobachtet, dass das am schwächsten basische Phosphane **29**, sowie das sterisch sehr anspruchsvolle $P(napht)_3$ **31** nicht zur Reaktion mit Selen in der Lage waren. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Base	$\delta^{31}\text{P-NMR}$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P NMR der Selenide}$ (ppm)	$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ (Hz)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{Ph}_2$ (24)	-18.1	0.03	739
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{Ph}$ (25)	-30.4	23.0	752
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ (26)	-40.8	13.6	762
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)\text{Ph}_2$ (27)	-27.3	19.7	756
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Ph}$ (28)	-50.2	-1.7	788
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_3$ (29)	-77.7	n.a.	n.a.
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2$ (30)	-24.6	21.2	774
$\text{P}(\text{napht})_3$ (31)	-30.4	n.a.	n.a.

Tabelle 4: NMR-Spektroskopische Daten der Phosphane **24-31** und der entsprechenden Selenide.

Die Selenide der Phosphane zeigen einen klaren Trend zu größeren $^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}$ -Kopplungskonstanten mit steigender Zahl an Fluor-Substituenten, was den zunehmenden s-Charakter des freien Elektronenpaars und die damit verbundene geringere Donorfähigkeit widerspiegelt. Eine Korrelation der Kopplungskonstanten mit den pK_S -Werten zeigt zwar einen gemeinsamen Trend, aber keine stetig-lineare Abhängigkeit (Abbildung 16).

Abbildung 16: Auftragung des pK_S -Werts gegen die $^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}$ -Kopplungskonstante.

Diese Abweichungen weisen darauf hin, dass die Parametrisierung anhand der Kopplungskonstante möglicherweise stark durch sterische Faktoren bedingt ist. Ein Vergleich mit dem Verhalten in der FLP H_2 -Aktivierung soll zu einem späteren Zeitpunkt dennoch durchgeführt werden.

Als letztes wurde die Parametrisierung der Donorfähigkeit anhand der Tolman-Parameter in Erwägung gezogen. Allerdings waren bereits Werte für einige Komplexe der hier besprochenen Phosphane (**27-29**) in der Literatur vorhanden,^[61c] und es stellte sich heraus, dass die Änderungen der CO-Schwingungsfrequenz innerhalb dieser Reihe minimal sind und im Rahmen der Fehlergrenze liegen (Tabelle 5). Die geringe Varianz der Werte disqualifizierte den Tolman-Parameter für einen sinnvollen Vergleich mit der FLP-Reaktivität der schwachen Lewis-Basen.

Base	$\tilde{\nu}(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	
	M = Rh	M = Ir
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)\text{Ph}_2$ (27)	1976	1953
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Ph}$ (28)	1961	1952
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_3$ (29)	1965	1952

Tabelle 5: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ für *trans*-[MCl(CO)(PR₃)₂] Komplexe (Auflösung $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$).^[61c]

Folglich ergaben sich aus den Untersuchungen zwei Datenreihen zum Vergleich mit dem Verhalten in der H₂-Aktivierung: die pK_S-Werte nach LEITO und die ³¹P,⁷⁷Se-Kopplungskonstanten.

4.1.3 Aktivierung von Wasserstoff bei tiefer Temperatur

Die in der Literatur normalerweise beschriebene Untersuchung der FLP vermittelten H₂-Aktivierung verläuft wie folgt:

- 1) Mischung der beiden FLP-Komponenten im deuterierten Lösungsmittel, um das Ausbleiben der Adduktbildung sicherzustellen (Frustration);
- 2) Begasung der Lösung mit H₂, Isolation und NMR spektroskopische Untersuchung der Onium-Hydridoborate bei Raumtemperatur.

Die ¹H-, ¹¹B-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren äquimolarer Mengen der Phosphane **25-31** mit B(C₆F₅)₃ (**1**) in CD₂Cl₂ zeigten keine deutlichen Veränderung gegenüber den NMR-Spektren der Einzelkomponenten, d.h. Frustration war gegeben. Ausschließlich das Phosphan **24** bildete ein Addukt mit **1**, was sich in den NMR-Spektren und in der Bildung eines unlöslichen Niederschlages ausdrückte. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der van-der-Waals Radius von Fluor (1.35 Å) sich zwar von Wasserstoff (1.1 Å) unterscheidet, Studien aber zeigten, dass der sterische Anspruch von Fluor und Wasserstoff in organischen Verbindungen sehr ähnlich ist.^[62] Triphenylphosphan bildet im Gegensatz zu den hier

verwendeten Basen **25-30** mit **1** ein stabiles Addukt. Es ist daher davon auszugehen, dass man neben der *sterisch bedingten Frustration* gleichzeitig auch eine *elektronisch bedingte Frustration* berücksichtigen muss. Erst durch die Kombination eines gewissen sterischen Anspruchs mit einer verminderten Basizität wird die Adduktbildung mit **1** ungünstig. In anderen Worten: Durch die geringere Basizität der Base wird ein geringerer sterischer Anspruch zum Vorhandensein von Frustration benötigt.

Alle Lösungen wurden anschließend einer Wasserstoffatmosphäre (4 bar) ausgesetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Das basischste Phosphan **31** aktivierte bei Raumtemperatur in quantitativem Umsatz H₂ und konnte als reines Phosponium-Hydridoborat Salz isoliert werden. Durch Erhitzen einer Lösung dieses Salzes auf 65 °C wurde vollständige Rückreaktion zum FLP beobachtet. Für das Phosphan **27** zeigte sich selbst nach drei Tagen bei Raumtemperatur nur ca. 20% Bildung des Phosponium-Hydridoborats. Neben den charakteristischen NMR-Signalen für das Phosponium-Hydridoborat im ¹⁹F, ³¹P und ¹¹B-NMR Spektrum war noch freies Boran und Phosphan sichtbar. Die NMR-Spektren der Mischungen mit den noch schwächeren Basen **25-30** mit **1** unter 4 bar H₂ blieben bei Raumtemperatur völlig unverändert. Erst durch Absenkung der Temperatur (variable Temperatur (VT) NMR) auf 0 °C bis –80 °C konnte die heterolytische Spaltung von H₂ beobachtet werden (Abbildung 17).

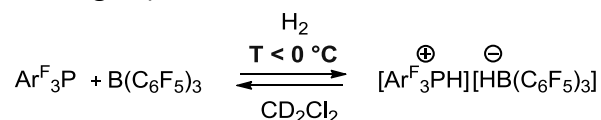
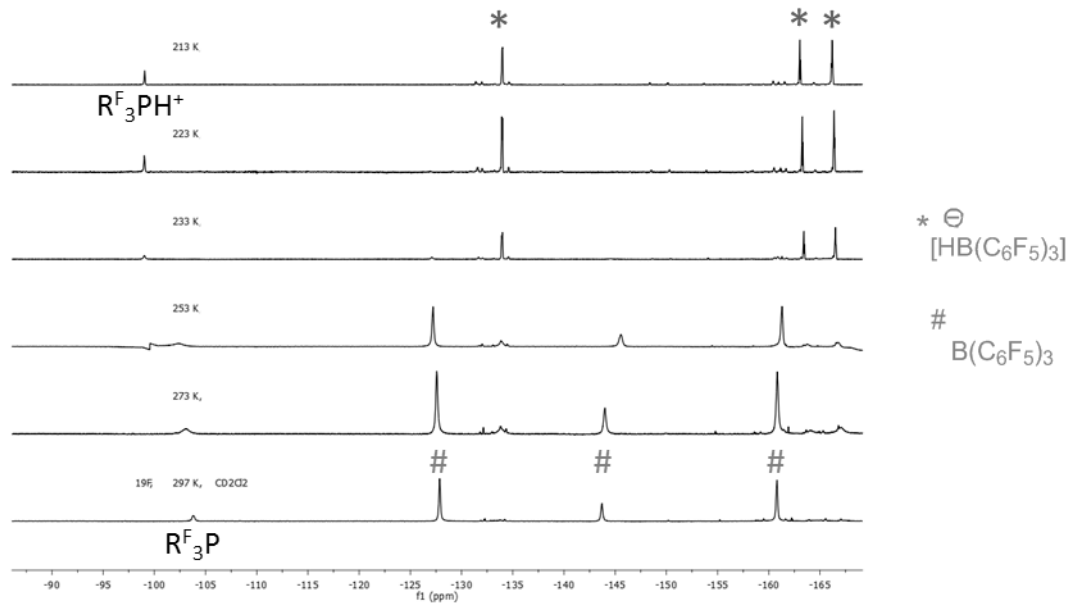
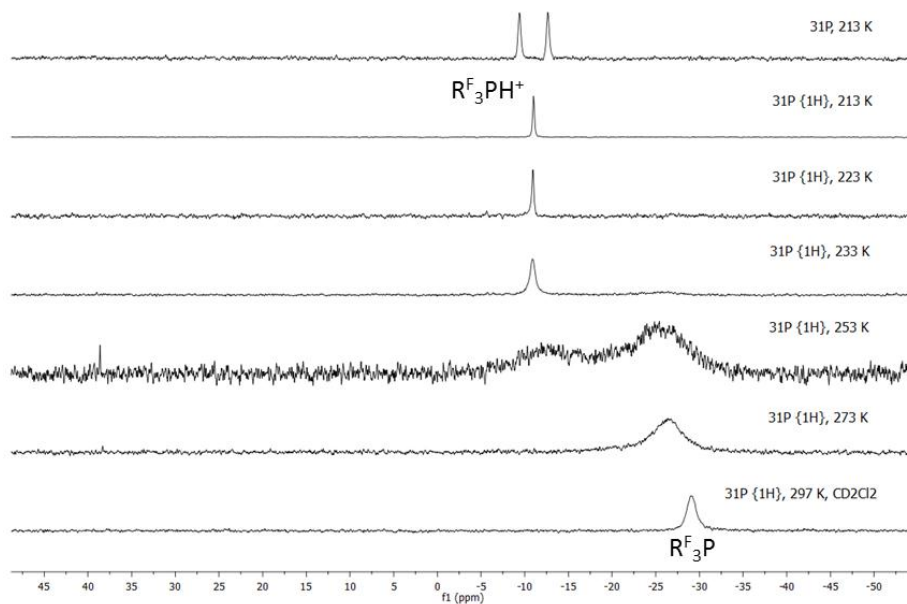


Abbildung 17: FLP-Aktivierung von H₂ bei niedriger Temperatur für schwache Basen **25-30**.

Interessanterweise zeigte jedes der FLPs ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur (siehe auch: Tabelle 6). Für **25** und **27** wurde durch Absenkung der Temperatur bis auf –80 °C eine quantitative Umsetzung zum Phosponium-Hydridoborat beobachtet, für **26** nur zu 50%, für **28/30** zu 20% und für **29** wurde bis –95 °C überhaupt keine H₂-Aktivierung festgestellt. Das temperaturabhängige Verhalten ist anhand eines repräsentativen Beispiels für Phosphan **25** mittels ¹⁹F-NMR-Spektren in Abbildung 18 und mittels ³¹P-NMR-Spektren in Abbildung 19 dargestellt.

Abbildung 18: ^{19}F -NMR Spektren von FLP 25/1 + H_2 bei variabler Temperatur (VT NMR).Abbildung 19: ^{31}P -NMR Spektren von FLP 25/1 + H_2 bei variabler Temperatur (VT NMR).

Diese Reaktionen sind metallfreie H_2 -Aktivierungen bei den tiefsten bisher berichteten Temperaturen und sie belegen eindeutig die dafür niedrige DFT-berechnete Energiebarriere (siehe quantenchemische Betrachtung in Abschnitt 2.2.1.4). Alle hier untersuchten FLP-Systeme erwiesen sich als vollständig reversibel in der H_2 -Spaltung. Bei Erhöhung/Rückkehr zu Raumtemperatur wurde wieder das FLP bestehend aus neutralem Phosphan und Boran erhalten.

Als ein konsistentes Kriterium, welches den besseren Vergleich der FLPs untereinander ermöglicht und das für alle FLPs (außer **29**) beobachtet werden konnte, wurde die höchste Temperatur gewählt, bei der das $\text{H-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Anion im ^{11}B -NMR Spektrum erstmals detektiert wurde (Tabelle 6, T_{Spalt}).

Base	$T_{\text{Spalt}} [^\circ \text{C}]$
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{Ph}$ (25)	0
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ (26)	-40
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)\text{Ph}_2$ (27)	20
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Ph}$ (28)	-60
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_3$ (29)	--
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2$ (30)	-60
$\text{P}(\text{napht})_3$ (31)	60

Tabelle 6: Temperatur (T_{Spalt}) bei der die Entstehung des $\text{H-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Anions im ^{11}B -NMR Spektrum detektiert wurde.

Diese Temperatur T_{Spalt} wurde nun mit den in Abschnitt 4.1.2. ermittelten Parametern korreliert. Eine Auftragung von T_{Spalt} gegen den pK_S -Wert zeigt den unmittelbaren Zusammenhang zwischen Brønsted-Acidität des erzeugten Phosphonium-Kations und dem Verhalten der Lewis-Base in der Aktivierung von H_2 (Abbildung 20).

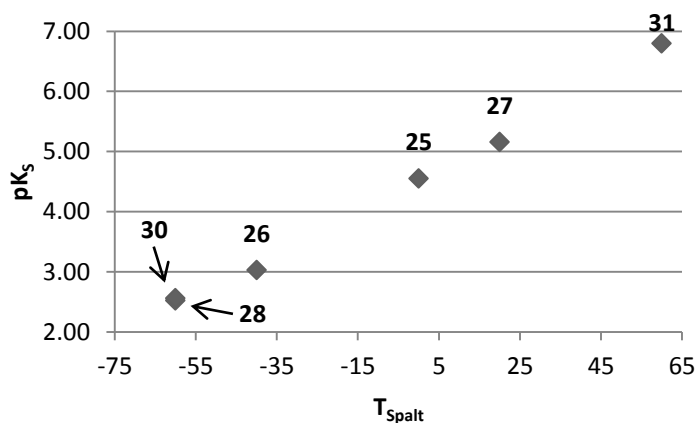


Abbildung 20: Auftragung von T_{Spalt} für die reversible H_2 -Aktivierung gegen den pK_S -Wert (der korrespondierenden Säure).

Je saurer die erzeugte Brønsted-Säure, desto niedriger ist die Temperatur der detektierbaren H_2 -Aktivierung.

Für einen weiteren Vergleich wurde außerdem die ^{31}P , ^{77}Se -Kopplungskonstanten gegen T_{Spalt} aufgetragen (Abbildung 21).

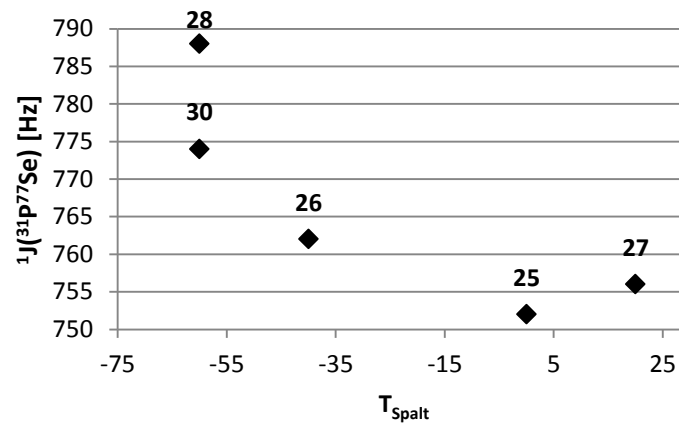


Abbildung 21: Auftragung von T_{Spalt} für die reversible H_2 -Aktivierung gegen die $^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}$ -Kopplungskonstante.

Man findet dabei zwar einen groben Trend aber keine stetige Abhängigkeit. Offensichtlich ist der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert der Basen für einen Vergleich des Verhaltens in der H_2 -Aktivierung besser geeignet als die $^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}$ -Kopplungskonstante.

Fazit

Erstmals wurde die heterolytische H_2 -Spaltung durch FLPs bei niedriger Temperatur untersucht und nachgewiesen. Die durchgeführten Korrelationen erlauben die qualitative Schlussfolgerung, dass die Reversibilität der FLP-artigen Wasserstoffspaltung eine Funktion des $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wertes des erzeugten Phosphoniumkations darstellt. Dieser Zusammenhang wurde erstmalig hergestellt, und ermöglicht die Vorhersage zukünftiger reversibler FLP-Systeme für die H_2 -Aktivierung.

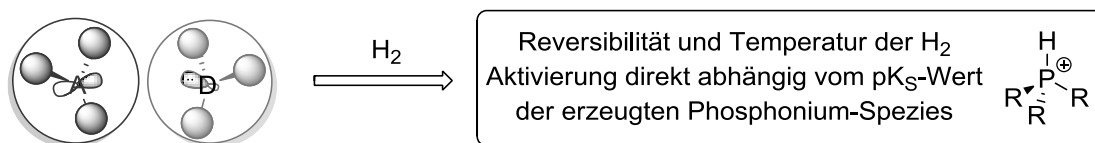
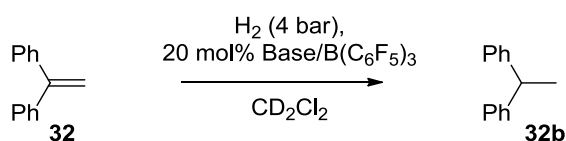


Abbildung 22: Einfluss der Lewis-Base in FLPs auf die Aktivierung von Wasserstoff.

Innerhalb dieser Studien wurde somit systematisch der Einfluss der Lewis-Base auf das Verhalten der entsprechenden FLPs in der H_2 -Aktivierung untersucht. Dadurch konnten richtungsweisende Schlussfolgerungen für ein tieferes Verständnis gezogen werden. Es stellte sich nun die Frage, welche katalytische Aktivität man von diesen neuen, hochreversiblen FLP-Systemen erwarten kann und inwiefern sie vom $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert der Basen abhängt.

4.1.4 Metallfreie Hydrierung von unpolaren Olefinen

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, entstehen durch die Verwendung von schwachen Lewis-Basen in der H₂-Aktivierung durch FLPs sehr starke Brønsted-Säuren (nachweisbar erst bei tiefer Temperatur). Mit ähnlich starken Säuren war die Protonierung unpolarer Doppelbindungen bekannt, wenn die dabei entstehenden Carbokationen ausreichend stabilisiert sind.^[63] Es wurde daher angestrebt, die FLPs auf Basis schwacher Lewis-Basen für die katalytische Hydrierung von solchen unpolaren Olefinen zu verwenden. Dieser Prozess konnte bisher ausschließlich mit übergangsmetallhaltigen Systemen katalysiert werden. Als erstes Testsubstrat wurde 1,1-Diphenylethylen (**32**) gewählt, da eine sehr gute Mesomeriestabilisierung des durch Protonierung entstehenden Carbokations gewährleistet ist.^[64] Tatsächlich wurde die Hydrierung von **32** unter Verwendung von 20 mol% FLP auf Basis von schwachen Lewis-Basen in Kombination mit **1** katalysiert. Es handelt sich hierbei um die erste metallfreie Hydrierung von unpolaren Olefinen. Unter milden Bedingungen (4 bar H₂) erhielt man mit **31/1** (P(napht)₃) bei 50 °C und mit **30/1** (P(C₆F₅)Ph₂) bereits bei Raumtemperatur innerhalb 12/24 h quantitativen Umsatz (Eintrag 1/2, Tabelle 7).



Eintrag	Base	t [h]	Ausbeute [%]
1	P(napht) ₃ (31 , 50 °C)	12	95
2	P(C ₆ F ₅)Ph ₂ (30 , RT)	24	99
3	P(C ₆ F ₅) ₂ Ph (33 , RT)	100	0
4	P(Mes) ₃ (6 , 50 °C)	100	1
5	MeNtol ₂ (34 , 10 mol%, RT)	40	95
6	MeNtol ₂ (34 , 5 mol%, RT)	40	87
7	2,6-Dichlorpyridin (35 , RT)	12	99

Tabelle 7: Katalytische Hydrierung von 1,1-Diphenylethylen mit verschiedenen Lewis-Basen. (Reaktionen wurden durchgeführt mit 0.1 mmol Substrat in CD₂Cl₂ (0.5 ml, 0.2 M), Ausbeuten bestimmt per ¹H-NMR Spektroskopie mit Lösungsmittelsignal als internem Standard.)

Bei drastischerer Absenkung der Basizität der Lewis-Base (P(C₆F₅)₂Ph (**33**), Eintrag 3) blieb die Reaktion gänzlich aus. Dieser Befund belegte, dass eine gewisse Restbasizität vorhanden sein muss, um die H₂-Aktivierung zu ermöglichen. Auch die Erhöhung der Basizität (Mes₃P (**7**), Eintrag 4) inhibiert die Reaktion vollständig. Die Acidität der entstehenden Brønsted-Säure

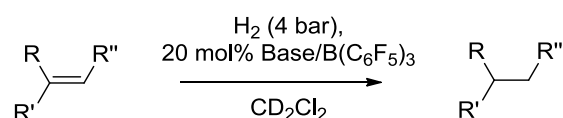
reicht offensichtlich nicht für eine Protonierung der Doppelbindung aus. Die Wahl der passenden Lewis-Base für diese Reaktion war folglich von höchster Wichtigkeit. Um die Bandbreite der Lewis-Basen auf geeignete Stickstoff-Donoren auszudehnen, wurden Verbindungen anhand ihres pK_S -Wertes identifiziert und in der Katalyse getestet (Eintrag 5-7).^[44] So wurden *N*,4-Dimethyl-*N*-(*p*-tolyl)anilin (**34**) (dargestellt durch Methylierung des kommerziellen Di-*p*-tolylamins mit K_2CO_3 /MeI) und kommerzielles 2,6-Dichlorpyridin (**35**) als potentielle Lewis-Basen ausgewählt. Beide Basen erwiesen sich als sehr effizient in der Hydrierung von **32**. Mit dem FLP bestehend aus **34/1** konnte sogar eine Verringerung der Katalysatormenge auf 5 mol% demonstriert werden (Eintrag 6). Ähnlich wie bei den schwachen Phosphanbasen in Abschnitt 4.1.3 wurde in unabhängigen Tests auch mit den schwachen Stickstoffbasen keine Aktivierung von H_2 bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch beobachtet.

Zwei wesentliche Charakteristika dieser katalytischen Reaktion werden somit deutlich:

- 1) Eine nachweisliche H_2 -Aktivierung bei Raumtemperatur ist für eine Hydrierung nicht notwendig (siehe Abschnitt 4.1.3). Offensichtlich genügt der minimale, transient erzeugte Anteil an Onium-Hydridoborat bei Raumtemperatur für eine katalytische Umsetzung. Dieses Phänomen lässt sich als das Konzept der *transienten Wasserstoffaktivierung* für die metallfreie Hydrierung formulieren.
- 2) Eine *Mindestbasizität* der Lewis-Base (nicht gegeben für **33**) und eine *Mindestacidität* der gebildeten *Brønsted-Säure* (nicht gegeben für **7**) sind für eine effektive Hydrierung von unpolaren Olefinen *notwendig*.

Zur Auswahl weiterer Olefin-Substrate wurden die von MAYR *et al.* bestimmten Nukleophilieparameter zu Rate gezogen.^[59, 65] Zum Olefin in Konjugation stehende Aromaten (Eintrag 1-6, Tabelle 8), Doppelbindungen (Eintrag 9-11) oder eine Silylgruppe (Eintrag 7/8) bewirken eine Stabilisierung des Carbokations und dadurch eine Erhöhung der Nukleophilie der betreffenden Doppelbindung. Die Eingrenzung gemäß der MAYR'schen Skala erwies sich als äußerst zielführende Methode zur Bestimmung reaktiver Olefine. So konnten elektronenreiche (**36a-c**, Eintrag 1-4) und elektronenarme (**36d**, Eintrag 5, 6) Styrolderivate, ein Allylsilan (**36e**, Eintrag 7, 8) und Diene (**36f-h**, Eintrag 9-11) erstmals mittels eines metallfreien Katalysators mit molekularem H_2 hydriert werden. Durch Modulation der Basizität der verwendeten Base wurde dabei die jeweils gewünschte Hydrierungs-Reaktion optimiert und Nebenreaktionen unterdrückt: Weniger nukleophile Olefine benötigen

schwächere Lewis-Basen für eine effektive Hydrierung, stärker nukleophile Olefine werden am effizientesten mit der eher stärkeren Lewis-Base **31** hydriert. Generell zeigten sich Protonen-katalysierte Nebenreaktionen als problematisch, wenn die verwendete Lewis-Base zu schwach (also die resultierende Brønsted-Säure zu stark) war. Die Styrolerivate **36a-c** neigten unter Verwendung der schwachen Basen **30** und **34** zur Dimerisierung und zur anschließenden Hydrierung (Abbildung 23, **A**). Um die Dimerisierung von *para*-Methoxymethylstyrol (**36c**, Eintrag 5) zu unterdrücken musste die noch stärkere Base GemPhos **38** (siehe Abschnitt 4.3.5) verwendet werden.^[66]







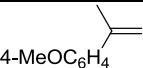
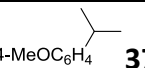
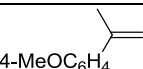
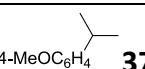
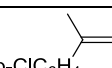
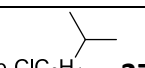
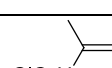
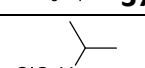
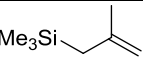
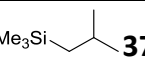
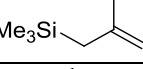
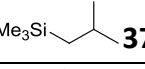







Eintrag	Substrat	Base (T)	t [h]	Produkt	Ausbeute [%]
1	 36a	31 (50 °C)	240	 37a	96
2	 36b	31 (50 °C)	96	 37b	85
3	 36c	31 (25 °C)	24	 37c	30
4	 36c	38 (25 °C)	48	 37c	99
5	 36d	31 (50 °C)	100	 37d	10
6	 36d	34 (RT)	48	 37d	95
7	 36e	31 (RT)	12	 37e	95
8	 36e	33 (RT)	12	 37e	95
9	 36f^a	31 (50 °C)	24	 37f	99
10	 36g	31 (50 °C)	240	 37g	99
11	 36h	31 (50 °C)		 37h  37i	82 8

Tabelle 8: Katalytische Hydrierung von unpolaren, aktivierten Olefinen mit verschiedenen Lewis-Basen. (Reaktionen wurden durchgeführt mit 0.1 mmol Substrat in CD₂Cl₂ (0.5 ml, 0.2 M), Ausbeuten bestimmt per ¹H-NMR Spektroskopie mit Lösungsmittelsignal als internem Standard. ^a40 mol% Kat.)

Die Hydrierung von Isopren (**36h**, Eintrag 11) lieferte zwei Regioisomere im Verhältnis 82:8, wovon das Hydrierungsprodukt der monosubstituierten Doppelbindung **37h** überwog.

Hierbei wurde deutlich, dass für die Reaktionskontrolle ebenfalls sterische Faktoren eine entscheidende Rolle spielen. Exocyclische Doppelbindungen in Methylencyclopentan und Methylencyclohexan isomerisierten schnell und ohne Hydridaufnahme zu den endocyclischen Olefinen (Abbildung 23, **B**) und Allyltrimethylsilan isomerisierte teilweise zum Vinylsilan (Abbildung 23, **C**). Diese Nebenreaktionen **B/C** konnten ungeachtet der verwendeten Lewis-Base leider nicht unterdrückt werden.

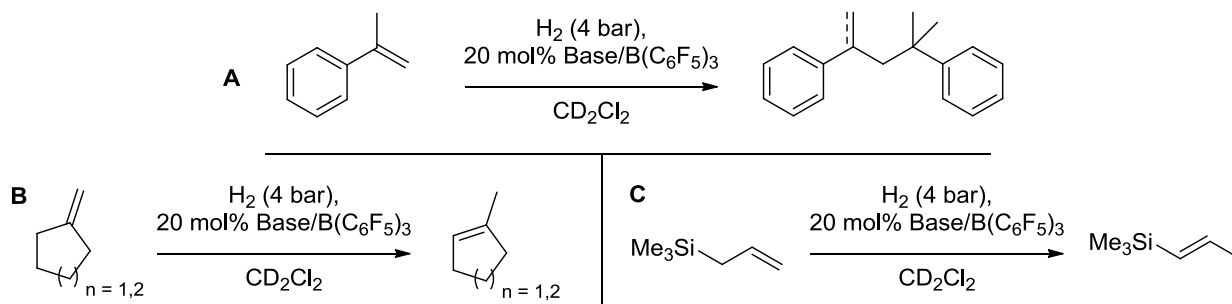


Abbildung 23: Protonen-katalysierte Nebenreaktionen während der Hydrierung von unpolaren Olefinen.

Diese Beobachtungen sprechen für eine stufenweise Protonierung-Hydridübertragung. Im Falle intramolekularer Isomerisierungsprozesse die zu thermodynamisch stabileren Doppelbindungen führten, erfolgte die Hydridübertragung offensichtlich langsamer als die entsprechende Eliminierung.

Fazit

Unter Verwendung von FLPs mit schwachen Lewis-Basen konnte eine beeindruckende Bandbreite von unpolaren Olefinen erstmalig unter metallfreien Bedingungen katalytisch hydriert werden.

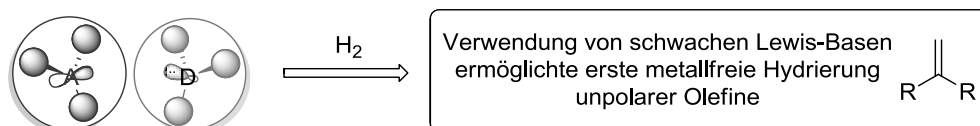


Abbildung 24: Verwendung von schwachen Lewis-Basen in FLPs für die Hydrierung von unpolaren Olefinen.

Obwohl die Beobachtungen im Rahmen dieser Studien auf eine initiale Protonierung der Doppelbindung hinweisen, blieben konkrete Beweise für einen solchen Mechanismus aus. Mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus wird sich der nächste Abschnitt beschäftigen.

4.1.5 Mechanistische und kinetische Studien zur Hydrierung von unpolaren Olefinen

Um die Reaktivität der zuvor beschriebenen FLP-katalysierten Hydrierung besser verstehen zu können, wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, die Hinweise auf den Mechanismus liefern sollten. Wenn man *N*-Methyldiphenylamin (**39**) als Lewis-Base in der katalytischen Hydrierung des Standardsubstrates **32** verwendete, fiel eine geringe Nebenreaktion auf (ca. 10%). Gab man die Lewis-Base **39** in stöchiometrischer Menge (1.2 eq.) zu, wurde die Nebenreaktion verstärkt (ca. 30%). Durch NMR-Spektroskopie und GC/MS wurde das Nebenprodukt als Verbindung **41** identifiziert (Abbildung 25). Das deutet darauf hin, dass nach transients Wasserstoffaktivierung durch das FLP eine Protonierung der Doppelbindung zum Carbokation **40** stattgefunden haben muss. Dieses kann nun auf zwei Art und Weisen weiterreagieren: Unter Aufnahme eines Hydrids vom Hydridoborat (obere Reaktion) zum reduzierten Produkt **32b** oder in einer elektrophilen aromatischen Substitution am elektronenreichen Aromaten der Lewis-Base **39** (untere Reaktion) zu **41**.

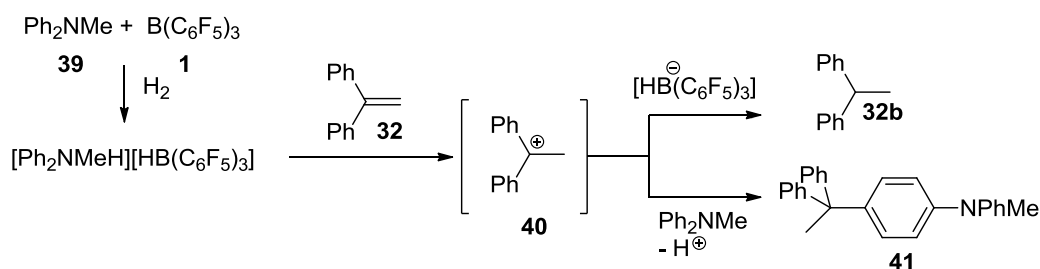


Abbildung 25: Reaktion von Ph_2NMe (**39**, 1.2 eq.), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**, 20 mol%), $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (**32**, 1.0 eq.) und H_2 (4 bar) für 12 h.

Zwar könnte das Nebenprodukt **41** auch durch eine Aktivierung der Doppelbindung durch **1** entstehen (π -Koordination), aber in Abwesenheit von H_2 blieb jegliche Reaktion aus. Folglich muss die Reaktion durch Protonierung mit einer Brønsted-Säure initiiert werden.

Einen nächsten Hinweis auf die initiale Protonierung der Doppelbindung lieferte die Reaktion einer stöchiometrischen Kombination von FLP **25/1** und Substrat 1-Methylstyrol **36a** unter H_2 -Atmosphäre (Abbildung 26). Das transient gebildete H_2 -Aktivierungsprodukt $[(2\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2\text{PhPH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ protoniert die Doppelbindung zum Cumylcarbocation **42**, welches vom Phosphan **25** abgefangen wird und ein Triarylalkylphosphonium-Hydridoborat **43** bildet (Abbildung 26). Das ^1H -NMR Spektrum von **43** zeigt ein Dublett ($\delta = 2.12$ ppm, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 20$ Hz) für die CH_3 -Resonanz welches bei ^{31}P -Entkopplung zum Singulett kolabiert (Abbildung 26, a). Das Quartett bei 3.62 ppm im ^1H -NMR Spektrum und das Dublett bei -25.5 ppm ($^1J(^1\text{H}-^{11}\text{B}) = 92$ Hz) im ^{11}B -NMR Spektrum, sowie die charakteristischen Signale im ^{19}F -NMR

Spektrum belegen die Bildung des $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Anions (Abbildung 26, b). Weiterhin wurde die Bindung in $\text{Ar}_3\text{P-CPh}(\text{CH}_3)_2$ durch einen Kreuzpeak bei 2.12/31.6 ppm im $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -gHMQC Spektrum belegt (Abbildung 26, c). Die Verbindung zerfiel in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb 24 h zum Hydrierungsprodukt **37a** und dem freien FLP **25/1**.

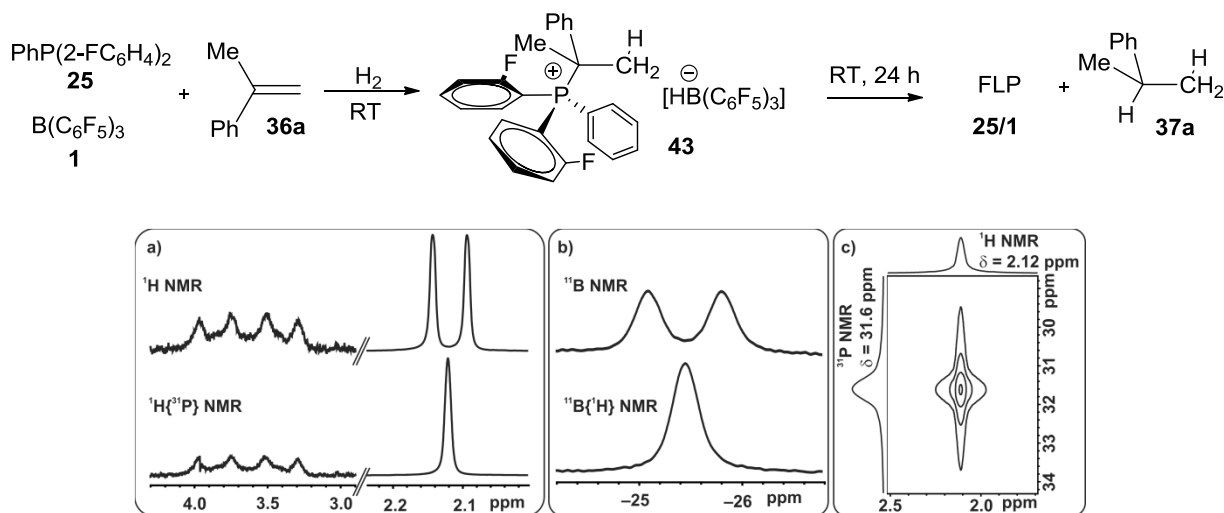


Abbildung 26: Abfangen des transient erzeugten Cumyl-Carbokations durch Phosphan **25** und die NMR-Spektren der Zwischenstufe (CD_2Cl_2 , 25 °C); a) ^1H -NMR Spektrum (400 MHz); b) ^{31}B -NMR Spektrum (128 MHz); c) $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ gHMQC (400 MHz/162 MHz).

Obwohl diese eindeutigen Beobachtungen nur für die beiden genannten Kombinationen von Base und Substrat gemacht wurden, sollte sich der grundlegende Mechanismus der Reaktion (stufenweise Protonierung-Hydridübertragung) bei der Reduktion der anderen unpolaren Olefine nicht ändern. Man kann die Gesamtreaktion (z.B. für **32**) folglich in drei Einzelschritte zerlegen (Abbildung 27): (1) reversible Aktivierung von H_2 , (2) Protonierung der Doppelbindung, (3) Hydridübertragung auf Carbokation.

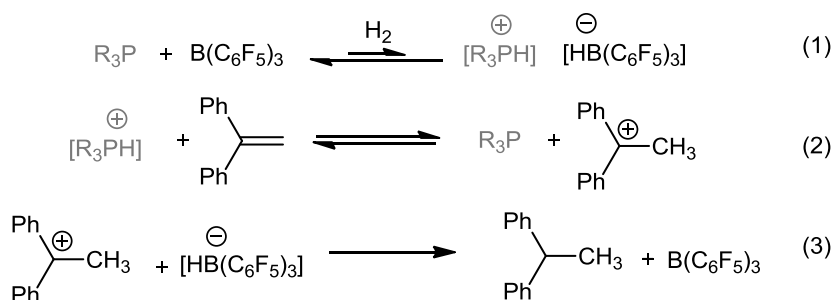


Abbildung 27: Postulierte Teilschritte in der FLP-katalysierten Hydrierung von unpolaren Olefinen.

Der Einfluss der Lewis-Base auf Teilreaktion 1 wurde bereits systematisch untersucht und in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Weiterhin sollten nun auch Teilreaktion 2 und 3 durch die Verwendung der durch ihren pK_S -Wert abgestuften Phosphanbasen **25-30** beleuchtet werden, wozu kinetische Studien in der Hydrierung zweier repräsentativer Substrate **32** und

36e diene. Es war zu vermuten, dass Teilreaktion 2 (Protonierung des Olefins) ebenfalls von der Stärke der erzeugten Brønsted-Säure abhängig ist.

Zunächst wurde die FLP-katalysierte (20 mol%) Hydrierung von 1,1-Diphenylethylen (**32**) bei Raumtemperatur über den vollständigen Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch verfolgt. Generell zeigten sich alle Phosphane **25-30** als aktiv in dieser Reaktion, wenn auch mit sehr unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und -profilen. Für die beiden eher weniger basischen Phosphane **29/30** ($\text{pK}_\text{S} = 2.56 - 0.7$) ergab sich ein von der Substratkonzentration unabhängiger, linearer Zeit-Umsatz Verlauf (Abbildung 28, 0. Ordnung bzgl. des Substrats). Mit den eher basischeren Phosphanen **25-28** ($\text{pK}_\text{S} = 5.16 - 2.52$) beobachtete man im Gegensatz einen von der Substratkonzentration abhängigen, gekrümmten Zeit-Umsatz Verlauf (Abbildung 29, a). Aus der logarithmischen Darstellung (Abbildung 29, b) wurde ersichtlich, dass es sich um einen Zusammenhang *pseudo*-erster Ordnung bzgl. des Substrats handelt.

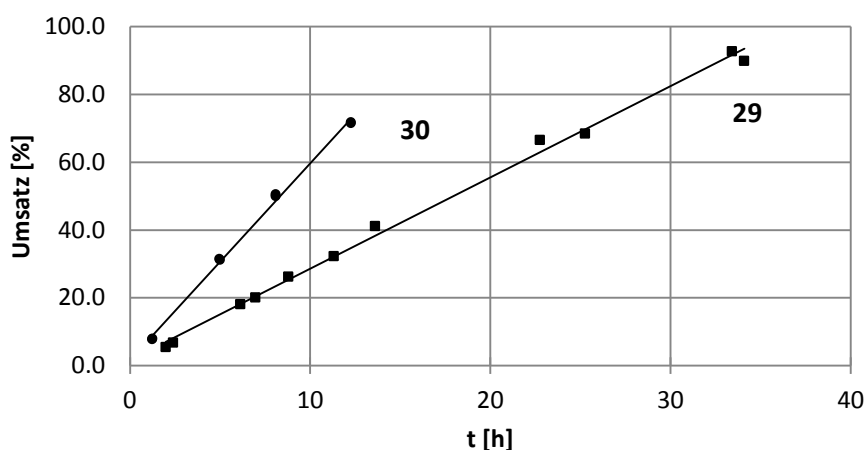


Abbildung 28: Auftragung von Umsatz gegen Zeit für die FLP-katalysierte Hydrierung von **32** mit **29-30** als Lewis-Basen.

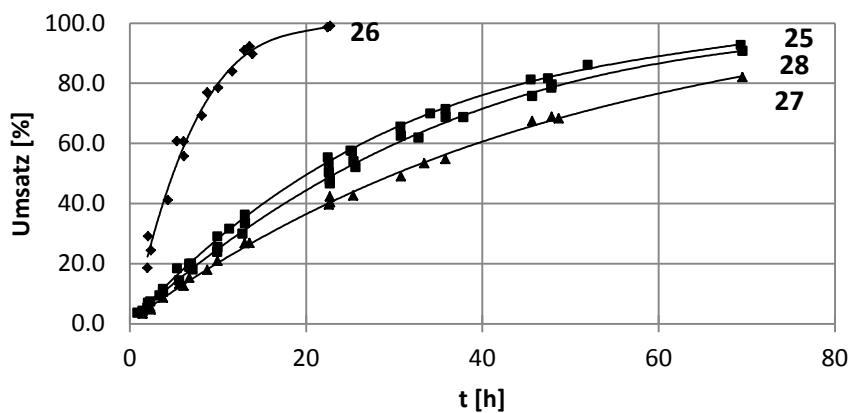
Diese Unterschiede lassen sich gut anhand der pK_S -Werte der verwendeten Basen erklären: Die beiden schwächsten Phosphanbasen (Abbildung 28) ermöglichen eine schnelle Protonierung der Doppelbindung. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist nicht von der Substratkonzentration abhängig (0. Ordnung), sondern von dem vorgelagerten H_2 -Aktivierungsgleichgewicht (Teilreaktion 1). Die Wasserstoffaktivierung wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die höhere Geschwindigkeit von **30** gegenüber **29** kann durch die effektive Brønsted-Säurekonzentration in Lösung erklärt werden: Da die Geschwindigkeit der Protonierung nicht bestimmend ist (pK_S -Wert ist niedrig genug) entscheidet nur die Konzentration der Phosphoniumspezies über die Gesamtrate.

Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt wurde, liegt das Gleichgewicht der H_2 -Spaltung mit **30** (stärkere Base) stärker auf der „aktiven“ Seite als mit **29** (schwächere Base).

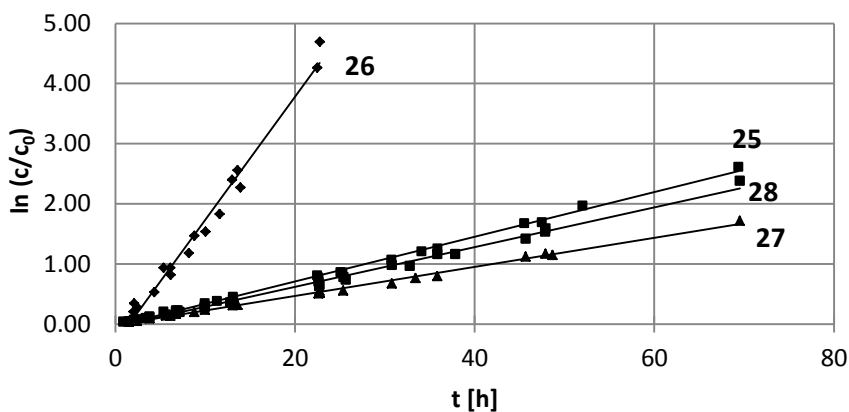
Zwei wesentliche Aspekte zur Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber einem Substrat werden somit deutlich:

- 1) Die *Phosphan-Base* steuert zuerst über seine *Basizität* die Reaktionsgeschwindigkeit: Je basischer, desto schneller die H_2 -Aktivierung und „Protonenerzeugung“.
- 2) Die resultierende *Brønsted-Säure* steuert über ihre *Acidität* die Reaktionsgeschwindigkeit: Je saurer, desto effizienter die Protonierung der Doppelbindung.

Diese beiden Parameter stehen in einem empfindlichen Verhältnis zueinander. Je nach Charakter der verwendeten Lewis-Base ändern sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion (und somit die Ordnung) und die Reaktionsgeschwindigkeit.



a)



b)

Abbildung 29: a) Auftragung von Umsatz gegen Zeit für die FLP-katalysierte Hydrierung von **32** mit **25-28** als Lewis-Basen; b) Auftragung $\ln(c/c_0)$ gegen Zeit.

Die beobachtete Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Substratkonzentration mit Basen **25-28** kann entweder durch Teilreaktion 2 (Protonierung der Doppelbindung) oder Teilreaktion 3 (Hydridübertragung auf transientes Carbokation) bestimmt werden, da in beide Geschwindigkeitsgesetze die Substratkonzentration einfließt. Da jedoch in allen Fällen die gleiche Lewis-Säure **1**, folglich der gleiche Hydriddonor verwendet wurde ist davon auszugehen, dass die beobachteten Unterschiede der Geschwindigkeit durch die Lewis-Base und folglich durch Teilreaktion 2 bestimmt werden. Diese Vermutung wird des Weiteren durch die berechneten Energien der Teilschritte (wie in Abschnitt 4.1.5.3 genauer besprochen wird) unterstützt. DFT-Rechnungen ergeben, dass der Hydridtransfer (Teilreaktion 3) ein hochexergoner Prozess ist, und folglich nicht sehr zur Beeinflussung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beitragen sollte. Die beobachtete Geschwindigkeitsreihenfolge **27<28<25<26** kann auch hier aus dem empfindlichen Verhältnis zwischen der H₂-Aktivierungsfähigkeit (und der daraus resultierenden Brønsted-Säurekonzentration) und der Säurestärke (Protonierungsgleichgewicht gegenüber der Doppelbindung) erklärt werden. Das basischste Phosphan **27** dieser Reihe aktiviert zwar H₂ am effizientesten (vgl. 4.1.2 und 4.1.3) hemmt aber die Gesamtgeschwindigkeit durch langsame Protonierung der Doppelbindung. Phosphan **28** als schwächste Base dieser Reihe sollte zwar die effizienteste Protonierung bewirken, aber die Brønsted-Säurekonzentration bleibt durch ineffizientere H₂-Aktivierung eher gering. Der optimale Kompromiss zwischen der Lage des H₂-Aktivierungsgleichgewichtes und der Protonierungsrate wurde durch Phosphan **25** erreicht, was sich in der größten relativen Geschwindigkeitskonstanten widerspiegelt.

Um diese Hypothesen kritisch zu überprüfen, wurde unter analogen Bedingungen eine kinetische Studie mit Methallyltrimethylsilan (**36e**) durchgeführt, dessen Doppelbindung einen nukleophileren Charakter gemäß der MAYR'schen Skala aufweist ($N=4.41$ (**36e**) vs. $N\approx 2-3$ (**32**)^[65]). Bei der Hydrierung eines solchen Olefins ist zu erwarten, dass die Protonierung bereitwilliger abläuft, und dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eher die H₂-Aktivierung darstellt. Dementsprechend sollten sich die Reaktionsprofile als 0. Ordnung bezüglich der Substratkonzentration erweisen.

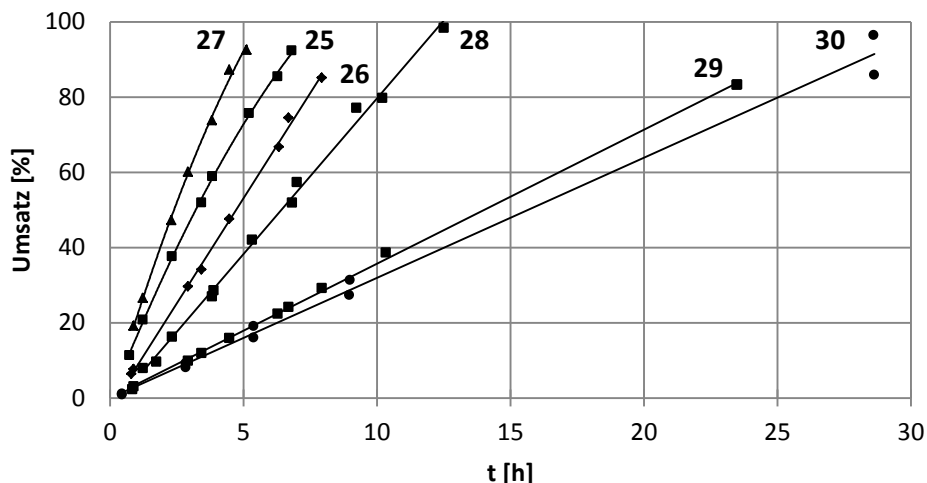


Abbildung 30: Auftragung von Umsatz gegen Zeit für die FLP-katalysierte Hydrierung von **36e** mit **25-30** als Lewis-Basen.

In der Tat zeigt die Hydrierung von Substrat **36f** mit allen Phosphanen einen linearen Zeit-Umsatz Zusammenhang (Abbildung 30). In allen Fällen ist die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit nur noch vom Gleichgewicht der H_2 -Spaltung abhängig. Da nun die Protonierung immer schnell genug ist, wird die Reaktionsrate (wie schon in Abbildung 28) nur durch die Konzentration der Phosphoniumspezies bestimmt. Genau wie erwartet steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nun exakt in der Reihenfolge der pK_S -Werte der Basen an (vgl. Abbildung 30 mit Tabelle 3). Je basischer die Lewis-Base, desto eher liegt das Spaltungsgleichgewicht auf der „aktiven“ Seite und desto rascher verläuft die Reaktion.

Fazit

Diese Befunde zeigen, dass die einzelnen Schritte der katalytischen Hydrierung von unpolaren Doppelbindungen mittels FLPs weitestgehend verstanden und separiert betrachtet werden konnten.

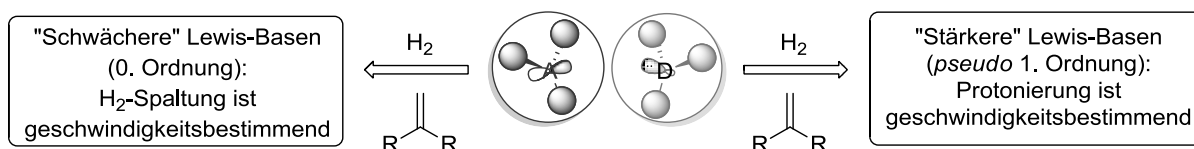


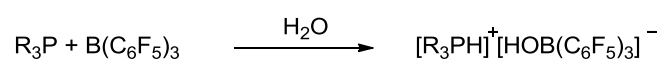
Abbildung 31: Kinetische Studien der FLP-Hydrierung von unpolaren Olefinen.

Durch die ersten kinetischen Untersuchungen von FLP-katalysierten Reaktionen mit abgestuften Lewis-Basen wurde der Einfluss der Lewis-Base auf die Reaktionsgeschwindigkeit rationalisiert. Ein ähnliches Vorgehen für alternative FLP-katalysierte Reaktionen sollte erlauben, auch deren Mechanismus besser zu verstehen und die Reaktionen optimieren zu können.

4.1.5.1 *Einfluss des Wassergehalts auf die katalytische Hydrierung*

Durch apparative Schwierigkeiten zu Beginn der kinetischen Studien kam es bei der katalytischen Hydrierung von **32** zu Schwankungen im Wassergehalt. Diese Schwankungen prägten sich in deutlichen Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Reaktionsprofile aus. Die Phänomene konnten allerdings vollständig interpretiert werden und dienten sogar der zusätzlichen Unterstützung der postulierten Reaktionsschritte und Abhängigkeiten.

Befinden sich Spuren von Wasser in der Reaktionsmischung, wird durch Binden des H₂O an die Lewis-Säure **1** umgehend eine sehr starke Brønsted-Säure generiert, welche die Phosphanbase protoniert.



Letzteres geschieht irreversibel, sodass durch das Wasser die äquivalente Menge an Lewis-Säure deaktiviert wird und für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Die tatsächlich aktive Menge an Katalysator ist also um den Betrag des Wassers geringer. Gleichzeitig liegt im System nun auch eine äquivalente Menge an Brønsted-Säure vor. Die zusätzlich vorhandenen Protonen verschieben das Gleichgewicht der H₂-Spaltung (Teilgleichung 1) gemäß LE CHATELIER auf die Eduktseite; die H₂-Aktivierung wird gehemmt. Allerdings wird die Protonierung der Doppelbindung durch die erhöhte Protonenkonzentration begünstigt (pH-Wert wird erniedrigt). Unter Berücksichtigung, dass sich die H₂-Spaltung und Protonierung in ihrer Geschwindigkeit nur sehr gering unterscheiden und in einem empfindlichen Gleichgewicht stehen, kann durch das Vorhandensein von Wasser leicht ein Wechsel in der Reaktionsordnung bewirkt werden.

Die enthaltene Menge an Wasser ist im ¹H-NMR über das OH-Proton am Boran sichtbar, kann aber nicht exakt quantifiziert werden, da teilweise Überschneidungen des Signals mit den Signalen der aromatischen Protonen des Phosphans auftreten. Vergleicht man zwei Messzyklen mit variierendem Wassergehalt bei sonst identischen Bedingungen kommt es zu charakteristischen Unterschieden (Abbildung 32). Gleiche Basen sind in gleichen Farben dargestellt.

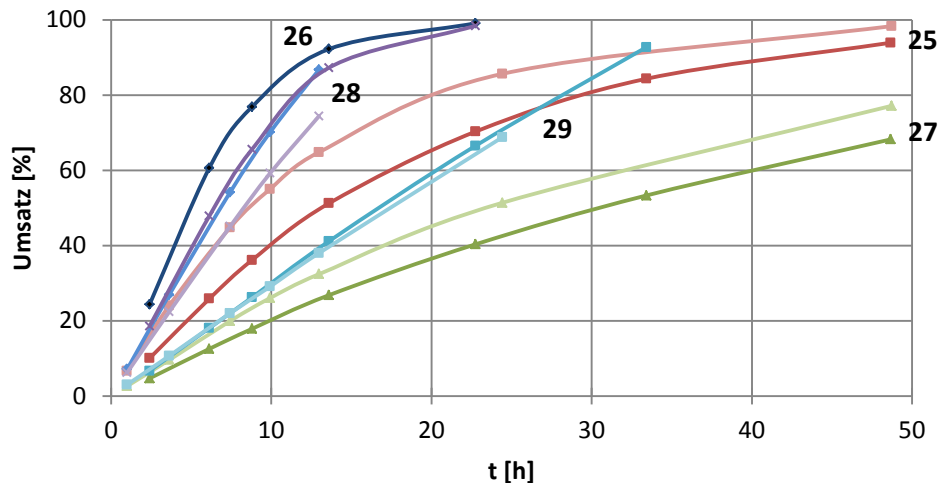


Abbildung 32: Messreihen mit niedrigem (dunkel) und hohem (hell) Wasseranteil bzgl. Phosphan.

Die farblich helleren Graphen entsprechen den Messungen mit höherem Wasser-Gehalt, wohingegen die farblich dunkleren Graphen die Messungen unter striktem H₂O-Ausschluss darstellen. Die durch Wasser bedingten Abweichungen zwischen den einzelnen Messzyklen können wie folgt erklärt werden:

- Basischste Phosphane **25** und **27** behalten die Reaktionsordnung bei, Spuren von Wasser in der Reaktion (hellrot, hellgrün) beschleunigen die gesamte Reaktion. Durch die vergleichsweise hohe Basizität der Phosphane ist die H₂-Aktivierung schnell, die zusätzlichen Protonen aus dem Wasser beschleunigen die langsame Protonierung.
- Mittelbasische Phosphane **26** und **28** wechseln in Anwesenheit von Wasser zu einem linearen Verlauf, also von *pseudo*-erster zu nullter Reaktionsordnung (violett und dunkelblau). Insgesamt werden die Reaktionen aber durch Spuren von Wasser langsamer. Die H₂-Spaltung wird durch die höhere Protonenkonzentration gehemmt, die Protonierung aber beschleunigt. Dadurch wird die Ordnung geändert, gleichzeitig sinkt die Menge an verfügbarem Katalysator und die Reaktion erfolgt langsamer im Vergleich zu striktem H₂O-Ausschluss.
- Das sauerste Phosphan **29** reagiert weniger empfindlich, die H₂-Spaltung ist in diesem Fall so langsam, dass geringe Wassermengen kaum einen messbaren Effekt ausüben (türkis). Die geringfügig niedrigere Geschwindigkeit wird durch die verringerte Katalysatormenge verursacht.

4.1.5.2 *Einfluss des H₂-Drucks auf die katalytische Hydrierung*

Über alle Messreihen hinweg war auffallend, dass besonders die Reaktionen mit den schwächeren Basen **29** und **30** bei offensichtlich gleichen Bedingungen größere Schwankungen in der Geschwindigkeit zeigten als die Reaktionen mit stärkeren Basen **25** und **27**. Hierfür können Abweichungen des Wasserstoffdrucks verantwortlich gemacht werden. Aufgrund der präparativen Begebenheiten war es nicht möglich einen stets exakt gleich hohen Wasserstoffdruck zu erzeugen. Durch Eintauchen des gesamten Reaktionsgefäßes in Stickstoff wird rechnerisch ein Druck von etwa 3.5 bar erzeugt. Eine Änderung der Eintauchtiefe um 1 cm bewirkt bereits eine Druckänderung von 0.2 bar.

Die Tatsache, dass eine Abweichung des Wasserstoffdrucks besonders die Reaktionen der weniger basischen Phosphane beeinflusst, kann erneut über den Reaktionsmechanismus begründet werden.

- Die Reaktionen der basischeren Phosphane **25** und **27** reagieren weniger empfindlich auf die Änderung des Wasserstoffdrucks. In diesen Fällen ist die Protonierung des Substrats der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Teilreaktion 2). Die Spaltung von H₂ ist signifikant schneller. Der Wasserstoffdruck wirkt sich primär auf das Spaltungsgleichgewicht aus (Teilreaktion 1) und ist somit für die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion weniger relevant.
- Das besonders saure Phosphoniumion des Phosphans **29** ermöglicht eine effiziente Protonierung des Substrats, gleichzeitig ist die Spaltung von Wasserstoff äußerst langsam. Hier bewirkt eine leichte Druckänderung bereits signifikante Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit.

Da die Hydrierung mit Phosphan **29** besonders stark vom Wasserstoffdruck abhängt, eignet sie sich um die Effekte von Druckschwankungen zu demonstrieren (Abbildung 33).

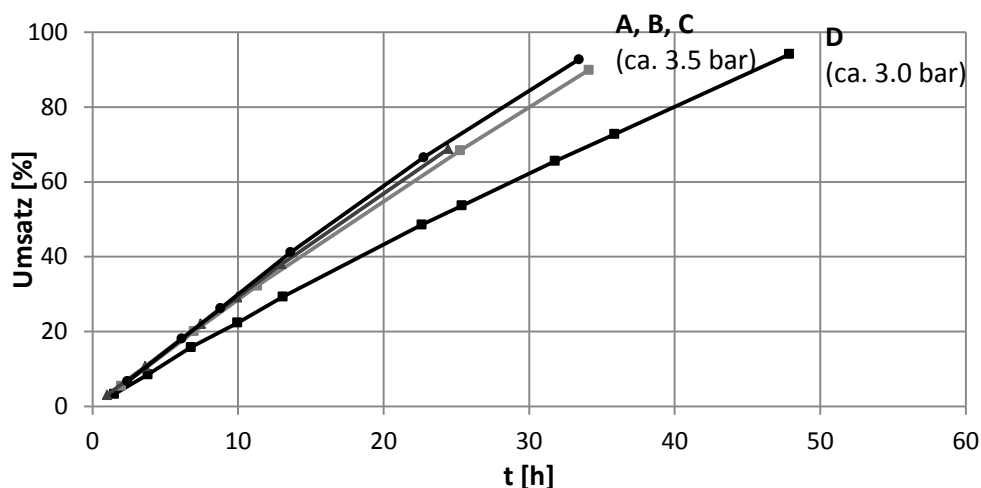


Abbildung 33: Druckabhängigkeit von H₂ auf die Hydrierung von **32** mit Phosphan **29**.

Die Messungen A, B und C wurden mit gleicher Eintauchtiefe erzeugt. Unterschiede zwischen diesen Messungen ergeben sich durch leichte Variation im Wassergehalt und durch Fehler in der Einwaage. Bei Messung D wurde die Probe absichtlich 2 cm weniger tief in Stickstoff getaucht. Rechnerisch sollte der Druck in diesem Fall etwa 0.4 bar geringer sein. Der vollständige Umsatz wird in diesem Fall erst ca. 15 Stunden später erreicht.

4.1.5.3 *Berechnete Energien der Reaktionsschritte in der Hydrierung von unpolaren Olefinen: DFT-Unterstützung des Mechanismus*

Die DFT-Berechnung der Reaktionsenergien wurde in Kooperation mit Birgitta Schirmer aus der Gruppe von Prof. Stefan Grimme (Uni Bonn) durchgeführt. Für computer-experimentelle Details sei auf die entsprechenden Publikationen, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstanden, verwiesen. An dieser Stelle sollen nur die Zusammenhänge der berechneten Energien mit den experimentellen Beobachtungen diskutiert werden. Es wurden die H₂-Spaltungen und die Hydrierung von **32** mit den zuvor besprochenen FLPs aus Phosphanen **24–30** + **1** berücksichtigt. Dabei wurden thermische und entropische Korrekturen bei 25 °C und –60 °C sowie Lösungsmittelleffekte (COSMO-RS für CH₂Cl₂) mit einbezogen. Die Methode (B2PLYP-D3) lieferte eine geschätzte Genauigkeit von 1-2 kcal/mol. In der folgenden Tabelle 9 sind die Werte für die 3 Teilreaktionen und die jeweiligen Phosphane aufgelistet. Die letzten beiden Teilreaktionen sind in Zeile 4 kombiniert um die Energie der Bruttoreaktion zu erhalten. Zunächst soll ausschließlich die Energie der H₂-Aktivierung (Zeile 1) mit den experimentellen Befunden verglichen werden.

Reaktion	24	25	26	27	28	29	30
$\text{Ar}_3\text{P} + \mathbf{1} + \text{H}_2 \rightarrow [\text{Ar}_3\text{PH}][\text{H1}]$	-3.7 (-4.1)	-2.1 (-2.6)	-0.6 (-1.1)	-3.3 (-3.8)	0.1 (-0.4)	3.4 (2.9)	1.0 (0.4)
$[\text{Ar}_3\text{PH}]^+ + \mathbf{32} \rightarrow [\text{Ph}_2\text{C}-\text{CH}_3]^+ + \text{Ar}_3\text{P}$	12.9 (12.6)	11.3 (11.1)	9.8 (9.6)	12.5 (12.4)	9.1 (8.9)	5.8 (5.6)	8.2 (8.2)
$[\text{H1}]^- + [\text{Ph}_2\text{C}-\text{CH}_3]^+ \rightarrow \text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}_3 + \mathbf{1}$	-30.6 (-30.2)						
$[\text{Ar}_3\text{PH}][\text{H1}] + \mathbf{32} \rightarrow \text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Ar}_3\text{P} +$	-17.3 (-18.6)	-19.3 (-20.1)	-20.9 (-21.6)	-18.1 (-18.8)	-21.5 (-22.3)	-24.8 (-25.6)	-22.4 (-23.0)

Tabelle 9: Berechnete (B2PLYP-D3) freie Reaktionsenthalpien (ΔG) in CH_2Cl_2 bei 25 °C und -60 °C (in Klammer) in kcal/mol.

Die berechneten Energien folgen exakt dem experimentell bestimmten Trend. Die Energie der Aktivierung von H_2 durch das FLP aus **25/1** und **27/1** ist bei Raumtemperatur leicht exergon und steht im Einklang mit der beobachteten H_2 -Spaltung bei 20 °C bzw. 0 °C (vgl. Abschnitt 4.1.3). Die Energie der Aktivierung mit **26** und **28** ist thermoneutral, **29** und **30** ergeben sich als endergon bei Raumtemperatur. Durch thermische Korrektur bei -60 °C (Werte in Klammern in Tabelle 9) werden die Reaktionen alle energetisch begünstigt (exergon), wobei sich die Spaltung mit **26** und **28** eher ins Negative verschiebt. Diese Befunde stehen ebenfalls mit den Experimenten im Einklang: Das Gleichgewicht der Spaltungen verschiebt sich in allen Fällen bei niedrigerer Temperatur auf die Seite der Aktivierungsprodukte. Mit **26** wird die Reaktion experimentell erst bei -40 °C beobachtet und mit **28** und **30** ist erst ab -60 °C H_2 -Aktivierung zu erkennen. Für **29** ist auch bei sehr niedriger Temperatur keine Wasserstoffspaltung nachweisbar. Anschließend wurde die Energie Protonierung der Doppelbindung in **32** durch die erzeugten Brønsted-Säuren betrachtet (Zeile 2). Alle Energien erwiesen sich als endergon, wobei die Reihenfolge der Energien exakt mit der Reihenfolge der ermittelten pK_S -Werte im Einklang steht. So ergab sich die Reaktion zwischen dem sauersten $[\mathbf{29H}]^+$ und **32** als am wenigsten endergon, und die Energie nimmt stetig bis zum basischsten Phosphan **25** zu. Der treibende Energiegewinn der Reaktion entsteht aus der hoch exergonen Hydridübertragung (-30.6 kcal/mol bei 25 °C, Zeile 3) und bewirkt die günstige Gesamtenergiebilanz der Reaktion (Zeile 4).

Fazit

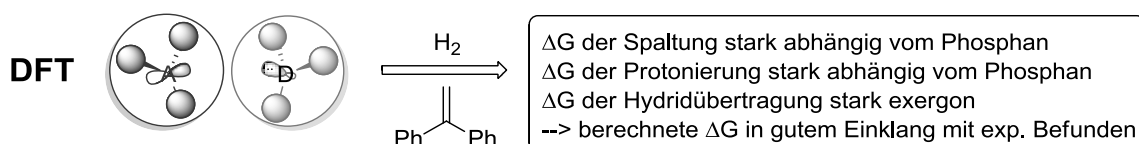


Abbildung 34: DFT-Berechnung der Energien in der Hydrierung von unpolaren Olefinen unterstützt den Mechanismus.

Insgesamt unterstützen die quantenchemischen Berechnungen die experimentellen Funde und die postulierten Deutungen bzgl. des Mechanismus der metallfreien Hydrierung von unpolaren Olefinen mittels FLPs.

4.1.6 Schwache Lewis-Basen in FLPs - Zusammenfassung

In einem abschließenden Vergleich sollen alle ermittelten experimentellen und berechneten Parameter grafisch miteinander in Bezug gebracht werden.

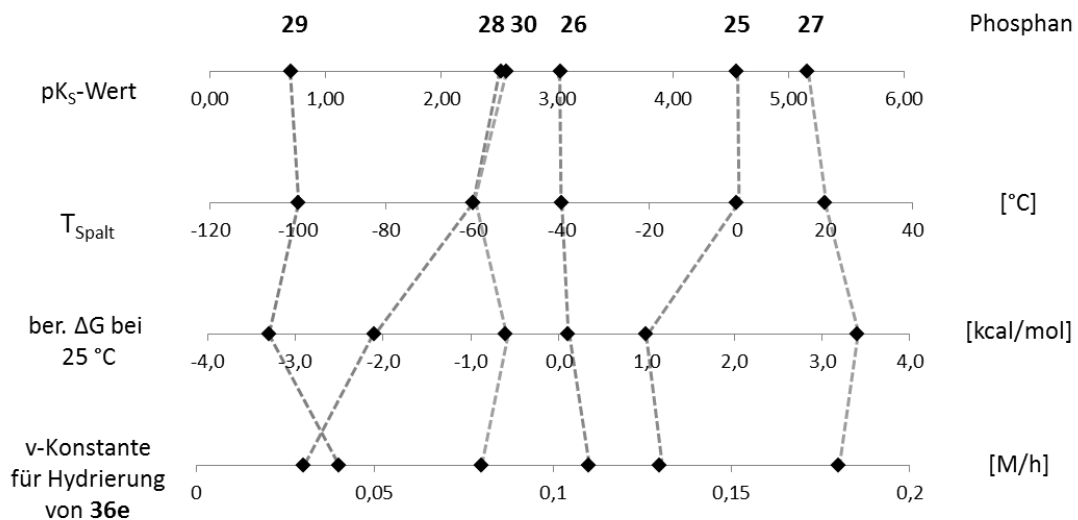


Abbildung 35: Korrelation der experimentellen, theoretischen und kinetischen Daten der FLPs auf Basis schwacher Lewis-Basen.

Aus dieser Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die pK_s -Werte (Zeile 1) der FLPs auf Basis schwacher Lewis-Basen gut mit ihrem Temperaturverhalten in der H_2 -Aktivierung (Zeile 2), den berechneten Energien der H_2 -Spaltung (Zeile 3) und der Geschwindigkeit in der katalytischen Hydrierung von **36e** (Zeile 4) in Korrelation gebracht werden können.

Durch die Säurestärke der erzeugten Brønsted-Säure werden die Temperatur der H_2 -Aktivierung sowie die Reaktionsgeschwindigkeit und das Reaktionsprofil in FLP-katalysierten Hydrierungen moduliert.

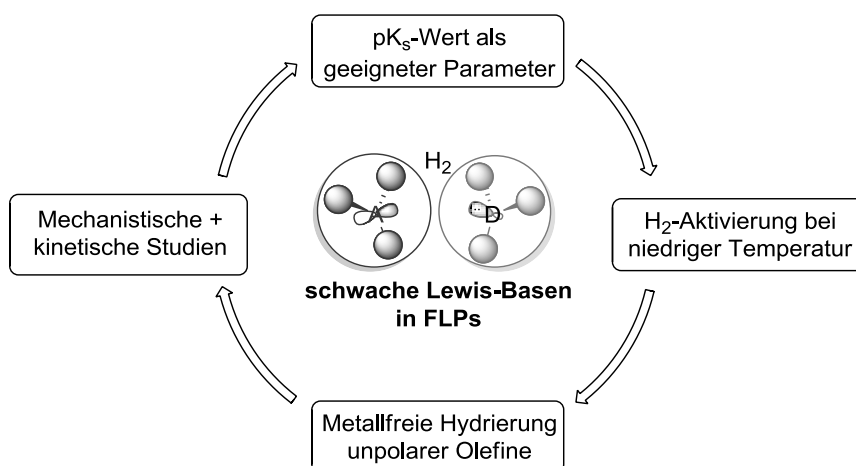


Abbildung 36: Verwendung und Verständnis von schwachen Lewis-Basen in FLPs.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass FLPs in der Lage sind H_2 selbst bei niedrigsten Temperaturen heterolytisch zu spalten. Durch die Verwendung von FLPs mit schwachen Lewis-Basen wurden unpolare Olefine erstmals metallfrei hydriert. Für eine erfolgreiche Katalyse war die Detektion der H_2 -Aktivierung bei Raumtemperatur nicht notwendig: Das Konzept der *transienten Wasserstoffaktivierung* wurde formuliert. Durch die systematische Untersuchung der H_2 -Spaltung mit graduell abgestimmten Lewis-Basen konnte der direkte Zusammenhang zwischen Temperaturverhalten und $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert der korrespondierenden Säure geschlossen werden. Der Mechanismus der Hydrierung von unpolaren Olefinen wurde aufgeklärt und durch kinetische Untersuchungen und quantenchemische Methoden untermauert.

Als Folge der hier dargestellten Erkenntnisse wurden die beschriebenen FLPs und das Konzept der *transienten Wasserstoffaktivierung* mittlerweile in einer unabhängigen Studie für die Hydrierung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt.^[67] Wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird, ist dieses Konzept nicht auf FLPs mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) als Lewis-Säure beschränkt, sondern stellt ein allgemeingültiges Prinzip für FLP-katalysierte Hydrierungen dar.

4.2 Modulation der Lewis-Säure in FLPs: Funktionelle Gruppen Toleranz

Nachdem im vorherigen Kapitel der Einfluss der Lewis-Base auf die Reaktivität von FLPs beschrieben wurde, konzentriert sich der folgende Abschnitt auf die Modulation der Lewis-Säure. Da gezeigt wurde, dass man mit der starken Lewis-Säure **1** auch sehr schwache Lewis-Basen verwenden kann, sollte entsprechend eine umgekehrte Situation (schwache Säure, starke Base) möglich sein. Eine schwächere als die standardmäßig verwendete Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) wird dazu in der H_2 -Aktivierung getestet und die strukturellen Eigenschaften der H_2 -Spaltungs-Produkte diskutiert (Abschnitt 4.2.1). Anschließend wird die Verwendung dieser FLPs in der katalytischen Hydrierung untersucht (Abschnitt 4.2.2) und danach speziell der Einfluss einer erniedrigten Lewis-Acidität auf die Hydrierung von Iminen ermittelt (Abschnitt 4.2.3).

4.2.1 Aktivierung von Wasserstoff mit $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$

Eine Absenkung der Lewis-Acidität unter Erhalt des sterischen Anspruchs von **1** kann durch das Entfernen der aromatischen Fluorsubstituenten in Position 3-5 des C_6F_5 -Rings ermöglicht werden. Interessanterweise war die Synthese eines solchen Borans $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ (**44**) bereits bekannt, jedoch wurde dessen Reaktivität nie im FLP-Kontext untersucht.^[68] Die Synthese erfolgte gemäß der Literaturvorschrift (Abbildung 37), lieferte allerdings entgegen der dort dargestellten Ergebnisse das THF-komplexierte Boranaddukt **44-THF**. Das freie Boran **44** konnte erst nach anschließender Umsetzung mit Me_2SiClH erhalten werden.^[17]

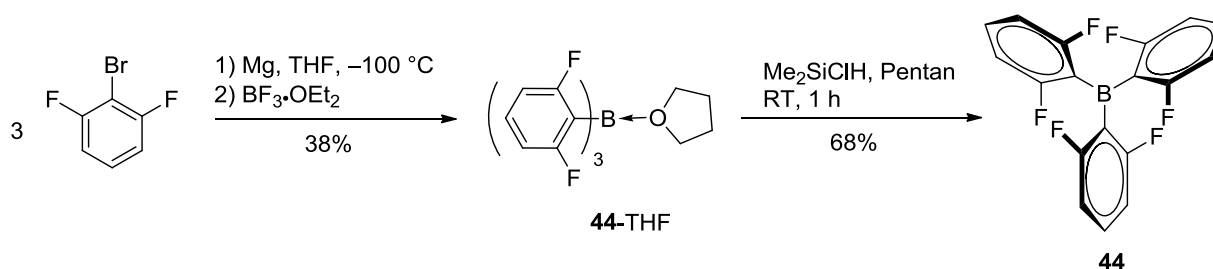


Abbildung 37: Darstellung der "schwächeren" Lewis-Säure **44**.

Die molekulare Struktur von $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ (**44**) wurde per Röntgenbeugung ermittelt (Abbildung 38) und zeigte die erwartete trigonal-planare Geometrie um das Boratom. Zwei der 2,6- $F_2C_6H_3$ -Ringe sind geometrisch äquivalent, was den Strukturmerkmalen des

verwandten BPh_3 entspricht.^[69] Der Torsionswinkel zwischen den Ringen und der trigonalen BC_3 -Ebene beträgt zweimal 37.6° und einmal 56.5° . Gemäß der vom Winkel abhängigen π -Donation der Ringe in das freie p-Orbital des Bors besitzen die beiden Arylringe mit dem kleineren Torsionswinkel die kürzere B-C Bindungslänge ($1.558(1) \text{ \AA}$) verglichen zu dem stärker verdrehten Ring ($1.573(2) \text{ \AA}$). Für das strukturell sehr ähnliche Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) konnte bisher noch keine Molekülstruktur erhalten werden. Unter Berücksichtigung der Omnipräsenz von **1** in vielen Bereichen der Anorganischen, Organischen und Polymerchemie stellt die hier beschriebene Struktur eine wertvolle und erwähnenswerte Vergleichsmöglichkeit dar.

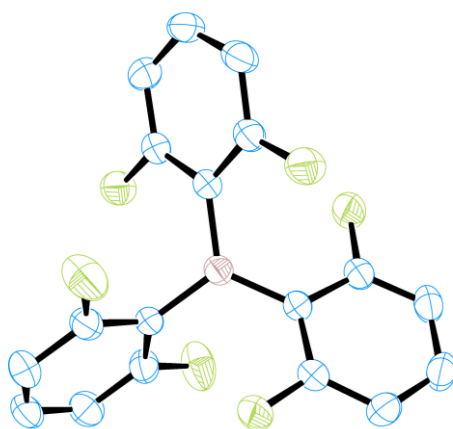


Abbildung 38: Molekülstruktur von $\text{B}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ (**44**) (H-Atome sind nicht dargestellt).

Die relative Lewis-Acidität (im vgl. zu **1**) wurde mittels der GUTMANN-BECKETT Methode^[70] und der CHILDS-Methode^[71] bestimmt. Dazu wurde die Lewis-Säure **44** mit $\text{O}=\text{PEt}_3$ (GUTMANN) bzw. *trans*-Crotonaldehyd (CHILDS) komplexiert und die ^{31}P -NMR bzw. ^1H -NMR Veränderung der chemischen Verschiebung gegenüber der unkomplexierten Moleküle bestimmt. Daraus ergaben sich 82% respektive 58% Lewis-Acidität gegenüber $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**). Die Diskrepanz dieser Werte resultiert aus den unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften der referenzierenden Lewis-Basen - Einflussgrößen die gegenwärtig in der Literatur diskutiert werden - entsprechen aber eindeutig der angestrebten niedrigeren Lewis-Acidität.^[70c, 72] Im Rahmen dieser Aciditäts-Bestimmungen und allen weiteren Versuchen erwies sich das THF-Addukt **44**-THF dem freien Boran als gleichwertig, weshalb stets **44**-THF eingesetzt werden konnte.

Die Reaktion der Lewis-Säure **44** mit den Lewis-Basen *t*Bu₃P (**5**) bzw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP, **7**) unter 4 bar Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur lieferte die entsprechenden Hydridoboratsalze $[\mathbf{5-H}][\mathbf{H-44}]$ und $[\mathbf{7-H}][\mathbf{H-44}]$ in quantitativem Umsatz. Die H_2 -Aktivierungsprodukte wurden vollständig durch heteronukleare NMR-

Spektroskopie und durch Röntgenbeugung an entsprechenden Einkristallen (Abbildung 39) charakterisiert. Die Atom-Lagen der NH, PH und BH Atome konnten dank ausreichender Kristallqualität durch Rest-Elektronendichterverteilung bestimmt werden. Besonders bemerkenswert sind die kurzen PH \cdots HB und NH \cdots HB Abstände von 1,97 Å und 1,91 Å, eine Distanz die kleiner dem doppelten van-der-Waals Radius zweier H-Atome ist (2,4 Å) und für eine intermolekulare Wasserstoffbrücke spricht.^[73]

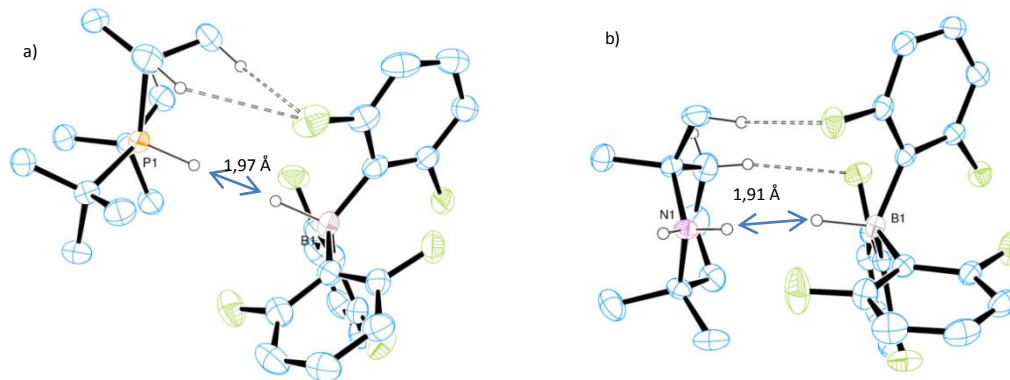


Abbildung 39: Molekulare Struktur von a) [tBu₃P-H][H-B(2,6-F₂C₆H₃)₃] und b) [TMP-H][H-B(2,6-F₂C₆H₃)₃] (Lösungsmittelmoleküle und ausgewählte H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die bisher in der Literatur beschriebenen Kristallstrukturen der H₂-Aktivierungsprodukte von B(C₆F₅)₃ (**1**)^[14-15] oder B(4-H-C₆F₄)₃ (**10**)^[17b] mit tBu₃P (**5**) bzw. TMP (**7**) weisen jeweils deutlich größere H-H Abstände auf, die für ungerichtete Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionenpaaren sprechen. Außerdem finden sich in den hier gezeigten Molekülstrukturen H \cdots F Wechselwirkung (2,5 bis 2,9 Å) zwischen den großen Resten der FLPs wieder, die auf eine zusätzliche Stabilisierung des Komplexes über die Peripherie hindeuten. Interessanterweise bestehen diese Wechselwirkungen auch in Lösung: entsprechende Kreuzsignale im ¹H,¹H-NOESY-NMR Spektrum (Abbildung 40) bestätigen die räumliche Nähe des PH bzw. NH-Protons zum HB-Proton.

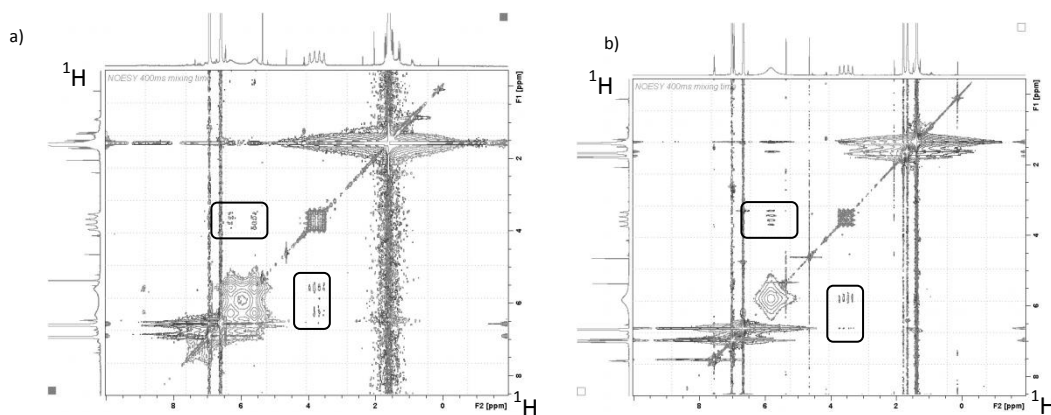


Abbildung 40: ¹H, ¹H-NOESY-NMR von a) [tBu₃P-H][H-B(2,6-F₂C₆H₃)₃] und b) [TMP-H][H-B(2,6-F₂C₆H₃)₃], entscheidende Kreuzsignale sind gekennzeichnet.

Für ähnliche Strukturen der Spaltungsprodukte in Lösung wie im Festkörper sprechen außerdem Kreuzsignale im ^1H , ^{19}F -HOESY-NMR Spektrum (Abbildung 41), welche die H-Brücken zu den Fluoratomen belegen. Polarisations-Transfer von den *t*Bu-Gruppen in [5-H][H-44] (a) und von den Me- und 3,5-CH₂-Gruppen in [7-H][H-44] (b) auf die *ortho*-Fluoratome des Borats entsprechen den kurzen Abständen in den Festkörperstrukturen.

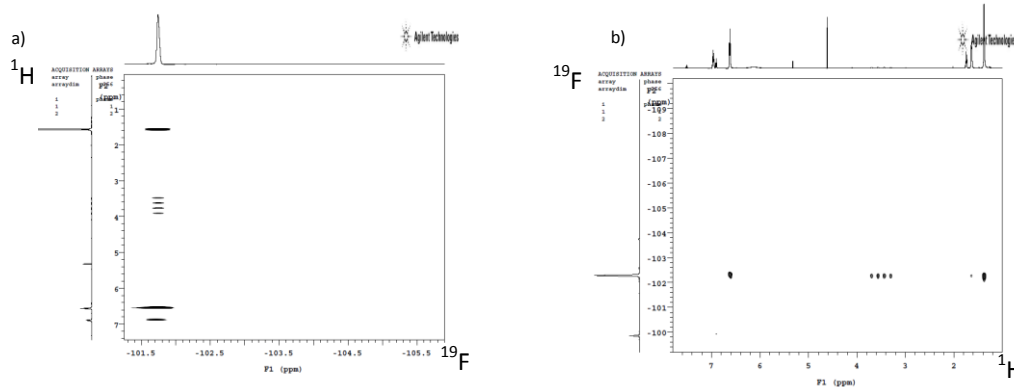


Abbildung 41: ^1H , ^{19}F -HOESY-NMR von a) $[\text{tBu}_3\text{P-H}][\text{H-B}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]$ und b) $[\text{TMP-H}][\text{H-B}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]$.

Die Aktivierung von Wasserstoff mit den beschriebenen Systemen [5-H][H-44] und [7-H][H-44] erwies sich als reversibel bei Raumtemperatur. Setzt man die CD_2Cl_2 -Lösungen der Salze über 24 h gegenüber der Gloveboxatmosphäre aus (wobei das Lösungsmittel verdampft), geben die Salze langsam H_2 frei. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zum Verhalten der auf $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) basierten FLPs, welche auch bei erhöhter Temperatur (120 °C) kein H_2 freisetzen.^[14-15]

Fazit

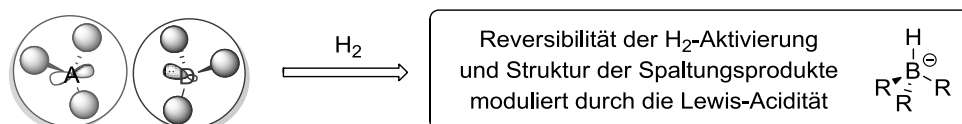


Abbildung 42: Einfluss der FLP Lewis-Säure in der Aktivierung von Wasserstoff.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten wesentliche Einflüsse des elektronischen Charakters der Lewis-Säure auf die FLP-Reaktivität erkannt und gedeutet werden. Ähnlich einer verminderten Lewis-Basizität resultiert eine verminderte Lewis-Acidität in der Rückreaktion der H_2 -Aktivierung bei Raumtemperatur. Mit verminderter Lewis-Acidität wird eine gerichtete Wechselwirkung der Ionenpaare im Festkörper nachweisbar. Die 2D-NMR-Experimente entsprechen der ersten strukturellen Beschreibung von FLP-artigen Hydridoborat-Oniumsalzen in Lösung. Die einzigartigen Eigenschaften dieser neuen FLPs gaben Anlass zur Untersuchung in katalytischen Hydrierungsreaktionen.

4.2.2 Metallfreie Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten

Die verminderte Lewis-Acidität von **44** und die dadurch erhöhte Nucleophilie des resultierenden Hydridions $[H-44]^-$ sollte erlauben, dass:

- 1) Polare, sauerstoffhaltige Substrate die Lewis-Säure schwächer binden und dadurch nicht deaktivieren.
- 2) Elektronenarme Doppelbindungen (z.B. α,β -ungesättigte Substrate) effizienter als mit den bisher verwendeten FLP-Systemen reduziert werden.

Daher wurden Nitroolefine und Acrylate als mögliche Substratklassen gewählt, für die bisher unter Verwendung von FLPs basierend auf $B(C_6F_5)_3$ (**1**) keine katalytische Umsetzung bekannt war. Eigene Testversuche mit **1** in der Hydrierung von Nitroolefinen schlugen fehl, was auf die starke Komplexierung der Substrate an den Katalysator zurückzuführen war.

Zunächst wurde die stöchiometrische Umsetzung von (*E*)- β -Nitrostyrol (**45**) mit vorgebildetem $[5-H][H-44]$ untersucht. Während die stöchiometrische Reduktion rasch und quantitativ ablief (Abbildung 43, obere Reaktion), erwies sich eine katalytische Reaktionsführung als problematisch.

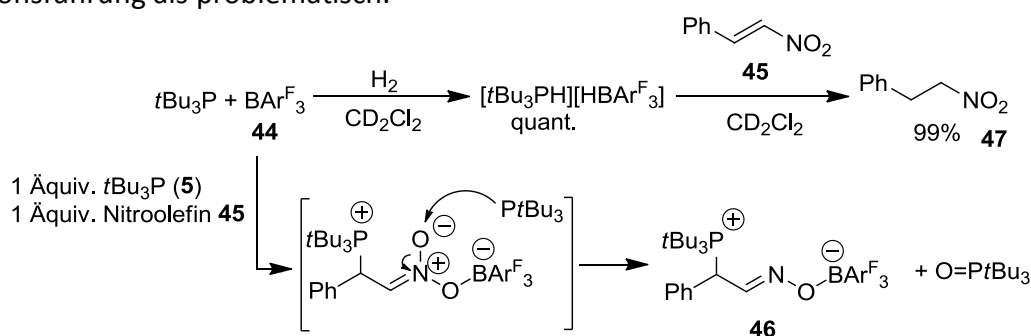


Abbildung 43: Reaktivität von Nitroolefin **45** gegenüber FLP **5/44** ($Ar^F = 2,6-F_2C_6H_3$).

Es ereignete sich eine unerwartete Reaktion zwischen dem freien FLP und dem Nitroolefin **45**. Wurden äquimolare Mengen von **44**, Substrat **45** und zwei Äquivalente von tBu_3P (**5**) in CD_2Cl_2 in Abwesenheit von H_2 gemischt, entstand rasch und selektiv das FLP-stabilisierte Oxim **46** (Abbildung 43, untere Reaktion) sowie Tri-*t*Bu-phosphanoxid. Das Oxim bildete sich vermutlich aus einer konjugaten Addition von **5** in Michael-Position von **45**, aktiviert durch die Lewis-Säure, mit anschließender Reduktion der Nitronat-Zwischenstufe durch das zweite Äquivalent tBu_3P . Die entsprechenden Produkte wurden per NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen und die Struktur von **46** durch Röntgenbeugung belegt (Abbildung 44). Die Reduktion der Nitrogruppe beschreibt einen bisher unbekanntem FLP vermittelten Prozess, wenn auch nicht unter katalytischen Bedingungen.

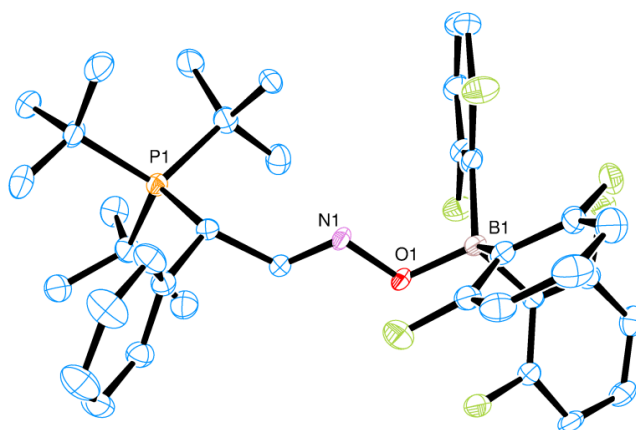


Abbildung 44: Molekulare Struktur des Oxims **46** als Reaktionsprodukt zwischen **45** und FLP **44/2** Äquiv. **5** (Lösungsmittelmoleküle und H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Bei Verwendung des FLPs **44/7** (TMP) trat in Abwesenheit von Wasserstoff keine Reduktion der Nitrogruppe auf - erst nach Zugabe von H_2 ereignete sich eine stöchiometrische Reaktion mit dem FLP. Wie NMR-Spektroskopie und Molekülstrukturanalyse eindeutig belegten, handelte es sich hierbei um das Ammonium-stabilisierte Hydridadditionsprodukt **48** (Abbildung 45).

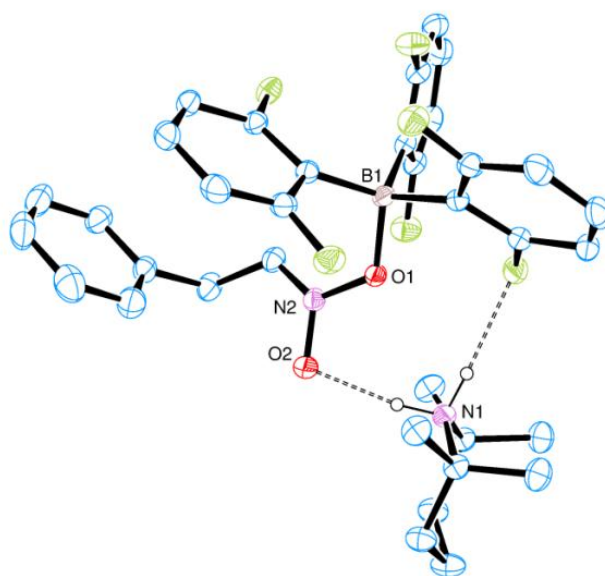
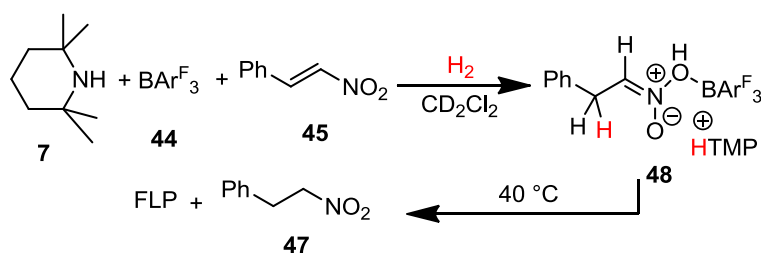
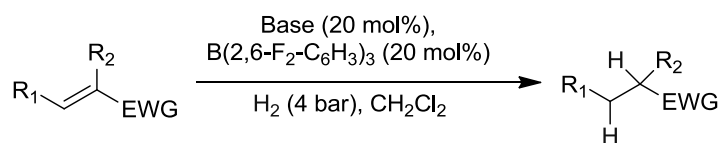


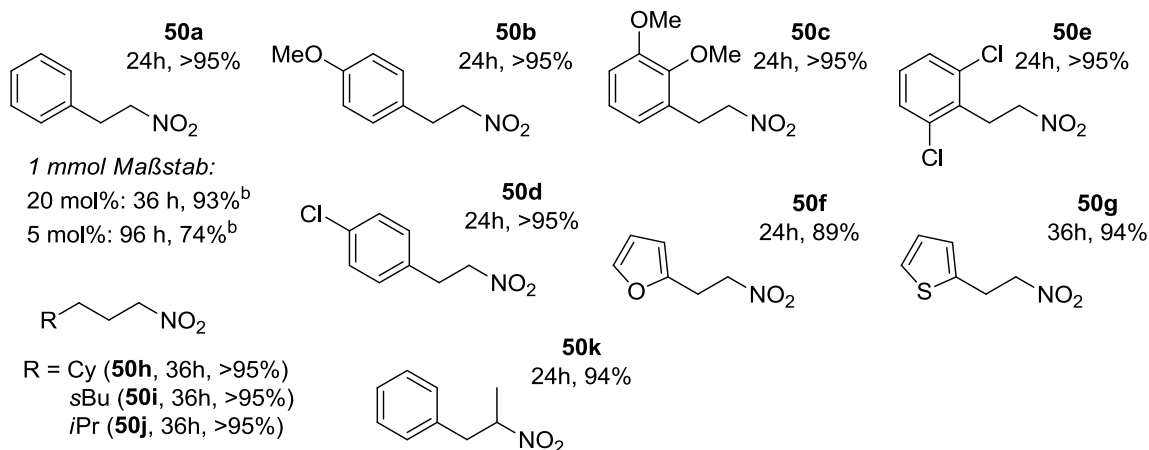
Abbildung 45: Hydrierung des β -Nitrostyrols **45** mit FLP **44/7** und die molekulare Struktur des intermediären Hydridadditionsprodukt **48** (ausgewählte Bindungslängen: H-F 2.14 Å; H-O 1.85 Å; Lösungsmittelmoleküle und ausgewählte H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Dieses Intermediat liefert den Beweis für einen initialen Hydridadditionsmechanismus in der Reduktion elektronenarmer Olefine mit FLPs, wie er in der Literatur bei ähnlichen Substraten diskutiert wurde, aber nicht nachgewiesen werden konnte.^[34-35] Das Erhitzen einer Lösung von **48** auf 40 °C ergab die finale Reduktion zum Nitroalkan **47**. Dennoch konnte die Hydrierung auch mit diesem FLP nicht katalytisch durchgeführt werden. Stattdessen bewirkte TMP als ausreichend starke Base die Henry-artige Addition des gebildeten Nitroalkans **47** an noch vorhandenes Substrat **45** und verhinderte dadurch gute Ausbeuten des Hydrierungsproduktes.

Dieses Problem konnte unter Berücksichtigung der Kenntnisse aus den Untersuchungen der schwachen Lewis-Basen gelöst werden: das Konzept der *transienten Wasserstoffaktivierung*. Für Kombinationen von **44** mit 2,6-Lutidin (**8**) oder Collidin (**49**) ($pK_S(2,6\text{-Lutidin}) = 6.6/$ $pK_S(\text{Collidin}) = 7.4$ vs. $pK_S(\text{TMP}) = 11.1$)^[44] konnte zwar keine H_2 -Aktivierung unter Wasserstoffatmosphäre nachgewiesen werden, sie generierten aber effiziente Katalysatoren für die Reduktion von Nitroolefinen (Tabelle 10).



Nitroolefine: Base: 2,6-Lutidin (**8**); Temp.: 40 °C



Acrylate: Base: Collidin (**49**); Temp.: 25 °C

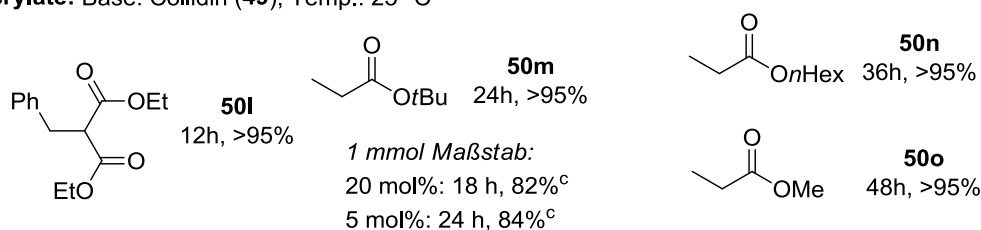


Tabelle 10: FLP-katalysierte Hydrierungen von α,β -ungesättigten Verbindungen. (Reaktion in 0.1 mmol Maßstab, Ausbeute bestimmt per 1H -NMR; ^b isolierte Ausbeute; ^c verminderte isolierte Ausbeute aufgrund hoher Flüchtigkeit des Produktes, 1H -NMR Ausbeute >95 %).

Gleichzeitig blieb die mit stärkeren Basen beobachtete Henry-artige Nebenreaktion aus. Elektronenreiche (**50a-c**) und elektronenarme (**50d-e**) aromatische Nitroolefine wurden in quantitativen Ausbeuten unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Nitroalkanen reduziert. Auch heteroaromatische Verbindungen (**50f-g**) mit zusätzlichen Donorfunktionalitäten erwiesen sich als mögliche Substrate. Ebenfalls aliphatische Nitroolefine wurden toleriert und die reduzierten Produkte wurden in exzellenten Ausbeuten erhalten (**50h-j**). Sogar das trisubstituierte α -Methyl- β -nitrostyrol (**50k**), konnte in 94% Ausbeute hydriert werden. Des Weiteren zeigen diese neuartigen FLPs hohe Aktivität in der katalytischen Hydrierung von α,β -ungesättigten Estern, wobei sich Collidin (**49**) als die geeignetere Base erwies. Das Malonat **50l** konnte unter sehr milden Bedingungen (4 bar H_2 , RT; im Vergleich 60 bar H_2 bei 80 °C^[34]) vollständig und rasch reduziert werden. Identische Bedingungen erlaubten die Hydrierung der Acrylate **50m-50o**, ungeachtet ihrer Ester-Reste. Sogar die quantitative Umsetzung des kleinsten, industriell wichtigen Acrylats **50o** wurde erstmals ermöglicht. Außerdem wurden zwei repräsentative Reduktionen im Maßstab von 1 mmol und geringerer Katalysatormenge (5 mol%) getestet: Verlängerte Reaktionszeiten waren notwendig, aber die Produkte konnten ebenfalls in guten bis exzellenten Ausbeuten isoliert werden (siehe Tabelle 10, 74%–93%). Das Acrylat **50m** wurde dabei innerhalb 24 h mit nur 5 mol% Katalysator hydriert. Die Substratbreite unterstreicht eindrucksvoll die gewonnene Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen mit FLPs auf Basis einer schwächeren Lewis-Säure.

Fazit



Abbildung 46: Schwache Lewis-Säure in FLPs ermöglicht Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten.

Während bisherige Modifikationen der Lewis-Säure meist auf sterische Effekte abzielten („*size exclusion concept*“^[32-33, 74]), wird in dem hier vorgestellten Verfahren funktionelle Gruppen Toleranz ausschließlich durch elektronische Modulation der Lewis-Säure erreicht. Durch gezielte Abstimmung der Stärke von Lewis-Säure und Lewis-Base konnten erstmals Nitroolefine und Acrylate mit einer metallfreien Methode durch molekularen Wasserstoff hydriert werden. Dabei wurden wichtige Reaktionsintermediate identifiziert, die den vermuteten Reaktionsmechanismus bestätigen, und zudem findet erneut das Konzept der *transienten Wasserstoffaktivierung* Anwendung.

4.2.3 Autokatalyse in der metallfreien Hydrierung von Iminen

Die prominenteste und am besten untersuchte FLP-katalysierte Umsetzung ist die Hydrierung von Iminen. Ein Mechanismus dieser Reaktion wurde, wie in Abschnitt 2.2.2 ausführlich dargestellt, vorgeschlagen und theoretisch untermauert. Man kann die Gesamtreaktion der Hydrierung (ohne zusätzliche Lewis-Base) in zwei Schritte unterteilen:

- 1) H₂-Aktivierung durch Imin (als Base) und der Lewis-Säure
- 2) Hydridübertragung vom Hydridoborat auf das Iminiumion.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen wie sich die Absenkung der Lewis-Acidität der verwendeten Lewis-Säure auf die Reaktivität in der Hydrierung von Iminen auswirkt. Um dies zu evaluieren, wurden direkte Vergleiche durchgeführt, wobei ausschließlich die elektronischen Parameter der Lewis-Säure (B(C₆F₅)₃ (**1**) vs. B(2,6-F₂C₆H₃)₃ (**44**), nicht aber die sterische Situation variiert wurden.

Zunächst sollte nur die Fähigkeit der Hydridübertragung der jeweiligen Hydridoborate auf die Imine getestet werden. Dazu wurden die separat präparierten Phosphonium-Hydridoborate [tBu₃P-H][H-B(C₆F₅)₃] und [tBu₃P-H][H-B(2,6-F₂C₆H₃)₃] in stöchiometrischer Menge mit dem Aldimin **51** bei Raumtemperatur in CD₂Cl₂ zusammengegeben und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 47).

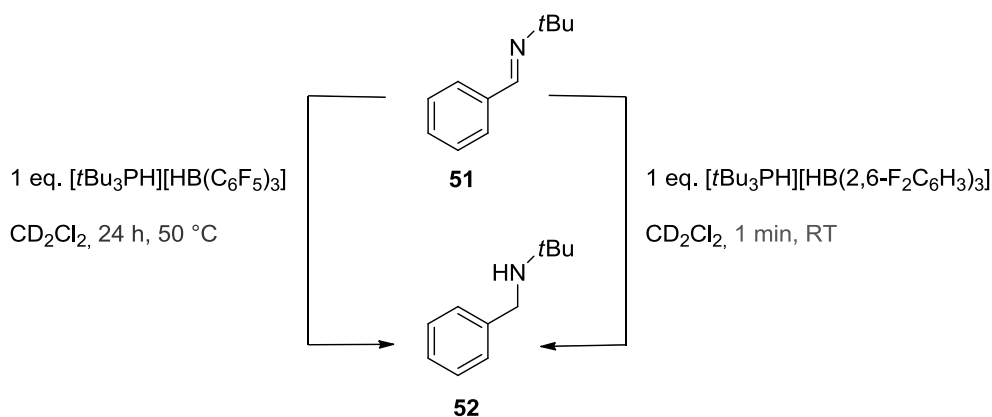


Abbildung 47: Unterschiedliche Hydridübertragungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Lewis-Säure.

Mit dem Phosphonium-Hydridoborat von B(2,6-F₂C₆H₃)₃ ([**5-H**][**H-44**]) war die Hydrierung sofort abgeschlossen, während die Reaktion mit dem Phosphonium-Hydridoborat von B(C₆F₅)₃ ([**5-H**][**H-1**]) erst nach 24 h bei 50 °C vollständig abgelaufen war. Da das Imin durch das Phosphoniumion in beiden Fällen im gleichen Maß protoniert wird, war daraus zu schließen, dass die Hydridübertragung mit dem stärker nukleophilen [H-B(2,6-F₂C₆H₃)₃]⁻ deutlich schneller abläuft als mit dem unreaktiveren [H-B(C₆F₅)₃]⁻ (**[1-H]**⁻). Von PAPAÍ *et. al*

wurde entsprechend berechnet, dass der Hydridtransfer von $[1-H]^-$ auf das unprotonierte Imin **51** thermodynamisch sehr ungünstig ist (+ 73.8 kcal/mol).^[29]

Als nächstes wurde die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Hydrierung in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur mit jeweils 10 mol% Boran (**1** bzw. **44**) als Katalysator per NMR-Spektroskopie verfolgt. Erstaunlicherweise betrug nach 4 h Reaktionszeit unter exakt identischen Bedingungen der Umsatz mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) bereits 20%, mit $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ (**44**) hingegen war die Reaktion erst zu <3% abgelaufen. Da aus dem vorhergehenden Versuch bekannt war, dass im Fall der schwächeren Lewis-Säure **44** die Hydridübertragung schneller verläuft als mit **1**, konnte der nun beobachtete Geschwindigkeitsunterschied nur aus einer langsameren H_2 -Aktivierung zwischen **44** und **51** resultieren (Abbildung 48).

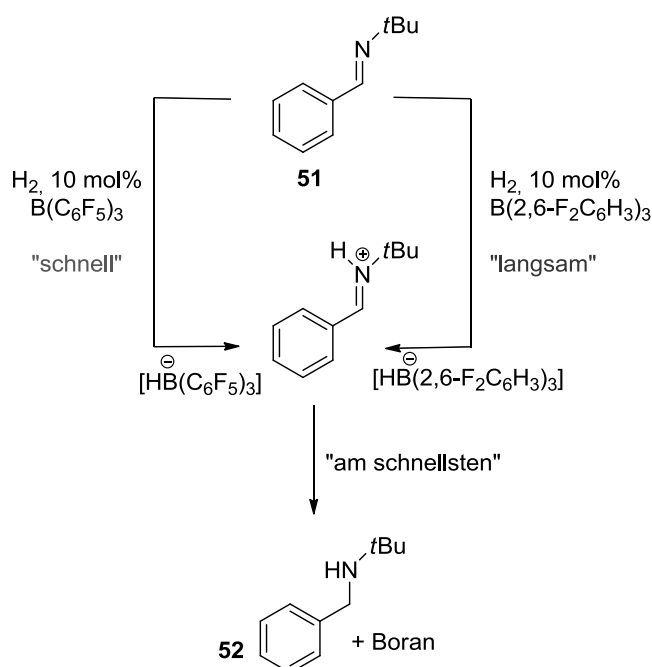


Abbildung 48: Unterschiedliche H_2 -Spaltungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Lewis-Säure.

Das bedeutet, für den Gesamtprozess der Katalyse mit $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ (**44**) ist die Wasserstoffspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Steigungen der Zeit-Umsatz-Verläufe änderten sich allerdings drastisch wie durch weitere NMR-spektroskopische Verfolgung der Hydrierung gezeigt wurde (Abbildung 49). Während die Reaktionsgeschwindigkeit mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) bei höheren Umsätzen abnimmt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ (**44**) mit dem Reaktionsverlauf an. Es liegt folglich eine Autokatalyse vor. Dieser Sachverhalt lässt sich einfach durch die zuvor ermittelten Zusammenhänge erklären. Das erzeugte Produkt **52** ist basischer als das Imin-Substrat **51**. Mit einer stärkeren Base kann die schwächere Lewis-Säure **44** effizienter

Wasserstoff aktivieren. Sobald Hydridoborat vorliegt, wird das Hydrid durch die hohe Nukleophilie von $[\text{H-44}]^-$ verzögerungsfrei auf das Imin übertragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt folglich mit Zunahme der Aminkonzentration.

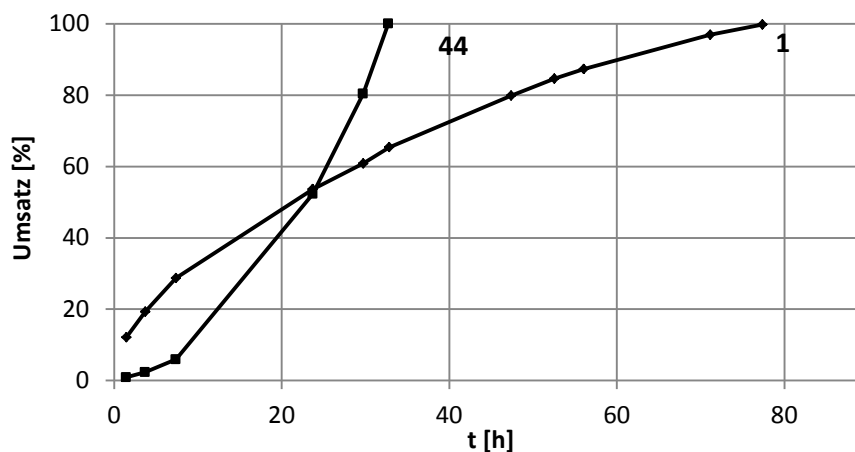


Abbildung 49: Auftragung Zeit gegen Umsatz für die Hydrierung von **51** mit den elektronisch unterschiedlichen Boranen **1** und **44** (10 mol%, RT, CD_2Cl_2).

Die Möglichkeit der Autokatalyse in dieser Reaktion wurde bereits postuliert^[28b] und theoretisch für möglich erklärt,^[29] experimentelle Belege blieben allerdings bisher aus. Wie man aus Abbildung 49 erkennen kann, liegt der Fall der Autokatalyse nur für den elektronisch modifizierten Katalysator **44** vor. Erst wenn die H_2 -Aktivierung den geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalyse-Zyklus darstellt, tritt der Fall der Autokatalyse ein.

Als Folgerung aus diesen Beobachtungen lässt sich ableiten, dass die Zugabe einer „Hilfsbase“, die die H_2 -Spaltung schon zu Beginn der Reaktion beschleunigt, aber das Proton anschließend bereitwillig genug auf das Produkt **52** überträgt, die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit erhöhen sollte. Dazu ist bei der Wahl der Hilfsbase auf einen geeigneten pK_S -Wert (der korrespondierenden Säure) zu achten. Tatsächlich war die Hydrierung von **51** mit 10 mol% eines FLPs bestehend aus **44** und der Hilfsbase DABCO (**20**) bereits nach 4 h zu >99% abgeschlossen (vgl. aus Abbildung 49, ohne Hilfsbase ca. 7% Umsatz nach 4 h). Somit wurde die Reaktion unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse deutlich optimiert.

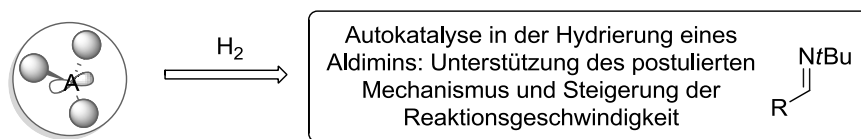
Fazit

Abbildung 50: Schwache Lewis-Säure führt zur Autokatalyse in der FLP-Hydrierung von Iminen.

Natürlich sind die Möglichkeiten die sich aus der Autokatalyse und den Erkenntnissen zu FLP-artigen Hydrierung von Iminen zu diesem Zeitpunkt ergeben haben noch nicht ausschöpfend ergründet. Diese Beobachtung sollte dazu anregen, die Hydrierungen anderer Substrate unter einem solchen Aspekt zu untersuchen, um sie dadurch besser verstehen und optimieren zu können. Beispielsweise wurde auch schon bei der Reduktion eines weniger basischen Sulfoxidimins mit **1** beobachtet, dass durch die Zugabe der Hilfsbase PMe_3 die Reaktionsgeschwindigkeit steigt^[28a] – ein Effekt, der durch diese Beobachtungen nun gut erklärt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gezielte Modulation der Lewis-Säure hin zu geringerer Lewis-Acidität wesentliche Fortschritte für das Verständnis und das katalytische Einsatzspektrum von FLPs lieferte. Reversible H_2 -Aktivierung und eindrucksvolle Strukturmerkmale der FLP-Onium-Hydridoborate wurden beschrieben. FLPs wurden erstmals in der katalytischen Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten etabliert, wobei das Konzept der *transienten Wasserstoffaktivierung* in seiner Generalität bestätigt werden konnte. Durch kinetische Untersuchungen der Hydrierung von Iminen wurde erstmals eine Autokatalyse in einer FLP-Reaktion nachgewiesen und die Erkenntnisse zur Reaktionsoptimierung verwendet.

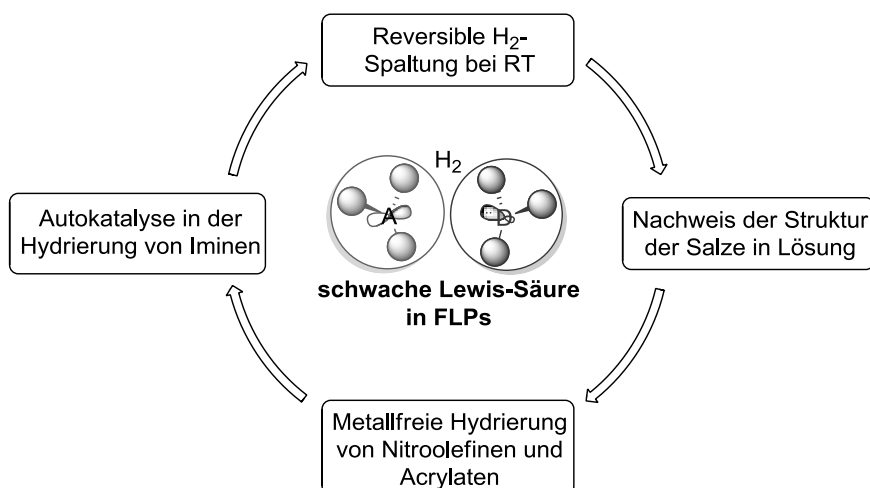


Abbildung 51: Verwendung und Verständnis von schwachen Lewis-Säuren in FLPs.

4.3 FLPs basierend auf [2.2]-Paracyclophan: Neue Säuren, neue Basen, neue Reaktivität

4.3.1 Allgemeines

Neben der bereits untersuchten Lewis-Basizität und der Lewis-Acidität ist zu erwarten, dass auch der Abstand der Reaktionszentren zueinander (besonders in intramolekularen FLPs) einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität von FLPs hat.

Die definierte Kontrolle des intramolekularen Abstands zweier katalytisch aktiver Gruppen zueinander stellt einen vielversprechenden Ansatz zum Verständnisgewinn der Reaktivität und zur Erzeugung aktiver Katalysatoren dar. Die geringe Anzahl an Freiheitsgraden im molekularen Rückgrat ist dafür eine Grundvoraussetzung, da nur so der definierte Abstand dieser funktionellen Gruppen gewährleistet werden kann. Das [2.2]-Paracyclophangerüst ([2.2]-PC **53**, Abbildung 52) eignet sich durch seine hohe Rigidität vornehmlich für solche Belange und wurde bereits zum Aufbau hocheffizienter Katalysatoren im Bereich der Übergangsmetallkatalyse verwendet.^[75] Es erwiesen sich z.B. die *pseudo-geminal* substituierten Liganden GemPhos (**38**) und CyGemPhos (**55**) als besonders effizient in der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Amiden. Dabei stellte sich heraus, dass der gegenseitige Abstand der Donorzentren von entscheidender Bedeutung ist.^[66, 76]

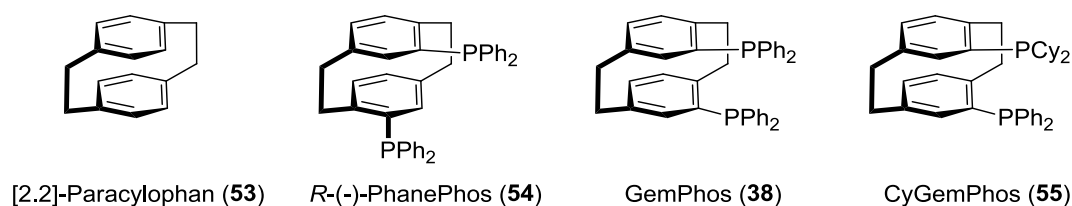


Abbildung 52: [2.2]-Paracyclophan und darauf basierende Bisphosphane.

Da das [2.2]-PC Gerüst nach der Einführung eines Substituenten in beliebiger Position planare Chiralität aufweist, liegt sein Potential besonders in der Erzeugung von Liganden für die asymmetrischen Katalyse.^[77] Der kommerziell erhältliche Phosphanligand PhanePhos (**54**) wurde bereits mit unterschiedlichen Metallen in etlichen asymmetrischer Transformationen mit hervorragender Enantioselektivität eingesetzt.^[78] Im Bereich der metallfreien Organokatalyse wurde das [2.2]-PC als stereoinduzierendes Element in Wasserstoffbrückendonor-Katalysatoren ausschöpfend untersucht.^[79]

Im Kontext der FLP-Reaktivität sollten unter Verwendung des [2.2]-PCs folgende Zielstrukturen hergestellt und untersucht werden:

- 1) Synthese einer chiralen [2.2]-PC Lewis-Säure und deren Verwendung in der H₂-Aktivierung und in der Katalyse (Abschnitt 4.3.2)
- 2) Synthese von chiralen [2.2]-PC Lewis-Basen und deren Verwendung in der H₂-Aktivierung (Abschnitt 4.3.3)
- 3) Synthese von bifunktionalen, intramolekularen [2.2]-PC FLPs (Abschnitt 4.3.4)
- 4) Untersuchung von [2.2]-PC-Bisphosphanen in der H₂-Aktivierung und deren Verwendung in der Katalyse (Abschnitt 4.3.5)

4.3.2 Eine Lewis-Säure basierend auf [2.2]-Paracyclophan

Es ist zu vermuten, dass der sterische Anspruch eines [2.2]-PC Substituenten ausreichend groß ist, um ihn ohne Verlust des für FLPs notwendigen sterischen Anspruchs gegen einen C₆F₅-Ring in B(C₆F₅)₃ austauschen zu können. Um die angestrebte chirale Lewis-Säure 4-B(C₆F₅)₂-[2.2]-PC **56** in enantiomerenreiner Form darzustellen, war zunächst die Entwicklung einer einfachen Synthese des enantiomerenreinen Vorläufers (*R_p*) oder (*S_p*)-4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*S_p/R_p*)-**57** notwendig. Zwar existierte bereits eine Synthese zu dieser Verbindung, allerdings über fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von lediglich 15%.^[80] Um einen möglichst unkomplizierten Zugang zu erreichen, war die Effizienz der Racematspaltung und der dabei durchführbare Maßstab entscheidend. Da sich die Racematspaltung auf Stufe der 4-[2.2]-Paracyclophancarbonsäure **58** als zuverlässige Methode bereits bewährt hatte^[79c] und die Carboxylgruppe eine reichhaltige Folgechemie erlaubt, wurde als erstes eine solche Route angedacht. Die enantiomerenreine 4-[2.2]-Paracyclophancarbonsäure (*S_p*)-**58** wurde in das Säurechlorid **59** überführt und sollte durch ein BARTON Halo-Decarboxylierung direkt in das Bromid **57** umgesetzt werden (Abbildung 53).^[81] Leider zeigte sich trotz Variation der Reaktionstemperatur und der Stöchiometrie keinerlei Umsetzungen. Außerdem führte auch die Verwendung von HUNSDIECKER-Bedingungen (Silberacetat + Br₂) nicht zum Erfolg.^[82]

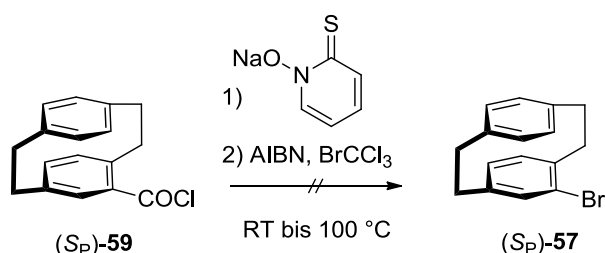


Abbildung 53: Studien zur Barton Halo-Decarboxylierung von 4-[2.2]-Paracyclophancarbonsäurechlorid **59**.

Anschließend wurde versucht, anhand direkter Decarboxylierungsmethoden von 4-Brom-13-carboxy-[2.2]-paracyclophan (**60**) zum gewünschten Produkt zu gelangen (Abbildung 54).^[83] Die Bromocarbonsäure **60** kann aber über drei unkomplizierte Schritte aus der [2.2]-PC-Carbonsäure **58** erhalten werden (Abbildung 54).^[79c]

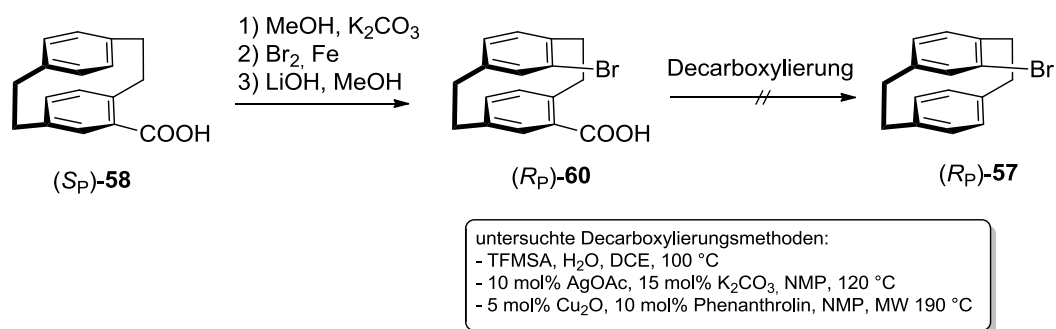


Abbildung 54: Darstellung und Studien zur Decarboxylierung von 4-Brom-13-carboxy-[2.2]-paracyclophan (**60**).

Jedoch lieferte keine der verwendeten Decarboxylierungs-Methoden das Produkt **57** in ausreichenden Ausbeuten (max. Spuren wurden per GC/MS ermittelt). Es wurde daraus geschlossen, dass die bei den decarboxylierenden Methoden durchlaufene anionische oder radikalische Zwischenstufe am [2.2]-PC zu schlecht stabilisiert wird, um eine Reaktion zu ermöglichen.

Die nächste Strategie machte Gebrauch von der Racematspaltung der diastereomeren Sulfoxide des [2.2]-PC **61** - eine von REICH eingeführte und von ROWLANDS weiterverfolgte Strategie (Abbildung 55).^[84] Zwar wurden von ROWLANDS durch Metallierung der Sulfoxide und anschließender Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen bereits einige enantiomerenreine [2.2]-PC-Derivate synthetisiert, allerdings wurde keine Methode zur Installation eines Brom-Substituenten beschrieben. Nach Metallierung mit *t*-Butyl-Lithium erwies sich Dibrommethan als geeignetes Bromelektrophil, welches wesentlich bessere Ausbeuten als NBS oder CBr₄ lieferte. Die Reproduktion der von ROWLANDS vorgeschlagenen Reaktionsbedingungen führte überraschenderweise zum teilweisen Verlust der Stereoinformation. Die Bestimmung der „enantiomeren Reinheit“ wurde im Rahmen der synthetischen Studien von ROWLANDS meist nur mittels optischer Lichtdrehung durchgeführt. Der Erhalt der Stereoinformation beim Sulfoxid-Lithium-Austausch erschien jedoch sehr empfindlich gegenüber der Temperatur, den Äquivalenten und der Art des Alkylolithiums sowie der Reaktionsdauer. Erst durch die rasche, inverse Zugabe (Sulfoxid (*R_p,S_s*)-**61** über 2 min zu einer Lösung von *t*BuLi in THF) unter strikter Temperaturkontrolle lieferte enantiomerenreines (*R_p*)-4-Brom-[2.2]-paracyclophan (*R_p*)-**57** in guter Ausbeute.

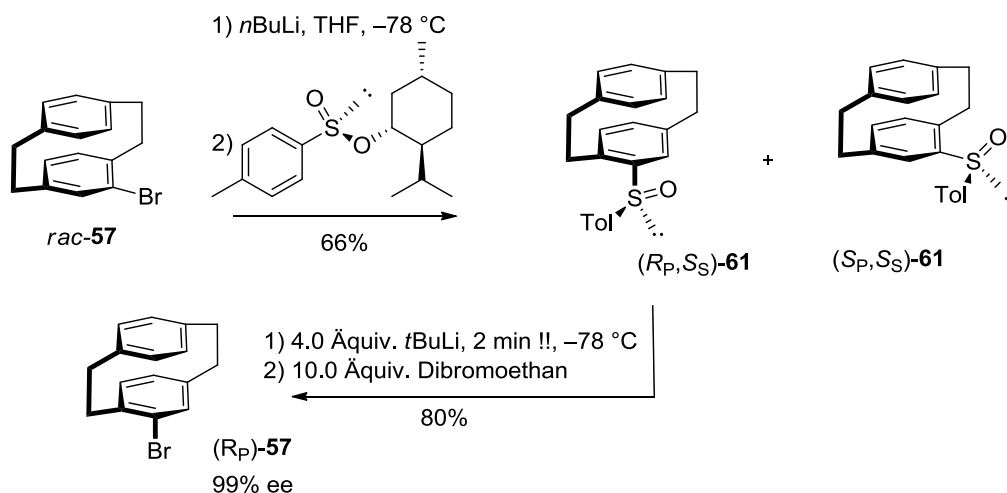


Abbildung 55: Darstellung von enantiomerenreinem (*R_p*)-4-Brom-[2.2]-paracyclophan (**57**).

Mit diesem verlässlichen Zugang zu enantiomerenreinem (*R_p*)-4-Brom-[2.2]-paracyclophan (**57**) konnte schließlich mit der Synthese der [2.2]-PC Lewis-Säure **56** begonnen werden. Alle anfänglichen Versuche zu deren Synthese wurden allerdings zunächst mit racemischem Material von **57** durchgeführt.

Als Ausgangspunkt für die erste Synthese-Strategie wurde zunächst ein Bor-Atom in Form des Boronsäureesters **62** am [2.2]-PC in guter Ausbeute installiert (Abbildung 56).^[85] Die Alkoxyreste sollten nun gegen Arylgruppen ausgetauscht werden. Alle Versuche des Substituentenaustauschs am B-Atom (C_6F_5 mit CuC_6F_5 ^[86] oder $BrMgC_6F_5$ ^[87]/Ph mit PhLi) schlugen fehl und ausschließlich Startmaterial wurde jeweils isoliert. Offensichtlich unterbindet die deutliche stärkere B-O Bindung in Kombination mit dem Chelateffekt des Pinakols jegliche Reaktion von **62** mit Metallarylen.^[88]

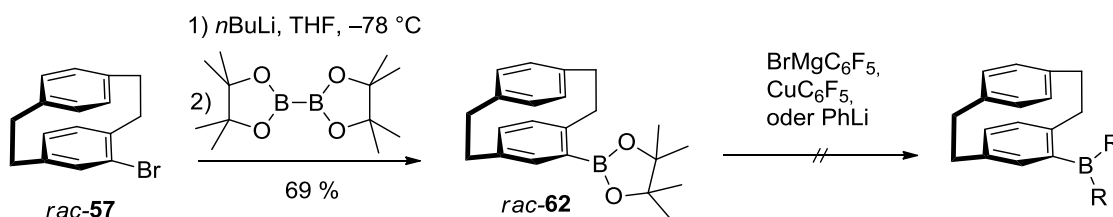


Abbildung 56: Studien zur Darstellung einer [2.2]-PC Lewis-Säure via Boronsäureester **62**.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde versucht, den Substituenten am Bor-Atom einen labileren Charakter in Form von leicht substituierbaren Bromid-Resten zu verleihen (Abbildung 57). Dazu wurde [2.2]-PC-SiMe₃ **63**^[84a] dargestellt, um anschließend eine BBr₂-Gruppe durch Metathese der TMS-Gruppe mit BBr₃ einzuführen.^[89] Die Br-Reste sollten dann *in situ* durch Reaktion mit den entsprechenden Metallarylen ersetzt werden.^[90] Leider wurde auf diese Weise ausschließlich unsubstituiertes [2.2]-PC erhalten, wobei bisher

nicht geklärt wurde, ob dies an der schwachen PC-B-Bindung im intermediären [2.2]-PC-BBr₂ oder an Spuren von H₂O gelegen haben könnte.

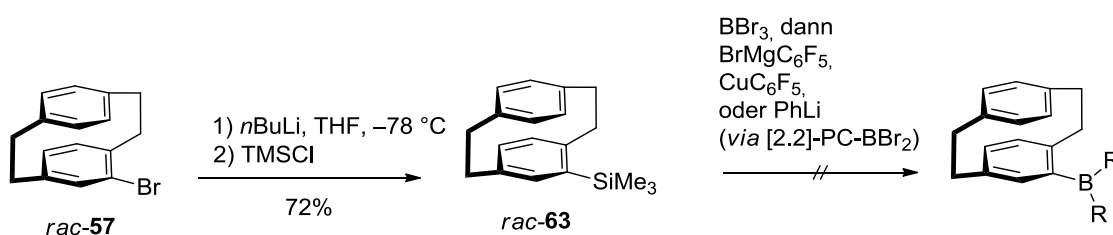


Abbildung 57: Studien zur Darstellung einer [2.2]-PC Lewis-Säure via [2.2]-PC-BBr₂.

Schlussendlich erwies es sich am effizientesten, den B(C₆F₅)₂-Rest direkt in einer Stufe am [2.2]-PC einzuführen. Zunächst musste dafür jedoch beachtet werden, dass die Synthese des 4-Lithio-[2.2]-PCs nicht mehr im gewohnten Lösungsmittel THF durchgeführt werden konnte, da ein solch stark koordinierendes Lösungsmittel eine Umsetzung mit den stark Lewis-aciden XB(C₆F₅)₂-Elektrophilen nicht gestattet. Aus diesem Grund wurden Bedingungen für die Lithiierung von 4-Brom-[2.2]-PC (**57**) in schwächer koordinierenden Lösungsmitteln gesucht. In Toluol oder Hexan blieb unter Verwendung von *t*BuLi oder *n*BuLi bei Raumtemperatur jegliche Reaktion aus. Auch die Verwendung gemischter Lösungsmittelsysteme (Toluol/Hexan/Et₂O) mit *t*BuLi oder *n*BuLi führte zu keiner Umsetzung. Als hauptsächlicher Grund hierfür ist die schlechte Löslichkeit von **57** in diesen Lösungsmitteln in Kombination mit der reaktionshemmenden Aggregation der Lithiumorganyle zu vermuten.^[91] Erst die Verwendung von reinem Et₂O bei -10 °C bis 20 °C und *n*BuLi über einen ausreichenden Zeitraum von 12 h ermöglichten die Synthese von 4-Lithio-[2.2]-PC in einem zu THF alternativen Lösungsmittel. Die für den folgenden Schritt prinzipiell geeigneten Elektrophile sind entweder das leicht zugängliche, aber thermisch instabile, Et₂O-FB(C₆F₅)₂ (**64**)^[87] oder das aufwendig zu synthetisierende, aber thermisch stabile, ClB(C₆F₅)₂ (**65**)^[92] (für modifizierte Synthese siehe Experimenteller Teil). Die Umsetzung von 4-Lithio-[2.2]-PC mit Et₂O-FB(C₆F₅)₂ **64** in Et₂O lieferte die gewünschte Verbindung 4-B(C₆F₅)₂-[2.2]-PC **56** in nur sehr geringer Ausbeute (ca. 5%), neben hauptsächlich unsubstituiertem [2.2]-PC **53**.

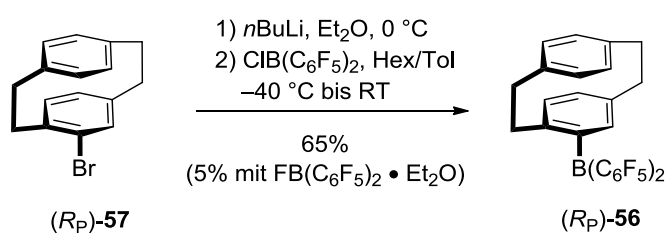


Abbildung 58: Darstellung der [2.2]-PC Lewis-Säure **56**.

Es ist davon auszugehen, dass die langsame Reaktivität des 4-Lithio-[2.2]-PC gegenüber dem thermisch instabilen $\text{Et}_2\text{O-FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**64**) zu deutlichen Nebenreaktionen führt. Mit $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**65**) wurde eine weitaus bessere Ausbeute erreicht, allerdings musste dazu das Lösungsmittel Et_2O nach erfolgter Lithiierung gegen eine Hexan/Toluol Mischung (1:1) getauscht werden. Die chirale [2.2]-PC Lewis-Säure konnte so, nach Umkristallisation aus Pentan, in 65% Ausbeute erhalten werden.

Die reine Verbindung **56** zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei 60.8 ppm charakteristisch für trigonal-planare Boratome. Auch die Differenz der chemischen Verschiebungen von 11.0 ppm zwischen den ^{19}F -NMR Signalen von *para* und *meta* F-Substituenten im C_6F_5 -Fragment weist deutlich auf ein neutrales Boratom hin.^[93]

Farblose Kristalle geeignet für die Röntgenbeugungsanalyse konnten durch Kühlen einer Lösung von **56** in Pentan auf -35 °C erhalten werden. Die molekulare Struktur (Abbildung 59) zeigt die propellerartige Anordnung der Substituenten um das trigonal-planare Borzentrum, wie sie für Arylborane beschrieben und zu erwarten ist.^[94]

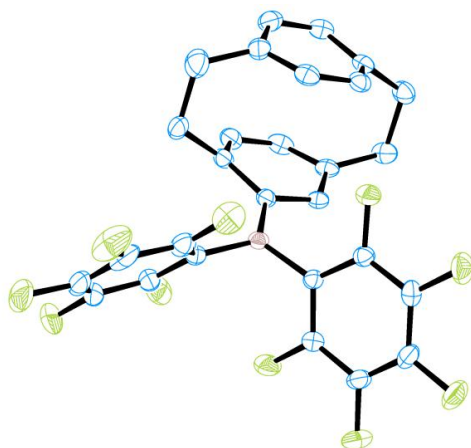


Abbildung 59: Molekulare Struktur der [2.2]-PC Lewis-Säure **56** (H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die B-C Bindungslängen zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen der PC-B-Bindung (1.53(1) Å) und der (C_6F_5) -B Bindung (1.58(1) Å). Das [2.2]-PC ist nur um 8° aus der BC_3 -Ebene gedreht, woraus auch die kurze Bindung durch eine effiziente π -Donation des elektronenreichen Aromaten in das freie p-Bor-Orbital zu erklären ist. Diese Anordnung zwingt die C_6F_5 -Ringe zu einem sehr großen Torsionswinkel von 63° bzw. 64° . Die Geometrie unterscheidet sich damit wesentlich von der Struktur des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Mes}$ (**19**), bei welchem der elektronenreiche Aromat um 72° aus der Ebene gedreht ist, die C_6F_5 -Ringe jedoch nur um 36° bzw. 47° gedreht sind.^[95]

Des Weiteren ist erwähnenswert, dass die hier gezeigte Struktur das erste Beispiel eines substituierten [2.2]-PC darstellt, bei der die beiden Methylenbrücken in ekliptischer Konformation zueinander angeordnet sind, und nicht wie gewöhnlich gestaffelt stehen (Abbildung 60).

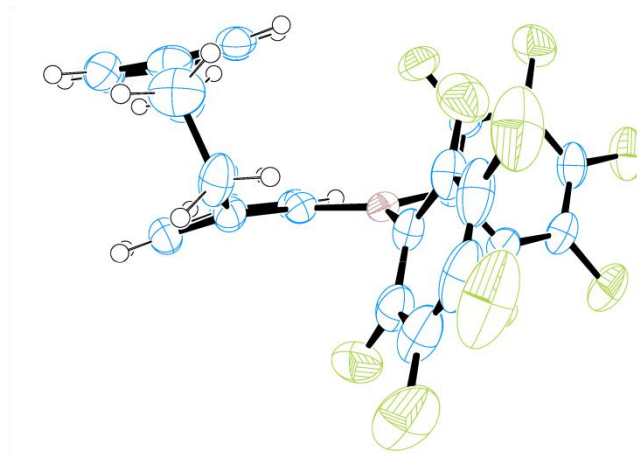


Abbildung 60: Molekulare Struktur der [2.2]-PC Lewis-Säure **56** (Ansicht entlang der Methylenbrücken des [2.2]-PC).

Diese Eigenart könnte seinen Ursprung in der stark Lewis-aciden Funktionalität und einer dadurch veränderten transannularen Wechselwirkung der [2.2]-PC-Aromaten finden.^[96]

Zur Bestimmung der Lewis-Acidität wurde die GUTMANN-BECKETT und die CHILDS Methode angewendet (wie bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben). Die GUTMANN-BECKETT Methode ergab 92% Lewis-Acidität im vgl. zur vollständig fluorierten Säure **1** (Tabelle 11). Im Unterschied dazu ergab die mit *trans*-Crotonaldehyd (CHILDS-Methode) ermittelte Säurestärke nur 33% rel. Lewis-Acidität. Die Beobachtungen sind ähnlich den von ASHLEY *et al.* gemachten Bestimmung der Lewis-Acidität einer Reihe von Perchloroarylboranen.^[72b] Die Komplexierungseigenschaften der Referenz-Lewis-Base werden durch elektronische *und* sterische Faktoren kontrolliert.

Lewis Säure	Et ₃ P=O		Crotonaldehyd	
	³¹ P-NMR /ppm	Δδ /ppm	¹ H-NMR /ppm	Δδ /ppm
---	51.5	-	6.85	-
B(C ₆ F ₅) ₃	78.1	26.6	7.90	1.05
56	75.9	24.4	7.20	0.35

Tabelle 11: Bestimmung der relativen Lewis-Acidität von **56**.

Neben dem Absinken der Säurestärke bewirkt der [2.2]-PC Substituent eine deutliche Zunahme des sterischen Anspruchs (vgl. Abbildung 59). Dieser zusätzliche Faktor bedeutet

eine stärkere sterische Abstoßung mit Substituenten an der Lewis-Base und ist stärker ausgeprägt für Crotonaldehyd (CHILDS, C=O Bindungslänge 1.21 Å) als für das Phosphanoxid (GUTMANN-BECKETT, P=O 1.46 Å). Das Donoratom ist bei der GUTMANN-BECKETT Methode weiter von den Substituenten entfernt, was sich darin ausprägt, dass die Komplexbildung mit dem Phosphanoxid effizienter stattfinden kann. Vom Addukt zwischen **56** und Triethylphosphanoxid konnte die molekulare Struktur erhalten werden. In der Einheitszelle kristallisieren zwei unterschiedliche Konformere (Abbildung 61).

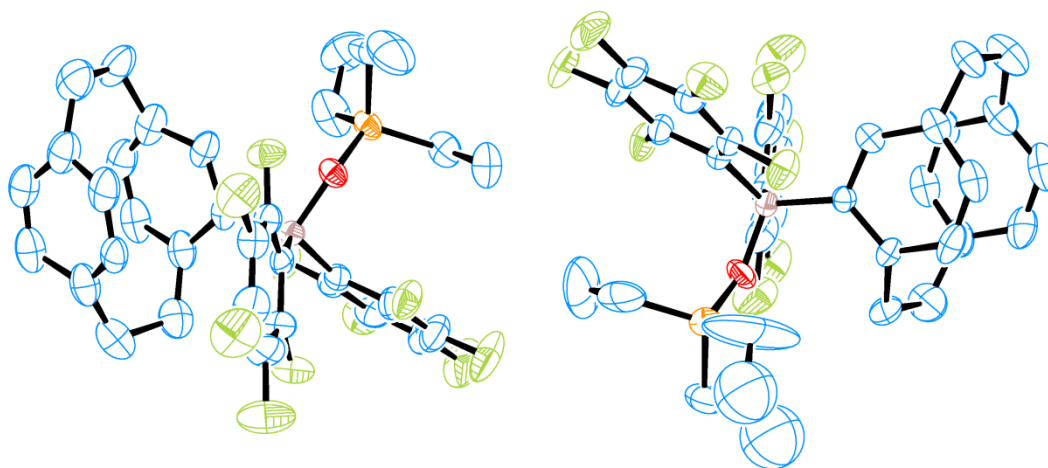


Abbildung 61: Molekulare Struktur von **56**-OPEt₃ (H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Der erhöhte sterische Anspruch von **56** im Vgl. zu **1** beeinflusst sehr deutlich das Verhalten in der Aktivierung von H₂ in Bezug auf geeignete Lewis-Basen. Die sehr großen Phosphane Mes₃P (**6**), *o*Tol₃P oder *t*Bu₃P (**5**) bildeten wie erwartet keine Addukte, allerdings wurde auch keine H₂-Aktivierung beobachtet. Ebenso mit den stickstoffhaltigen Lewis-Basen 2,6-Lutidin (**8**) und TMP (**7**) konnte keine Wasserstoffaktivierung nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der katalytischen Aktivität und dem „*size exclusion principle*“ von Soós *et al.*, worin postuliert wird, dass für FLP artige Reaktivität die Bildung eines „Encounter Komplex“ mit dem geeigneten Abstand notwendig ist (siehe auch 2.2.2).^[32-33, 74] Mit dem etwas kleineren Phosphan Cy₃P wurde die heterolytische Spaltung von H₂ zwar beobachtet, aber der konkurrierende *para*-Angriff der nukleophilen Base an den C₆F₅-Ringen disqualifizierte diese Kombination für weitere Untersuchung und einer Anwendung in der Katalyse.^[13b, 97] Erst durch Verwendung der kleinen Stickstoffbasen DABCO (**20**) oder Chinuclidin (**66**) konnte eine schnelle H₂-Aktivierung ohne Nebenreaktion erreicht werden. Mit überschüssigem **20** bzw. **66** und **56** in Toluol unter H₂-Atmosphäre fielen die Ammonium-Hydridoborate **67** bzw. **68** als saubere Produkte innerhalb weniger Minuten aus

(Abbildung 62). Das ^1H -NMR Spektrum von **67** mit dem breiten Multipllett bei $\delta = 3.94$ ppm und das Dublett im ^{11}B -NMR Spektrum bei $\delta = -20.2$ ppm ($J_{\text{BH}} = 85$ Hz) bestätigten die Bildung eines Hydridoborat-Anions. Das ^{19}F -NMR Spektrum zeigte zwei Sätze von C_6F_5 -Signalen [$\delta = -130.7$ (*ortho*), -132.6 (*ortho*), -163.7 (*para*), -164.9 (*para*), -166.2 (*meta*), -167.2 (*meta*)], was auf das Vorliegen zweier diastereotoper C_6F_5 Ringe hindeutet. Die erhaltenen NMR-Spektren für **68** sind vergleichbar. Überraschenderweise ergeben die Integration der ^1H -NMR Spektren beider Salze eine 1:2 Stöchiometrie von [2.2]-PC-Gerüst **56** zu Stickstoffbase **20/66**.

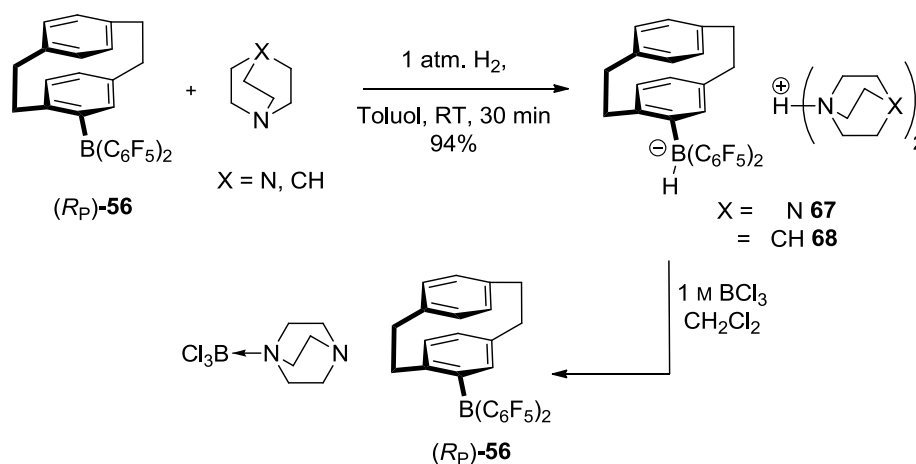


Abbildung 62: Anwendung von **56** in der Aktivierung von H_2 in Kombination mit den Aminbasen **20/66**.

Das erhaltene Salz **67** konnte durch Reaktion mit überschüssigem BCl_3 (1M Lsg. in CH_2Cl_2) wieder in das freie Boran **56** überführt werden, wobei unter H_2 -Freisetzung das BCl_3 -DABCO Addukt nach Zugabe von Pentan ausfällt.

Als nächstes wurde eine mögliche Stereoinduktion in der Reduktion des Ketamins **69** durch das chirale Boran $(R_P)\text{-56}$ untersucht. Die Reduktion mit 10 mol% Boran $(R_P)\text{-56}$ in Toluol unter 4 bar H_2 begann erst durch das Erhitzen der Mischung auf 110 °C und das Produkt wurde ohne Enantiomerenüberschuss erhalten. Bei Reaktionsführung unter Verwendung des Salzes **67** in CD_2Cl_2 verlief die Reaktion jedoch schon bei 50 °C in quantitativer Ausbeute und im Produkt wurde 26% *ee* ermittelt.

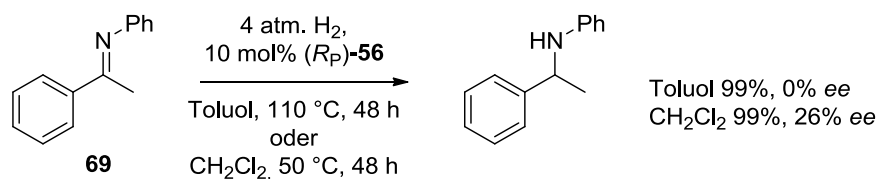


Abbildung 63: Katalytische Untersuchungen mit **56/67** in der Reduktion des Ketamins **69**.

Da eine Derivatisierung des [2.2]-PC-Gerüsts zum Erreichen einer besseren Selektivität relativ aufwendig ist, wurde die asymmetrische Hydrierung mit einer [2.2]-PC-Lewis-Säure nicht mehr weiter verfolgt.

Fazit

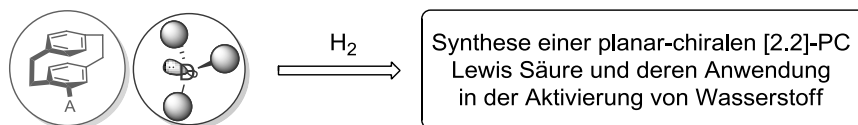


Abbildung 64: Eine planar-chirale Lewis-Säure in der FLP Chemie.

Im Rahmen dieser Untersuchung konnte eine effiziente Synthese des enantiomerenreinen ubiquitären 4-Br-[2.2]-PC **57** und der ersten planar-chiralen Lewis-Säure **56** entwickelt werden. Deren molekulare Struktur, Lewis-Säure-Eigenschaften und das Verhalten in der Aktivierung von H_2 mit kleinen Lewis-Basen wurden untersucht. Trotz der niedrigen Stereoinduktion in der katalytischen Hydrierung lieferte die Synthese und Untersuchung einen wichtigen Beitrag zum Verständnisgewinn der Reaktivität von Frustrierten Lewis-Paaren und zur Abschätzung metallfreier Systeme für die asymmetrische FLP-Katalyse.

4.3.3 Lewis-Basen basierend auf [2.2]-Paracyclophan

Ebenso wie eine Lewis-Säure, die auf dem [2.2]-Paracyclophan basiert, sollten auch Phosphor- und Stickstoff-haltige [2.2]-PC-Lewis-Basen dargestellt und auf ihre Reaktivität untersucht werden.

Die Synthese des *rac*-[2.2]-Paracyclophan-4-yl-dimesitylphosphan (**70**) durch Lithiierung des Bromids **57** und direkter Reaktion mit $ClPMe_2$ (**71**) erwies sich als ungeeignet, da die Zersetzung des metallierten [2.2]-PC schneller ablief als die nukleophile Substitution an dem sterisch anspruchsvollen Elektrophil **71**. Stattdessen musste eine Transmetallierung mit $CuCl$ zum Kupferorganyl durchgeführt werden, welches dann nach 48 h unter Rückfluss mit $ClPMe_2$ zum gewünschten Produkt **70** umgesetzt werden konnte (Abbildung 65).

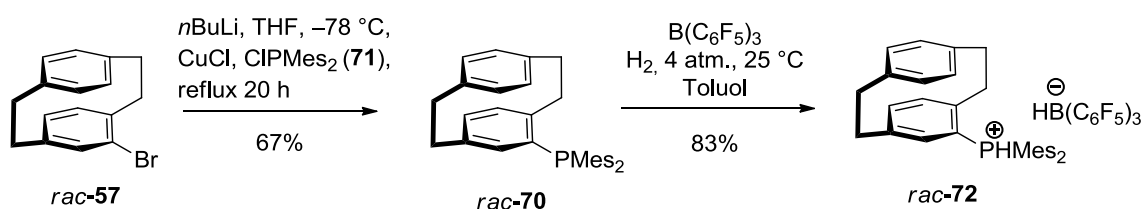


Abbildung 65: Synthese und H_2 -Aktivierung von Phosphan-[2.2]-PC Lewis-Base **70**.

Die molekulare Struktur dieser Lewis-Base **70** verdeutlicht den enormen sterischen Anspruch (Abbildung 66): der geschätzte Tolman-Kegelwinkel beträgt $>200^\circ$. Erwartungsgemäß zeigte sich Reaktivität in der Aktivierung von Wasserstoff in Kombination mit der Lewis-Säure **1** (Abbildung 65) und das Phosphonium-Hydridoborat **72** konnte in 83% Ausbeute isoliert werden.

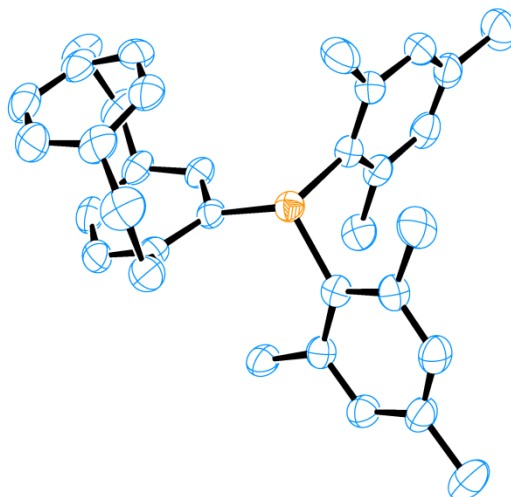


Abbildung 66: Molekulare Struktur von **70** (H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Für eine stickstoffhaltige Lewis-Base mit dem [2.2]-PC-Rückgrat wurde die Synthese von *N*-Methylen-[2.2]-paracyclophan-4-yl-2,2,4,4-tetramethylpiperidin (**73**) entwickelt (Abbildung 67). Dazu wurde Paracyclophan-4-oylchlorid (**59**) zunächst mit TMP amidiert. Jedoch konnte die anschließende Reduktion der Amidfunktionalität zu **73** über verschiedene gängige Methoden nicht erreicht werden (Abbildung 67).^[98]

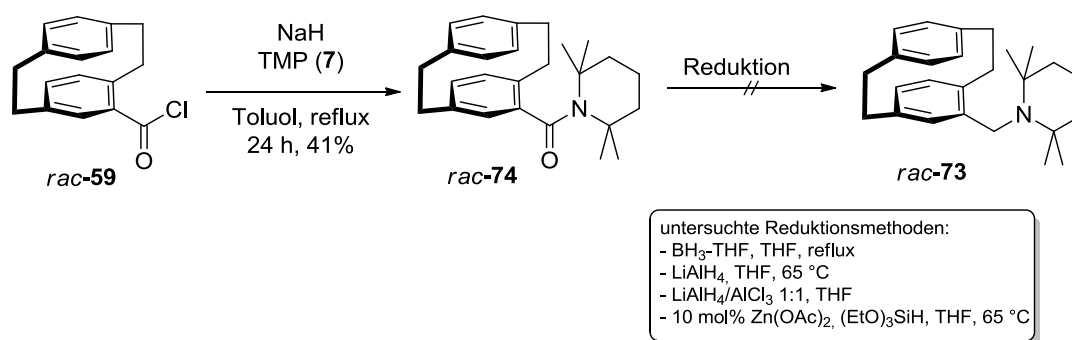
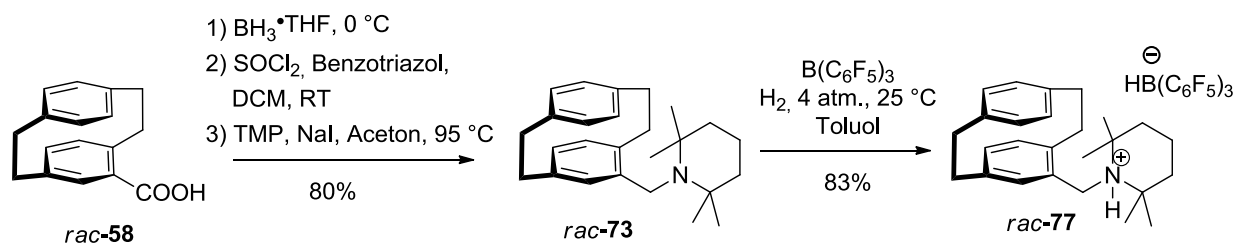
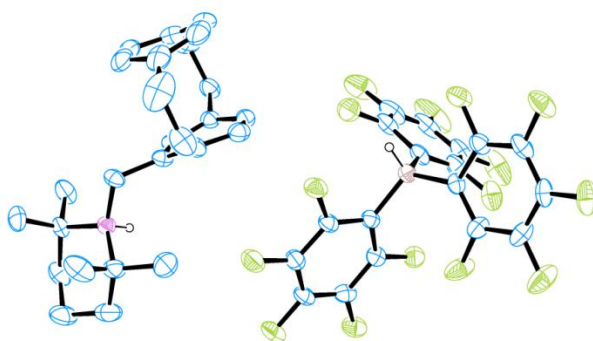


Abbildung 67: Synthese des Amids **74** und Versuche der Reduktion zum Amin **73**.

Zur Umgehung dieser Problematik wurde zuerst die Reduktion von **59** mit BH_3 durchgeführt und der resultierende Alkohol **75** anschließend mit SOCl_2 und Benzotriazol in das Chlorid **76** überführt. Nach einer anschließenden Finkelstein-artigen Substitution konnte das gewünschte Amin **73** in 80% Gesamtausbeute über drei Stufen erhalten werden (Abbildung 68).

Abbildung 68: Synthese und H_2 -Aktivierung von Amin-[2.2]-PC Lewis-Base **73**.

Auch diese Lewis-Base erwies sich in Kombination mit der Lewis-Säure **1** als reaktiv in der Aktivierung von Wasserstoff. Das entsprechende Ammonium-Hydridoborat **77** wurde in 83% Ausbeute isoliert, zeigte die erwarteten Signale in den ^1H , ^{19}F und ^{11}B -NMR Spektren, und wurde außerdem röntgenographisch charakterisiert (Abbildung 69).

Abbildung 69: Molekulare Struktur des Ammonium-Hydridoborats **77** (ausgewählte H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Fazit

Mit den erarbeiteten Syntheserouten für eine [2.2]-PC-Lewis-Säure (Abschnitt 4.3.2) und für [2.2]-PC-Lewis-Basen waren nun die wesentlichen Voraussetzungen erfüllt um beide Funktionalitäten in einem chiralen intramolekularen [2.2]-PC-FLP zu vereinen.

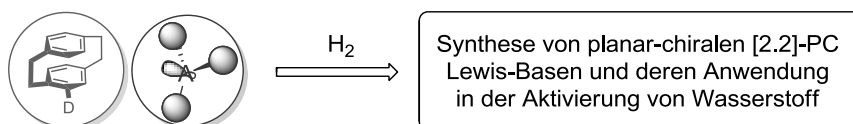


Abbildung 70: Planar-chirale Lewis-Basen in der FLP-Chemie.

4.3.4 Synthese von intramolekularen [2.2]-PC-FLPs

Um am [2.2]-PC Gerüst die Lewis-Säure und die Lewis-Base Funktion intramolekular zu installieren, wurden ähnliche synthetische Strategien in Betracht gezogen, wie für die monofunktionalisierten Derivate in den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 beschrieben sind. Dabei wurde die Synthese ausgehend vom literaturbekannten pseudo-*ortho* 4,12-Dibrom-[2.2]-paracyclophan (**78**) begonnen.^[76] Die synthetischen Schritte sind in Abbildung 71 zusammengefasst.

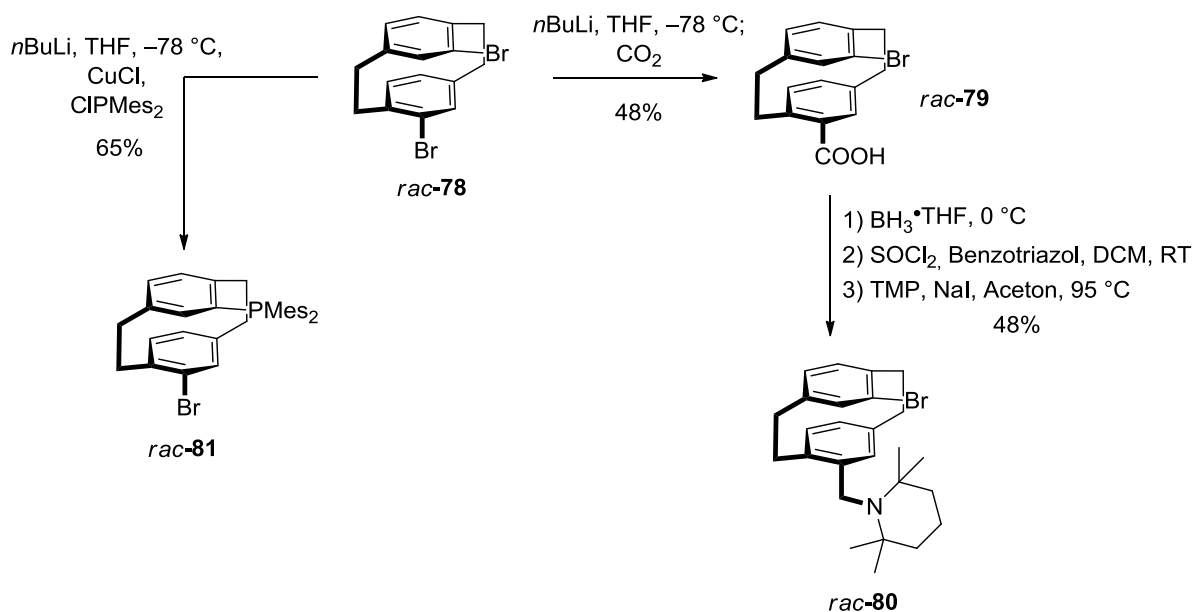


Abbildung 71: Synthese der Vorstufen **80** und **81** für intramolekulare [2.2]-PC-FLPs.

Es konnten somit die [2.2]-PC-Lewis-Basen **80** und **81** dargestellt werden, die in pseudo-*ortho* Position noch einen Br-Substituenten zur Weiterfunktionalisierung besitzen. Von beiden Molekülen **80** und **81** wurde eine molekulare Struktur erhalten, aus der ein enormer sterischer Anspruch deutlich wird (Abbildung 72).

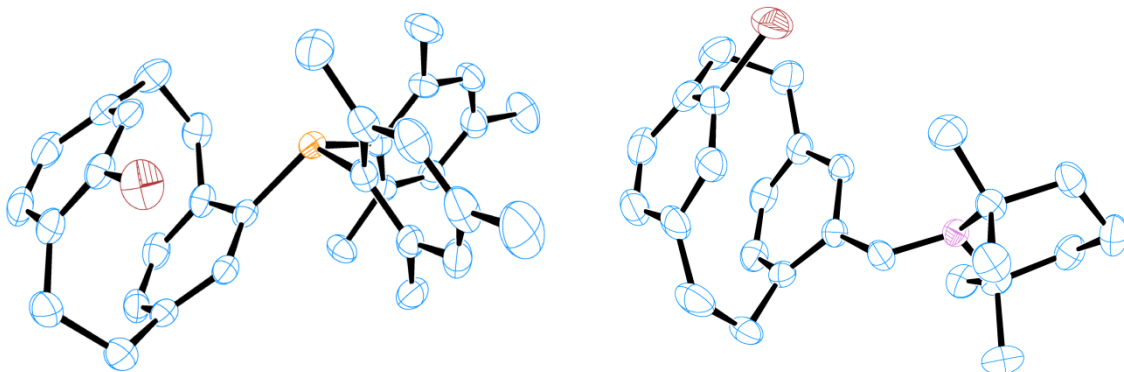


Abbildung 72: Molekulare Struktur von **81** (links) und **80** (rechts) (H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Außerdem wurde gemäß der literaturbekannten Vorschrift das Diphenylphosphanoderivat **82** ausgehend von dem Dibromid **78** dargestellt.^[76] Mit den nun vorhandenen Vorläufermolekülen **80-82** für die Synthese von intramolekularen [2.2]-PC-FLPs wurde die Installation eines $-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ Restes untersucht. Leider erwies sich der durch den in pseudo-*ortho* Position vorhandene Substituent erzeugte sterische Anspruch als unüberwindbare Hürde. Es zeigten sich bei den versuchten Umsetzungen folgende Problematiken (Abbildung 73):

- 1) *Löslichkeit der Substrate (Problem 1)*: In den untersuchten Lösungsmitteln (Hexan, Toluol und Et_2O) für den notwendigen Brom-Lithiumaustausch löste sich keines der Substrate bei niedrigen Temperaturen, sodass auch keinerlei Lithiierung stattfand. Bei Erhöhung der Temperatur nahm zwar die Rate der Lithiierung zu, allerdings ebenso die Rate der Nebenreaktionen, besonders der Protonierung des Anions durch das Lösungsmittel. Daher musste auf THF als Lösungsmittel ausgewichen werden, welches allerdings nur bedingt mit dem anschließend verwendeten $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**65**) kompatibel ist. Eine Lithiierung in THF mit anschließendem Wechsel des Lösungsmittels erwies sich auch nicht als zielführend, bedingt durch die sehr geringe Stabilität der erzeugten Lithiumspezies in THF bei erhöhter Temperatur (schon ab $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Zersetzung beobachtet).
- 2) *Langsame Reaktivität der Lithiumspezies gegenüber dem großem Elektrophil $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**65**) (Problem 2)*: Selbst nach erfolgreicher Lithiierung in THF bei konstant tiefer Temperatur (Lithiierung nachgewiesen per testweiser Reaktion mit MeI und Nachweis des methylierten Produkts per GC/MS) und Zugabe des Elektrophils **65** wurde nach Aufarbeitung ausschließlich das protonierte Produkt **70** isoliert. Eine Reaktion der metallierten Spezies mit dem großen Elektrophil **65** scheint daher sehr langsam zu sein.
- 3) *Intermolekulare Desaktivierung des FLPs (Problem 3)*: Unter Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen Diphenylphosphanderivat **82**, Lithiierung in THF und Umsetzung mit dem Elektrophil **65** wurde ein neues Produkt erhalten, welches auch teilweise charakterisiert werden konnte. Das ^{11}B , ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektrum sprechen allerdings für eine Desaktivierung des FLPs durch einen intramolekularen Angriff des Phosphans am C_6F_5 -Ring. Solche Reaktivität wurde analog für andere intramolekulare FLPs beschrieben.^[99]

Die Problematiken sind schematisch in Abbildung 73 zusammengefasst. Eine mögliche Lösung dieser Probleme ist das Ausweichen auf ein thermisch weniger empfindliches Magnesium-Organometallintermediat. Gegenüber gewöhnlichen Grignardbedingungen (aktivierte Magnesiumspäne, Et₂O, Initiatoren) erwies sich **81** als inert. Mit frisch hergestelltem Rieke-Magnesium^[100] konnte zwar eine Metallierung erreicht werden, jedoch reagierte das erzeugte Magnesiumorganyl nicht mit dem großen Elektrophil **65**, sondern wie das Lithiumorganyl nur unter Protonierung zu **70**.

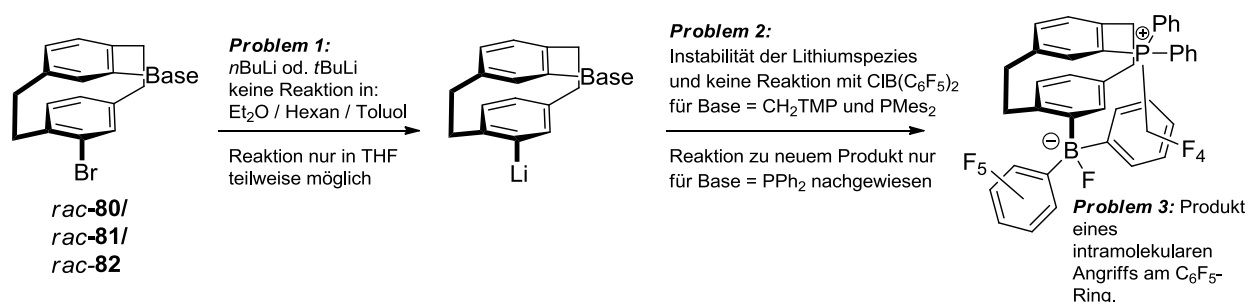


Abbildung 73: Problematiken bei der Synthese eines intramolekularen [2.2]-PC-FLPs.

Eventuell würde eine Transmetallierung auf andere Metalle (Kupfer, Zinn) und anschließender Umsetzung bei erhöhter Temperatur oder die Verwendung eines kleineren Elektrophils (z.B. ClBPh_2) eine Synthese zulassen, weitere Versuche in diese Richtung blieben allerdings bis *dato* aus.

Stattdessen wurde ein intramolekulares [2.2]-PC-FLP auf einem gänzlich anderen Weg dargestellt, der sich die in Abschnitt 4.3.5 beschriebenen Beobachtungen zu Nutzen macht. Silane können durch Hydridabstraktion mittels $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) zu Silyliumkationen für einen nukleophilen Angriff aktiviert werden. Ist gleichzeitig ein Phosphan-Nukleophil zugegen, kann dieses mit dem Silyliumkation zum Silyliumphosphano-Hydridoborat reagieren.^[101] Diese Reaktivität wurde bei der Kombination von stöchiometrischen Mengen PhanePhos (**54**), Diphenylmethylsilan (**83**) und **1** in Toluol entdeckt (Abbildung 74). Wurde diese Mischung nun über 12 h auf 70 °C erhitzt, lagerte das Produkt zu einem Phosphonium-Hydridoborat **84** und Diphenylmethylfluorsilan um. Die Netto-Reaktion entspricht dem in der FLP-Chemie bekannten *para*-Angriff von Phosphanen am C_6F_5 -Ring, wobei das frei gewordene Fluorid allerdings direkt durch das benachbarte Silyliumkation abgefangen wird.^[10, 13b, 97]

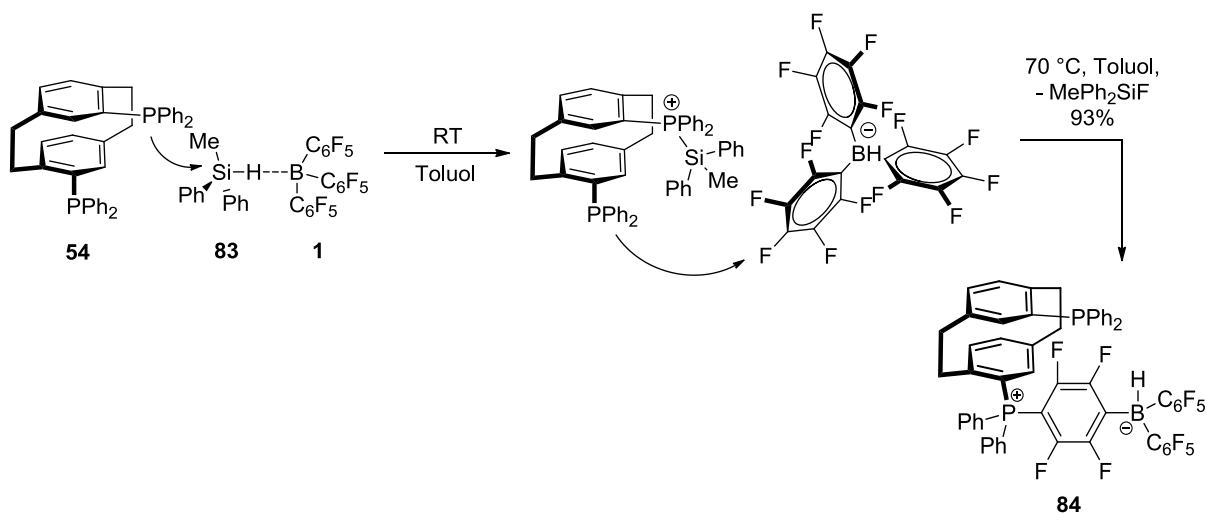


Abbildung 74: Darstellung eines intramolekularen [2.2]-PC-FLPs **84** durch *para*-Angriff.

Da es sich beim Ausgangsmaterial **54** um ein Bisphosphan handelte, besitzt das entstehende Produkt **84** neben der eingeführten Hydridoboratfunktionalität noch eine freie Lewis-Base, was somit einem intramolekularen [2.2]-PC-FLP entspricht. Durch diese Reaktionsführung ist ein sauberer, verlustfreier und sehr unkomplizierter Zugang zu chiralen intramolekularen FLPs möglich. Die Fülle an kommerziell erhältlichen chiralen Bisphosphanen erlaubt die rasche Darstellung chiraler Katalysatoren unterschiedlichster Geometrie, eine Voraussetzung die für das Erzielen von guten Enantioselektivitäten von höchster Bedeutung ist.

Fazit

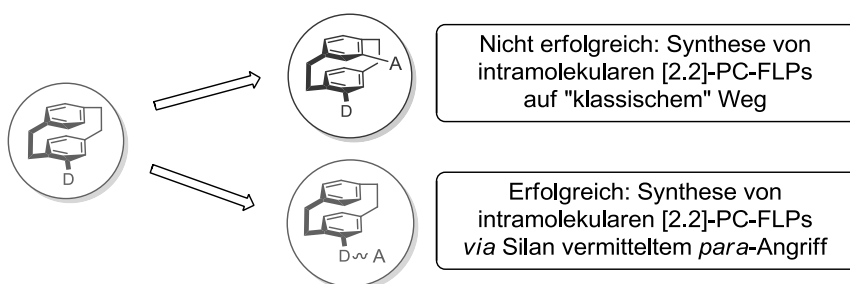


Abbildung 75: Nicht-erfolgreiche und erfolgreiche Strategie zur Erzeugung eines intramolekularen [2.2]-PC-FLPs.

Die Verwendung dieses intramolekularen chiralen FLPs in verschiedenen katalytischen Reaktionen (Hydrierung, Hydrosilylierung) und die Ausweitung der Synthese auf alternative chirale Bisphosphane ist Gegenstand aktueller Forschung.

4.3.5 [2.2]-PC-Bisphosphane in der H₂-Aktivierung und in der Domino-Hydrosilylierung/Hydrierung von Enonen

Bisphosphane sind im Kontext der FLP-Chemie eine nur in geringem Maße untersuchte Klasse von Lewis-Basen, was an der erhöhten Zahl möglicher Nebenreaktionen oder der Desaktivierungen der Lewis-Säure liegt. So wurden z.B. für flexible Ferrocen-^[102], Zirconocen-^[12] und dppe- (Diphenylphosphanoethan) Derivate^[31b] Komplexierungen mit B(C₆F₅)₃ und Austausch-Dynamiken berichtet, die kein triviales Verständnis der beobachteten Vorgänge erlaubten. Ausschließlich ein rigides Bisphosphan, Bis(diphenylphosphano)naphthalin (**9**) (Abbildung 76), wurde von ERKER *et al.* in Kombination mit B(C₆F₅)₃ (**1**) in der Wasserstoffaktivierung und in der Katalyse untersucht.^[16] Dabei ergab sich ein reversibles Verhalten in der H₂-Aktivierung bei 60 °C und das Spaltungsprodukt zeigte ein dynamisches Protonenbindungsverhalten im Phosphoniumion (sichtbar im ³¹P-NMR). FLPs aus **9/1** wurden außerdem in der Hydrierung von Silylenolethern verwendet. Diese interessanten Befunde motivierten zur genaueren Betrachtung von rigiden Bisphosphanen, wobei das starre [2.2]-PC als strukturgebendes Element als besonders geeignet erschien.

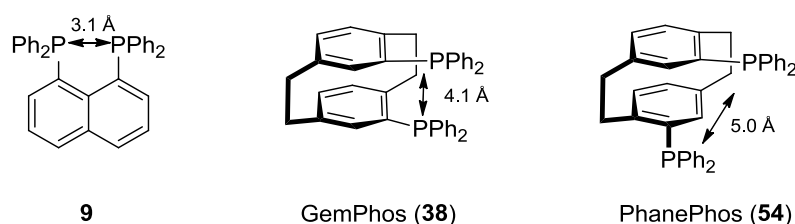


Abbildung 76: Variation des Abstandes der Phosphaneinheiten in rigiden Bisphosphanen.

Die Installation der Lewis-basischen Reste in pseudo-*geminaler* (4.1 Å)^[66] bzw. pseudo-*ortho* (5.0 Å)^[103] Anordnung erlaubt die Untersuchung der Reaktivität in Abhängigkeit ihres Abstands (Abbildung 76).

4.3.5.1 H₂-Aktivierung mit [2.2]-PC-Bisphosphanen

Die NMR-Spektren einer 1:1 Mischung des kommerziell erhältlichen PhanePhos (**54**) mit B(C₆F₅)₃ (**1**) zeigten keine Veränderung gegenüber den Einzelkomponenten (Frustration), änderten sich allerdings signifikant nach Zugabe von 4 bar Wasserstoff. Im ³¹P-NMR-Spektrum entstanden zwei neue Resonanzen bei 4.3 und -1.2 ppm (³¹P-NMR von freiem **54**: -0.7 ppm), wobei die Resonanz bei 4.3 ppm bei Protonenkopplung zu einem Dublett aufspaltete (*J*_{P-H} = 510 Hz). Dies deutet auf eine protonierte und eine unprotonierte

Phosphanspezies hin. Allerdings zeigte das ^{31}P - und das ^1H -NMR Spektrum weiterhin die Signale von freiem **54** in einem 1:1 Verhältnis zum neuen Produkt. Das ^{11}B - und ^{19}F -NMR Spektrum wiesen die charakteristischen Signale des Hydridoboratanions ($[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, ^{11}B -NMR $\delta = -24.3$ ppm, ^{19}F -NMR $\delta = -132$ (*o*-), -163 (*p*-) und -166 (*m*- C_6F_5) ppm) auf, sowie zusätzliche Signale die auf ein P-B Addukt hindeuteten (^{11}B -NMR $\delta = 0.4$ ppm, ^{19}F -NMR $\delta = -132$ (*o*-), -158 (*p*-) und -164 (*m*- C_6F_5) ppm). Die Zugabe eines zweiten Äquivalentes von **1** und die Reaktion mit H_2 resultierten in der vollständigen Umsetzung zum neuen Produkt **85** (Phosphonium-Phosphan-Addukt, Abbildung 77).

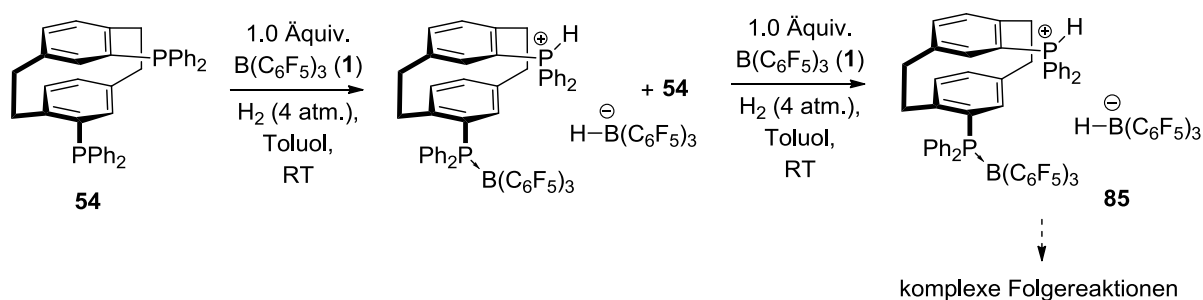


Abbildung 77: Aktivierung von Wasserstoff mit PhanePhos (**54**).

Folglich benötigte man zur Aktivierung von Wasserstoff mit PhanePhos (**54**) zwei Äquivalente der Lewis-Säure **1**, wobei allerdings nur ein Äquivalent Hydridoborat gebildet wird. Unter der Berücksichtigung, dass das System ohne Zugabe von Wasserstoff keinerlei Reaktion (also keine Adduktbildung) eingeht, erscheint diese Beobachtung überraschend: die Aktivierung von Wasserstoff führt offensichtlich zu einer Änderung der Geometrie und somit zu einer veränderten Zugänglichkeit des zweiten Phosphans, welches dann direkt mit einem zweiten Äquivalent **1** reagiert. Das Produkt **85** erwies sich als instabil und reagierte unter *para*-Angriff einer Phosphaneinheit am $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) langsam und unkontrolliert weiter, weshalb keine molekulare Struktur per Röntgenbeugung bestimmt werden konnte. Eine DFT-berechnete Struktur des Produktes (siehe unten) unterstützt jedoch die Reaktionsinterpretation.

Die *pseudo*-geminalen GemPhos-Derivate (**38/55**) verhielten sich gänzlich anders in der Aktivierung von Wasserstoff (Abbildung 78). Auch in diesem Fall zeigte sich keine Veränderung der NMR-Spektren bei Kombination mit **1** (Frustration), aber im Gegensatz zu **54** wurde eine vollständige Umsetzung zum Phosphonium-Hydridoborat **86** bereits mit einem Äquivalent der Lewis-Säure **1** erreicht. Folglich führen der geringere P-P-Abstand und die geänderte Anordnung der Substituenten zu einer effektiveren Abschirmung der Phosphane, was die Adduktbildung auch nach der H_2 -Aktivierung verhindert. Das H_2 -

Aktivierungsprodukt **86** des symmetrischen Bisphosphans **38** offenbart ein ähnlich dynamisches Bindungsverhalten des Protons wie bereits für **9** beschrieben wurde. Die zunächst einfache ^{31}P -Resonanz spaltet bei Verringerung der Temperatur auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in zwei Signale (^{31}P -NMR $\delta = 0.42\text{ ppm}$, dd, $J_{\text{P-H}} = 515\text{ Hz}$, $J_{\text{P-P}} = 86\text{ Hz}$ und $\delta = -4.75\text{ ppm}$, d, $J_{\text{P-P}} = 86\text{ Hz}$) auf, was auf einen raschen Protonaustausch zwischen den beiden Donorzentren bei Raumtemperatur hindeutet. Die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren belegen die Bildung des Hydridoborats. Bei gleichbleibender Geometrie und unterschiedlicher Basenstärke ändert sich die Situation erneut: Bei Verwendung des unsymmetrischen und stärker basischen **55** in der H_2 -Aktivierung bildet sich gleichfalls eine Phosphonium-Hydridoboratspezies **87**. Im Gegensatz zu **86** ist das Proton allerdings bereits bei Raumtemperatur an der basischeren Phosphaneinheit $-\text{PCy}_2$ lokalisiert (in der NMR-Zeitskala, regioselektive Protonierung wurde *via* $^{31}\text{P}^1\text{H}$ COSY bestätigt, ^{31}P -NMR $\delta = -14.3\text{ ppm}$, dd, $J_{\text{P-H}} = 473\text{ Hz}$, $J_{\text{P-P}} = 47\text{ Hz}$ und $\delta = 2.79\text{ ppm}$, d, $J_{\text{P-P}} = 86\text{ Hz}$).

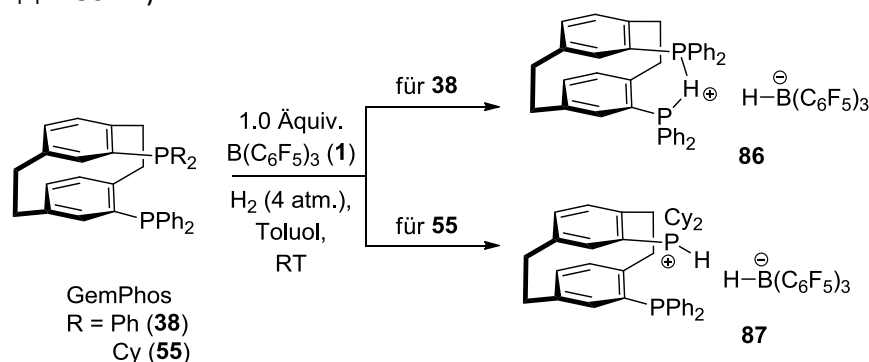


Abbildung 78: Aktivierung von Wasserstoff mit GemPhos-Derivaten.

Ein weiteres erwähnenswertes Charakteristikum dieser (protonierten) Bisphosphane ist die „through space“ Kopplung der inäquivalenten Phosphorkerne miteinander.^[104]

Alle Versuche der Kristallisation der Phosphonium-Hydridoborate **86/87** blieben ohne Erfolg, jedoch konnten die molekularen Strukturen der mit HBF_4 protonierten Spezies erhalten werden (Abbildung 79, Dr. F. Falk).^[76] Für beide Verbindungen zeigte sich eine Monoprotonierung, wobei für das symmetrische Phosphan $[\text{H-38}][\text{BF}_4]$ eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zur zweiten Phosphaneinheit gefunden wurde (P2-H1 3.321 Å). Der P1-P2 Abstand ist mit 3.681 Å im Vergleich zum freien Phosphan um 0.387 Å verkürzt. Die molekulare Struktur von $[\text{H-55}][\text{BF}_4]$ bestätigt die selektive Protonierung der $-\text{PCy}_2$ Einheit, und die beiden Phosphangruppen bleiben weiterhin um 4.040 Å voneinander entfernt, was im starken Kontrast zu dem Kation in $[\text{H-38}][\text{BF}_4]$ steht, und die per NMR gefundene Situation unterstützt.

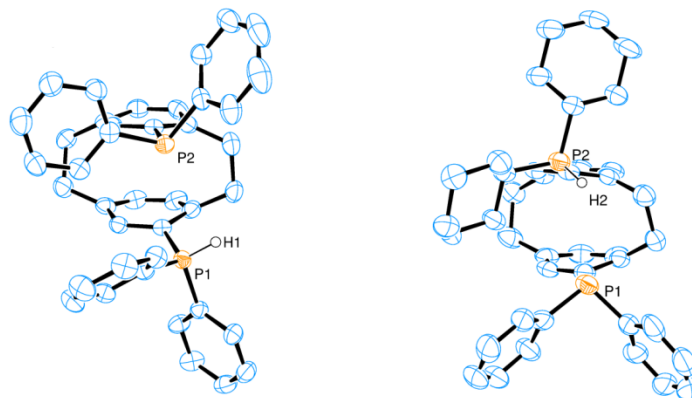


Abbildung 79: Molekulare Strukturen von a) $[38H][BF_4]$ und b) $[55H][BF_4]$; (ausgewählte Bindungslängen a) P1-P2 3.681 Å, P2-H1 3.321 Å; b) P1-P2 4.040 Å, P1-H2 3.391 Å; ausgewählte Wasserstoffatome und BF₄-Anionen sind wegen besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Um diese diversen Reaktionsgeschehen (vor allem die unerwartete Umorientierung während der H₂-Aktivierung mit **54**) besser verstehen zu können, wurden DFT-Berechnungen der Strukturen der Aktivierungsprodukte **85** und **86** in Anwesenheit eines zweiten Äquivalents B(C₆F₅)₃ durchgeführt (Abbildung 80, BP86/def2-SVP mit Dispersionskorrektur, Adam Kubas, Karin Fink). Die Strukturen der energetischen Minima belegen die per NMR und Röntgenbeugung nachgewiesenen Bindungssituationen:

- 1) Aktivierungsprodukt **85** weist einen kurzen B2-P2 Abstand (Abbildung 80, 2.283 Å) zum zweiten **1** auf, was der experimentellen Adduktbildung und der Notwendigkeit von zwei Äquivalenten **1** entspricht.
- 2) Die berechnete Struktur von **86** zeigt eine intramolekulare Wasserstoffbrücke von H1 zu P2 gemäß der experimentell gefundenen Situation. Eine Adduktbildung mit einem zweiten Äquivalent **1** ist aus sterischen Gründen ausgeschlossen.

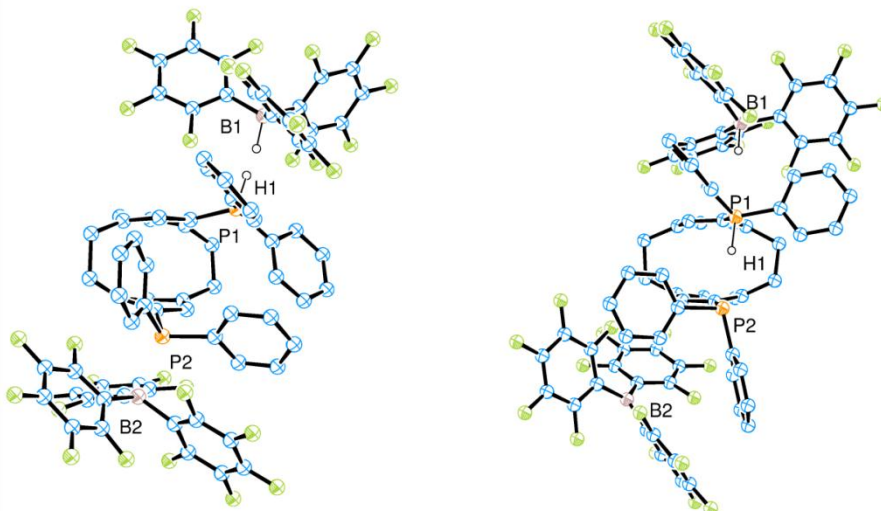


Abbildung 80: Berechnete (BP86/def2-SVP+D3) Strukturen der Phosphonium-Hydridoboratsalze a) **85** und b) **86** mit einem zweiten Äquivalent **1**; (ausgewählte Bindungslängen: a) B1-P1 3.766 Å, B2-P2 2.283 Å, b) B1-P1 4.347 Å, B2-P2 5.673 Å, ausgewählte Wasserstoffatome sind wegen besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die NMR-Spektren, Festkörperstrukturen und DFT-Studien stehen alle im Einklang miteinander und begründen die unterschiedlichen Verhaltensweisen der [2.2]-PC-Bisphosphane mit variierendem P-P Abstand und mit der Basizität der Phosphaneinheiten in der H₂-Aktivierung. Als nächstes wurde die Reaktivität dieser Systeme in der katalytischen Hydrierung untersucht.

4.3.5.2 Katalytische Hydrierung mit [2.2]-PC-Bisphosphanen

Da mit dem ähnlichen Bisphosphan **9** bereits die katalytische Hydrierung von Silylenolethern beschrieben wurde,^[16] liefert diese Reaktion einen guten Vergleichspunkt für das katalytische Verhalten der Bisphosphane **38**, **54** und **55**. Es wurden 10 mol% der FLPs bestehend aus 1:1 Mischungen von **38**, **54**, **55/1** mit dem Silylenolether **88** bei Raumtemperatur unter 4 bar H₂-Atmosphäre umgesetzt (Abbildung 81). Das reduzierte Produkt **89** wurde in allen Fällen erhalten, wenn auch in unterschiedlichen Ausbeuten (Abbildung 81): Mit dem FLP bestehend aus pseudo-*ortho* Bisphosphan PhanePhos (**54**) und **1** wurde der höchste Umsatz (>95%) nach 40 h festgestellt. Etwas weniger effizient war der Katalysator basierend auf dem symmetrisch pseudo-*geminalen* Phosphan GemPhos (**38**, 60% nach 40 h). Der geringste Umsatz wurde mit dem unsymmetrischen CyGemPhos (**55**, 40% nach 40 h) erhalten.

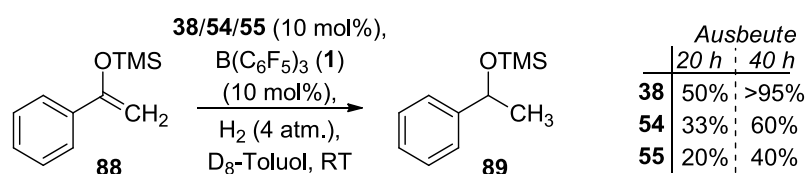


Abbildung 81: Hydrierung von Silylenolether **88** durch FLPs mit [2.2]-PC Bisphosphan Lewis-Basen (Ausbeute wurde bestimmt per ¹H-NMR).

Dieser Reaktivitätsunterschied kann mit der Säurestärke der korrespondierenden Phosphoniumsäuren erklärt werden und steht im Einklang mit den bereits ausführlich untersuchten Zusammenhängen (Abschnitt 4.1.5). Es ist davon auszugehen, dass die größere Säurestärke von **54** im Vgl. zu **38** durch den variierenden P-P Abstand und für **55** im Vgl. zu **38** durch die unterschiedliche Donorfähigkeit der Phosphaneinheit bewirkt wird. Die Hydrierung der elektronenreichen Doppelbindung in **88** müsste gemäß einem Protonierungs-Hydridtransfer-Mechanismus ablaufen, folglich wirkt sich eine größere Säurestärke beschleunigend auf die Gesamtreaktion aus.

Die katalytische Hydrierung von Silylenolethern wurde für eine ausreichende Anzahl unterschiedlicher Derivate bereits durch ERKER *et al.* demonstriert. Daher sollte diese Reaktion in einen neuartigen Domino-Reaktionstyp eingebettet werden, um die Komplexität von FLP-katalysierten Transformationen zu steigern.

Für die Lewis-Säure **1** ist neben ihrem Einsatz in der FLP-Chemie auch die Verwendung in der katalytischen 1,4-Hydrosilylierung von Enonen durch PIERS *et al.* beschrieben worden.^[105] Da aus dieser Reaktion Silylenolether hervor gehen, entstand die Idee, beide Reaktionen mit einem kombinierten Katalysatorsystem in einer Domino-Hydrosilylierung/Hydrierung von Enonen zu vereinen (Abbildung 82).

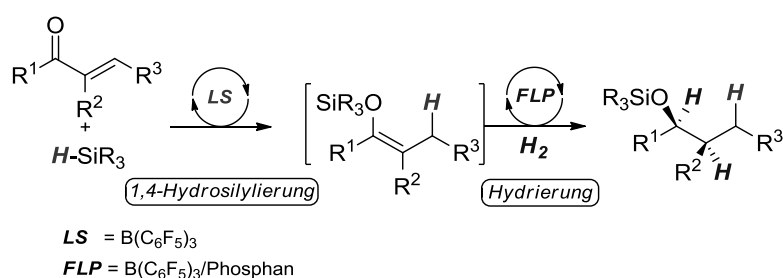


Abbildung 82: Domino-Hydrosilylierung/Hydrierung von Enonen.

In anfänglichen Testreaktionen wurde sichergestellt, dass die Hydrosilylierung nicht durch die Anwesenheit einer Phosphanbase gestört wird. Da es sich bei der Hydrosilylierung um eine sehr rasche Reaktion handelt (einige Minuten) und die Base in einem FLP definitionsgemäß keine desaktivierende Wirkung auf die Lewis-Säure haben sollte, verlief die Hydrosilylierung erwartungsgemäß und ohne Nebenreaktion. Die Hydrierung der dadurch erzeugten Silylenolether wurden direkt im Anschluss durch 20 mol% des FLP unter 4 bar H_2 -Atmosphäre bei 50 °C effizient katalysiert. Die korrespondierenden Silyl-geschützten, sekundären Alkohole **91a-e** wurden in guten Ausbeuten erhalten (Abbildung 83, 50–90 % isolierte Ausbeute, 75–95% Ausbeute per 1H -NMR-Reaktionskontrolle).

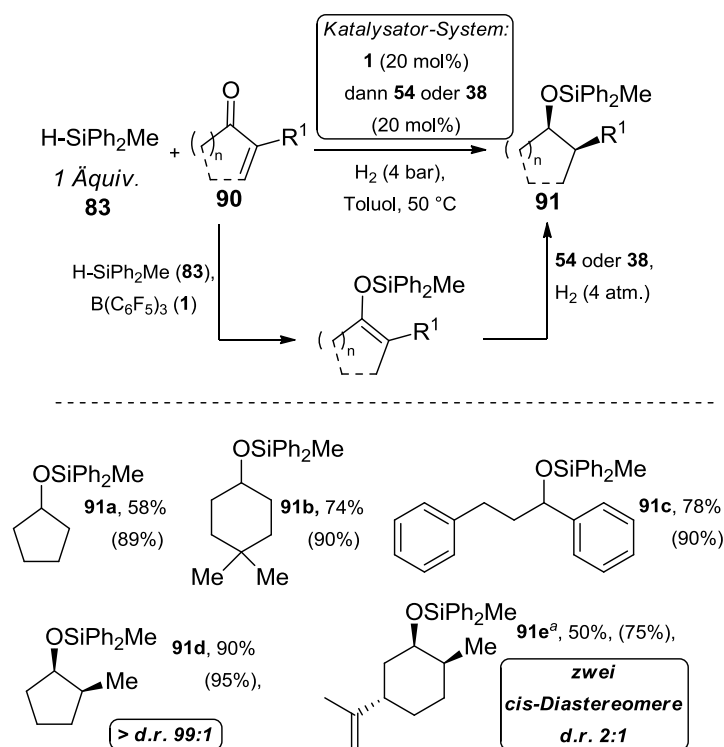


Abbildung 83: Domino-Hydrosilylierung/Hydrierung von Enonen (Angaben in Klammer entsprechen NMR-Ausbeuten, ^a100 °C).

Bemerkenswert ist hierbei, dass die Hydrierung von tetrasubstituierten Silylenolether-Intermediaten (**90d-e**) in perfekter *cis*-Diastereoselektivität verläuft. Diese Selektivität kann gut mit dem mechanistischen Modell der durch **1** katalysierten Hydrosilylierung von Silylenolethern und Carbonylverbindungen erklärt werden.^[106] Der für die Konfiguration in **90e** verantwortliche Schritt ist in Abbildung 84 dargestellt: es wird vermutet, dass der Hydridtransfer mit dem sehr sperrigen Hydridlieferanten [HB(C₆F₅)₃]⁻ vornehmlich äquatorial von der konvexen Seite erfolgt.^[107]

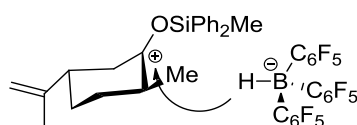


Abbildung 84: Stereodiskriminierung in der *cis*-Selektiven Hydrierung von tetra-substituierten Silylenolethern am Beispiel von **90e**.

Die so erhaltenen *cis*-Produkte sind über alternative Wege nur schwer zugänglich, was das synthetische Potential dieser metallfreien Hydrierung unterstreicht.

Fazit

Unter Ausnutzung von [2.2]-PC Bisphosphanen konnten Einblicke auf den Einfluss des P-P Abstands auf die Reaktivität in H_2 -Spaltung und Katalyse gewonnen werden. Durch Einbettung der Hydrierung von Silylenolethern in einer Reaktionskaskade wurde die erste FLP-Domino-Reaktion etabliert und ihr synthetisches Potential demonstriert.

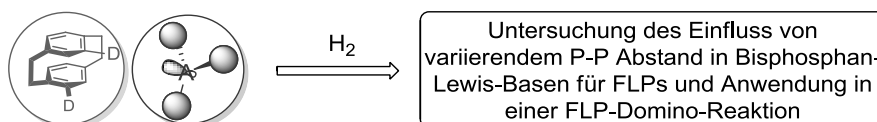


Abbildung 85: [2.2]-PC-Bisphosphane in der FLP-Chemie und in der Katalyse.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass unter Verwendung von [2.2]-PC als FLP-Grundgerüst zwar nicht unbedingt der Einfluss des Abstands von Lewis-Säure und Lewis-Base zueinander ermittelt werden konnte, aber dennoch eine Fülle wertvoller Informationen aus diesen Studien resultieren. So sind besonders die Synthese einer planar-chiralen Lewis-Säure (Abschnitt 4.3.2), der unkomplizierte Zugang zu intramolekularen, chiralen FLPs (Abschnitt 4.3.4) und die Entwicklung einer FLP-Domino-Hydrosilylierung/Hydrierung hervorzuheben. All diese Erkenntnisse bergen ein beachtliches Potential, reizen zur detaillierten Untersuchungen und sind Gegenstand aktueller Forschung.

4.4 FLP inspirierte, dehydrierende SiN-Kupplung von Aminen und Silanen

4.4.1 Allgemeines

Bei allen der bisher im Rahmen dieser Dissertation beschriebenen katalytischen Reaktionen handelt es sich um Hydrierungen, folglich um Reduktionen. Gedanklicher Ausgangspunkt für eine Ausweitung von FLP-Katalysen auf katalytische „Oxidationen“ war die hohe Reversibilität der Wasserstoffaktivierung mit schwachen Lewis-Basen (Abschnitt 4.1.3). Da das Gleichgewicht der H₂-Aktivierung zwischen sehr schwachen Basen und B(C₆F₅)₃ (**1**) bei Raumtemperatur stark auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt, sollte ein solches System, sobald es auf andere Weise erzeugt worden ist, sofort H₂ freisetzen (Abbildung 86). Aus den Untersuchungen mit Silanen war bekannt, dass **1** zu einer Hydridabstraktion in der Lage ist, und so das Silicium sehr stark gegenüber einem nukleophilen Angriff aktivieren kann. Findet dieser Angriff von einer protischen Verbindung statt, und besitzt das resultierende Kation nach der Reaktion den passenden pK_S-Wert, müsste eine solche Situation vorliegen, und H₂ sollte freigesetzt werden.

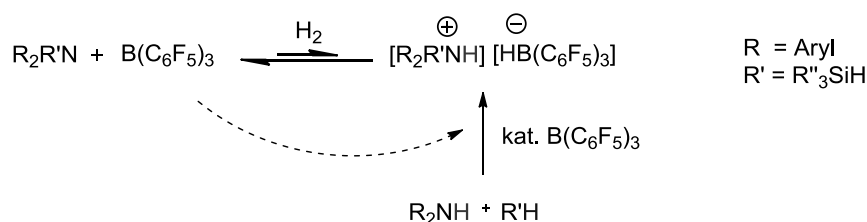


Abbildung 86: Konzeptionelle Überlegung einer möglichen FLP-„Oxidation“, die dehydrierende SiN-Kupplung.

Es wurde angestrebt, die Reaktion zwischen sekundären und primären Aryl-Aminen und Silanen zu erproben, da von den entsprechenden Ammonium-Hydridoboraten die Reversibilität der H₂-Aktivierung aus Abschnitt 4.1.4 bekannt war. Das Ergebnis dieser Reaktion entspräche einer dehydrierenden SiN-Kupplung, einer Reaktion die bisher ausschließlich mit Metallkatalysatoren möglich ist.^[108] SADOW *et al.* demonstrierten einen Tris(oxazoliny)boratomagnesiumkomplex als Katalysator mit dem eine Reihe stark nukleophiler Amine, Hydrazin und Ammoniak mit Silanen gekuppelt werden konnte.^[109] Die Effizienz des Katalysators sank aber deutlich mit schwächer nukleophilem Anilin und versagte völlig bei der Kupplung von Diarylaminen oder Carbazolen. Auch Ytterbiumkomplexe erwiesen sich als effiziente und selektive Katalysatoren für

Bindungsbildungen zwischen Silanen und stark nukleophilen Amininen.^[110] Die dehydrierende Verknüpfung von schwächer nukleophilen Indolen mit Silanen wurde unter Verwendung von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ oder $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ermöglicht, allerdings war in beiden Fällen die Zugabe überstöchiometrischer Mengen einer Base notwendig.^[111] Die basenfreie Kupplung schwach nukleophiler Aniline, Carbazole und Indole wurde erst kürzlich mithilfe eines Ruthenium-Schwefel-Komplexes erreicht.^[112]

In einem „oxidativen“ Kontext wurden FLPs bisher ausschließlich von BERCAW *et al.* in der Dehydrierung von Aminoboranen verwendet.^[113] In einem engen Verhältnis zu der hier angestrebten Reaktivität steht außerdem die von ROSENBERG *et al.* vorgestellte dehydrierende, metallfreie Si-O/Si-S-Kupplung. Dabei wurden mit sehr geringer Katalysatormenge von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**), unter Freisetzung von H_2 , Alkohole und Thiole mit Silanen verknüpft und Silanpolymere funktionalisiert.^[114] Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich dabei im Vergleich zur SiN-Bindungsknüpfung, um die Ausbildung einer wesentlich stabileren Sauerstoff-Siliciumbindung bzw. der synthetisch weniger relevanten Schwefel-Siliciumbindung handelt.^[115]

4.4.2 Metallfreie, katalytische Dehydrierung

Eine Lösung von Di-*p*-tolyamin (**92**) und Diphenylmethylsilan (**83**) in CD_2Cl_2 erwies sich als vollkommen inert, auch bei erhöhter Temperatur (bis 70 °C), aber schon geringste Mengen von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**, 1 mol%) bewirkten eine sofortige Gasentwicklung und vollständige SiN-Kupplung in 30 min bei Raumtemperatur. Die Reaktion zwischen schwach nukleophilen Arylaminen und Silanen erfolgte somit wie erwartet (Tabelle 12). Auf diese Weise ließen sich sekundäre Diarylamine (**93a/b**), Carbazole (**93c-e**) und elektronenarme Aniline (**93f/g**) bei Raumtemperatur hoch effizient (1 mol% Kat.) im synthetischen Maßstab (1 mmol) mit **83** verknüpfen. Für die Umsetzung von stärker basischen und / oder weniger abgeschirmten Amininen war eine leichte Erhöhung der Temperatur notwendig. So konnten auch die Aniline **93h-l** mit der Ph_2MeSi -Gruppe funktionalisiert werden. Bei noch höherer Temperatur (110 °C) konnte sogar Benzotriazol mit einem Silan umgesetzt werden (**93m**). Ebenfalls die Doppelfunktionalisierung von Diaminen mit der entsprechend doppelten Menge an Kupplungspartner wurde sauber und selektiv katalysiert (**93n/o**). Auch die Substituenten am Silan konnten ohne Reaktivitätsverluste variiert werden. So kam es abhängig von der Anzahl der substituierbaren Hydride am Silan zu einer mehrfachen Umsetzung (**93p-r**). Unter

Verwendung von *N*-Phenylethylendiamin und Phenylsilan (PhSiH₃) erfolgte die Ringbildung zum interessanten Heterozyklus **93t**. Sperrigere Reste am Silan verlangsamten die Reaktion (**93s**). Sehr sperrige Substituenten am Silan (*i*Pr₃SiH) wurden nicht toleriert, da die Hydridabstraktion mit dem sterisch anspruchsvollen **1** nicht mehr erfolgte.^[106b]

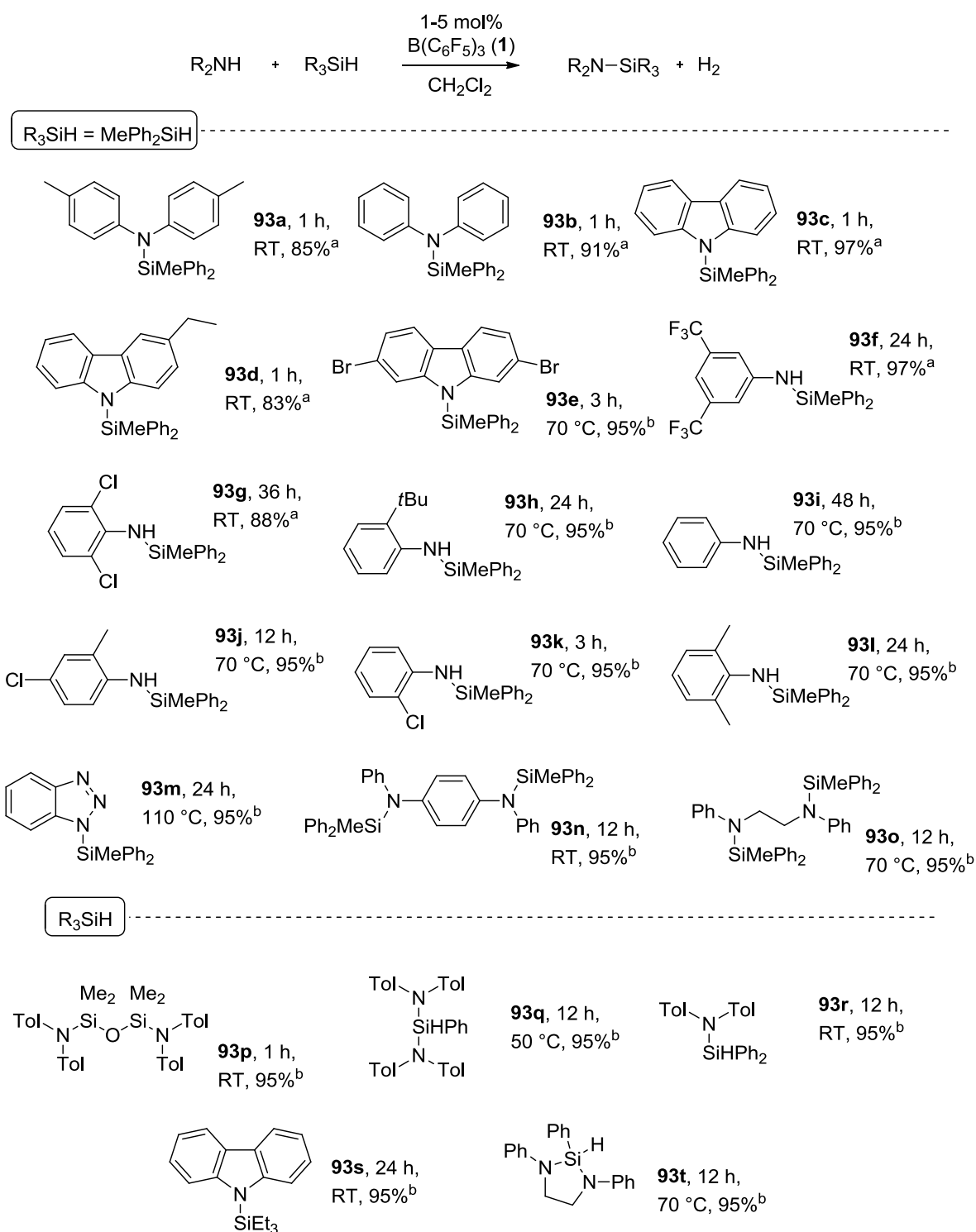


Tabelle 12: Dehydrierende SiN-Kupplung mit B(C₆F₅)₃ (**1**) ^a1 mol%, 1 mmol Substrat, isolierte Ausbeute; ^b5 mol%, 0.1 mmol Substrat, Ausbeute wurde per ¹H-NMR bestimmt.

Indole zeigten interessanterweise veränderte Reaktivität. Statt der dehydrierenden SiN-Bindungsbildung fand eine 1,3-Hydrosilylierung des stickstoffhaltigen Rings statt (Tabelle 13). Zwar erwies sich unsubstituiertes Indol als relativ reaktionsträge (**94a**) - was auf eine desaktivierende Adduktbildung des Substrats mit der Lewis-Säure **1** zurückzuführen war – das konnte jedoch durch Reste in 2-Position (**94b/c**) oder elektronischer Modulation der Donorfähigkeit durch elektronenziehende Substituenten (**94d**) unterdrückt werden. Diese Verbindungen reagieren sehr bereitwillig bei 50–70 °C und 5 mol% Katalysatorbeladung. Bei *tetra*-substituierten Doppelbindungen im stickstoffhaltigen Indol-Ring wurde bei der Hydrosilylierung gute *cis*-Diastereoselektivität (10:1) beobachtet (**94c**).

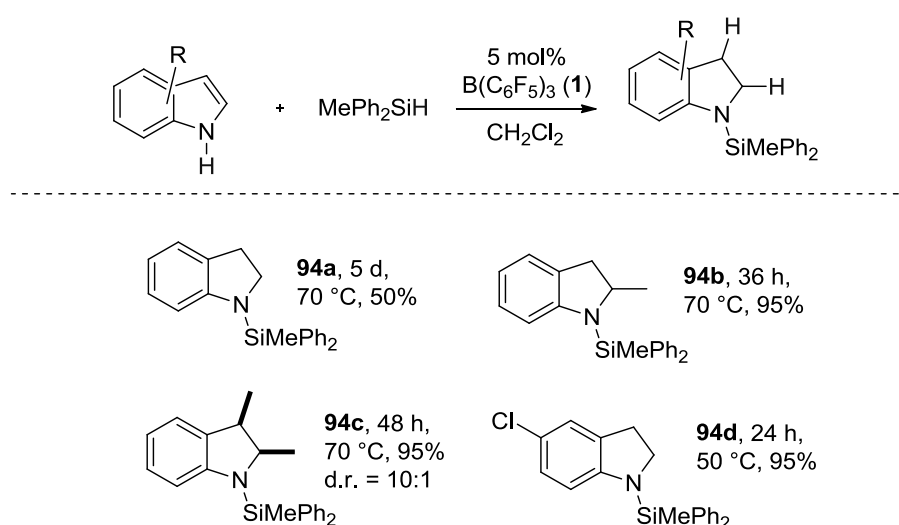


Tabelle 13: $B(C_6F_5)_3$ (**1**) katalysierte Hydrosilylierung von Indolen (5 mol%, 0.1 mmol Substrat, Ausbeute wurde per 1H -NMR bestimmt).

Diese SiN-Kupplung stellt die erste metallfreie, dehydrierende Methode für Amine und Silane dar und erweist sich als besonders effizient für schwach nukleophile Arylamine und Carbazole. Durch die Verwendung eines einfachen Katalysators mit sehr niedrigen Beladungen, einem präparativen Durchführungsmaßstab und der Freisetzung von H_2 als einzigem Reaktionsprodukt erweist sich die Methode als atomökonomisch und leicht handhabbar. Die Reaktion entstand aus konzeptionellen Überlegungen auf Grundlage der in der Dissertation erarbeiteten Zusammenhänge. Die hohe Reversibilität der H_2 -Aktivierung mit schwachen Lewis-Basen führt zu einer enorm schnellen Wasserstoffabgabe nach der Bindungsbildung von Arylaminen und Silanen.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Lewis-Base, der Lewis-Säure und den Einfluss des Abstands der Lewis-Zentren zueinander auf die H₂-Aktivierung und die Katalyse zu untersuchen. Dazu wurden umfangreiche Studien mit schwachen Lewis-Basen, einer schwachen Lewis-Säure und auf [2.2]-Paracyclophan basierenden FLPs durchgeführt (Abbildung 87).

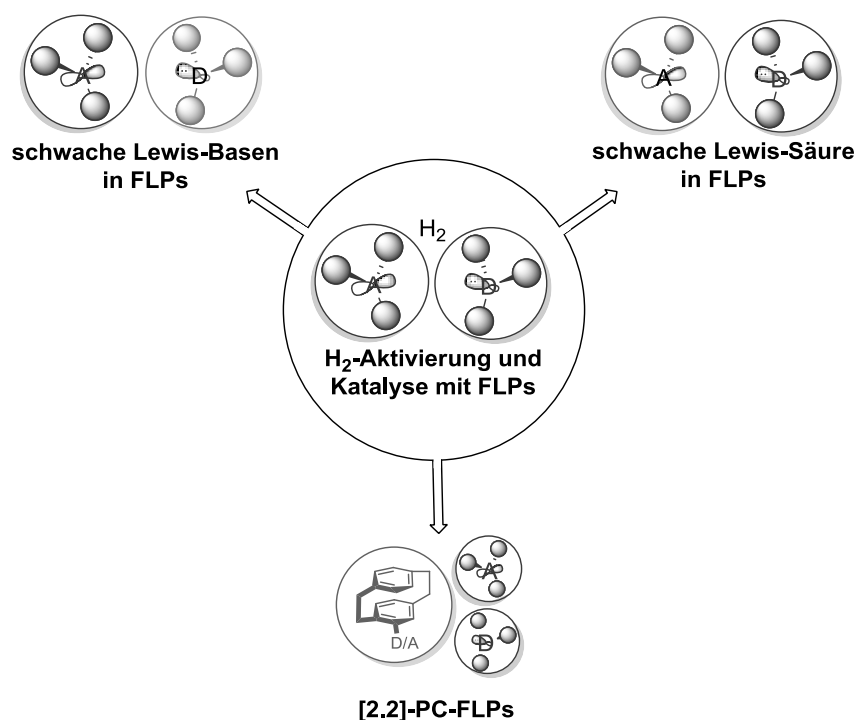


Abbildung 87: Strategien zur Untersuchung der Fragestellungen dieser Dissertation.

Durch stufenweisen Einbau von *ortho*-Fluorsubstituenten in die aromatischen Reste von Phosphanen P(Ar^F)₃ wurde eine graduelle Abstufung des pK_S-Wertes der Lewis-Basen bewirkt. Unter Verwendung dieser schwachen Lewis-Basen konnte erstmals H₂ metallfrei bei sehr tiefer Temperatur gespalten werden. Dabei wurde der direkte Zusammenhang zwischen pK_S-Wert der Lewis-Basen und der H₂-Spaltungstemperatur ermittelt. Die neuen FLPs wurden für die erste metallfreie Hydrierung unpolarer Olefine verwendet. Durch transiente H₂-Aktivierung (bei Raumtemperatur) werden starke Brønsted-Säuren generiert, die die zu hydrierenden Doppelbindungen protonieren und für eine Hydridübertragung vorbereiten. Der Mechanismus der Reaktion wurde anhand eindeutiger Intermediate und der Ermittlung kinetischer Reaktionsprofile belegt (Abbildung 88).

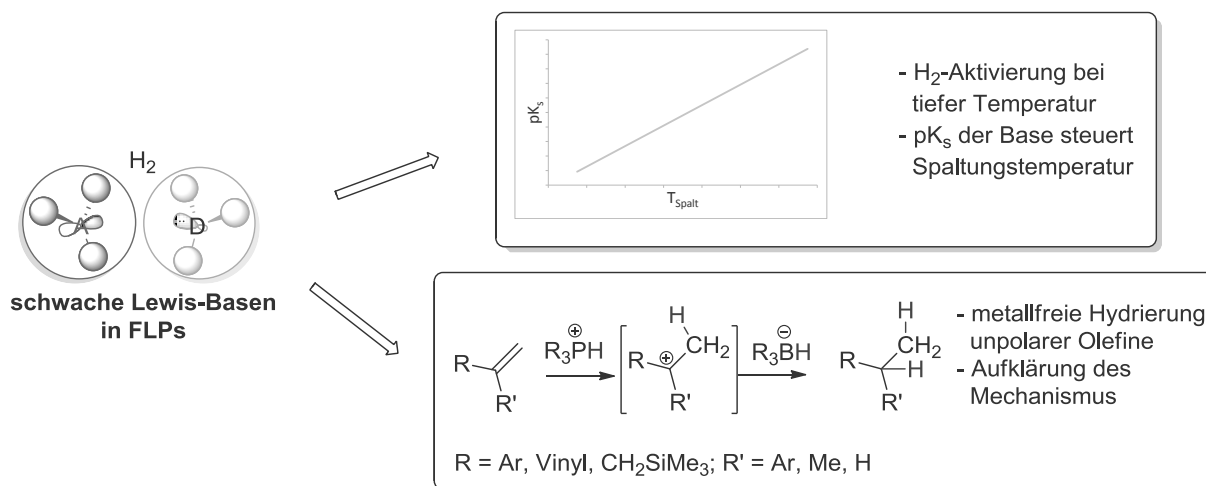


Abbildung 88: Schwache Lewis-Basen in FLPs.

Unter Verwendung einer schwächeren Lewis-Säure ($\text{B}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ **44**) wurde der Einfluss der Lewis-Acidität beleuchtet. Für die aus der H_2 -Aktivierung entstandenen Onium-Hydridoborate wurde eine gerichtete Wechselwirkung der Ionen im Festkörper und in Lösung nachgewiesen. Die gleichzeitige elektronische Anpassung der Lewis-Säure und der Lewis-Base ermöglichte eine enorme Erhöhung der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Erstmals konnten mit FLP-Methoden Nitroolefine und Acrylate unter milden Bedingungen hydriert werden. Dabei wurde ein Intermediat isoliert, welches den initialen 1,4-Hydridangriff an das Michael-System beweist. Erneut zeigte sich ein FLP als hochaktiver Katalysator, welches Wasserstoff nachweislich nur bei tiefer Temperatur, also transient während der Katalyse bei Raumtemperatur aktiviert (Abbildung 89).

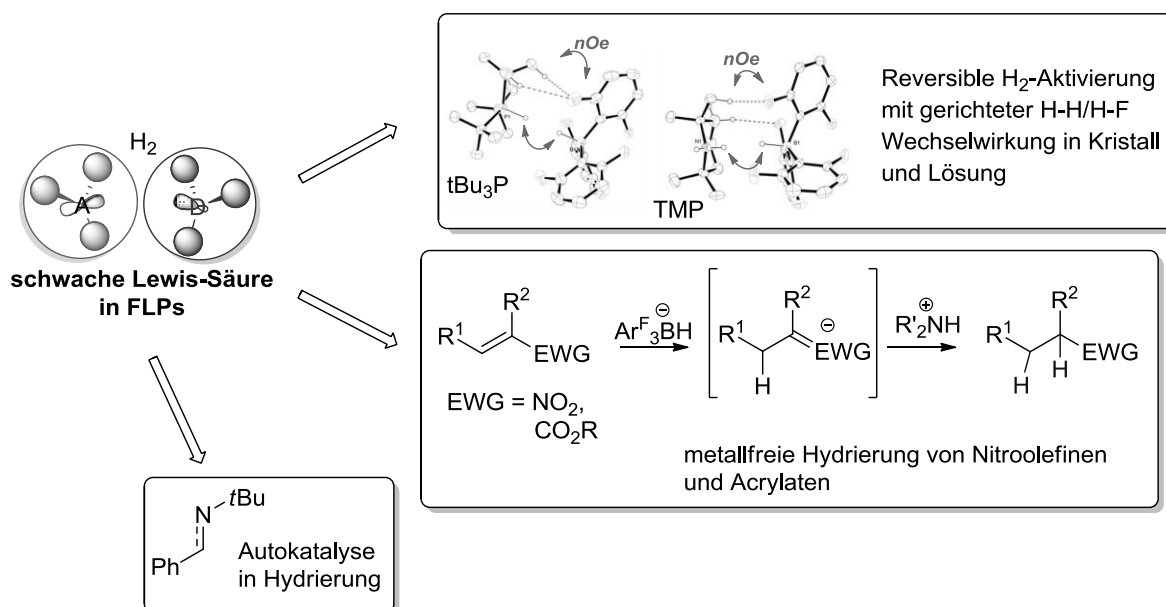


Abbildung 89: Schwache Lewis-Säure in FLPs.

Anhand kinetischer Studien mit der schwachen Lewis-Säure **44** in der Hydrierung von Iminen wurde die postulierte Autokatalyse erstmals experimentell nachgewiesen und die Reaktion unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse deutlich optimiert.

Die planar-chirale [2.2]-PC-Lewis-Säure **56** und FLP Lewis-Basen am [2.2]-PC-Gerüst erwiesen sich, nach herausfordernder Synthese, als aktiv in der H₂-Aktivierung und in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung eines Ketimins. Eine unkomplizierte Methode zur Erzeugung chiraler, intramolekularer FLPs wurde vorgestellt, basierend auf einem Silan-vermittelten *para*-Angriff von Bisphosphanen an **1**. Dadurch sollte in Zukunft eine große Bandbreite an chiralen intramolekularen FLPs schnell zugänglich sein. Der Einfluss des P-P Abstands in [2.2]-PC-Bisphosphanen als Lewis-Basen in FLPs auf die H₂-Aktivierung und katalytische Aktivität wurde beleuchtet. Unter Verwendung einer [2.2]-PC Lewis-Base wurde die erste FLP-katalysierte Domino-Hydrosilylierung/Hydrierung vorgestellt, mit der hoch diastereoselektiv α -substituierte Silylalkohole zugänglich sind.

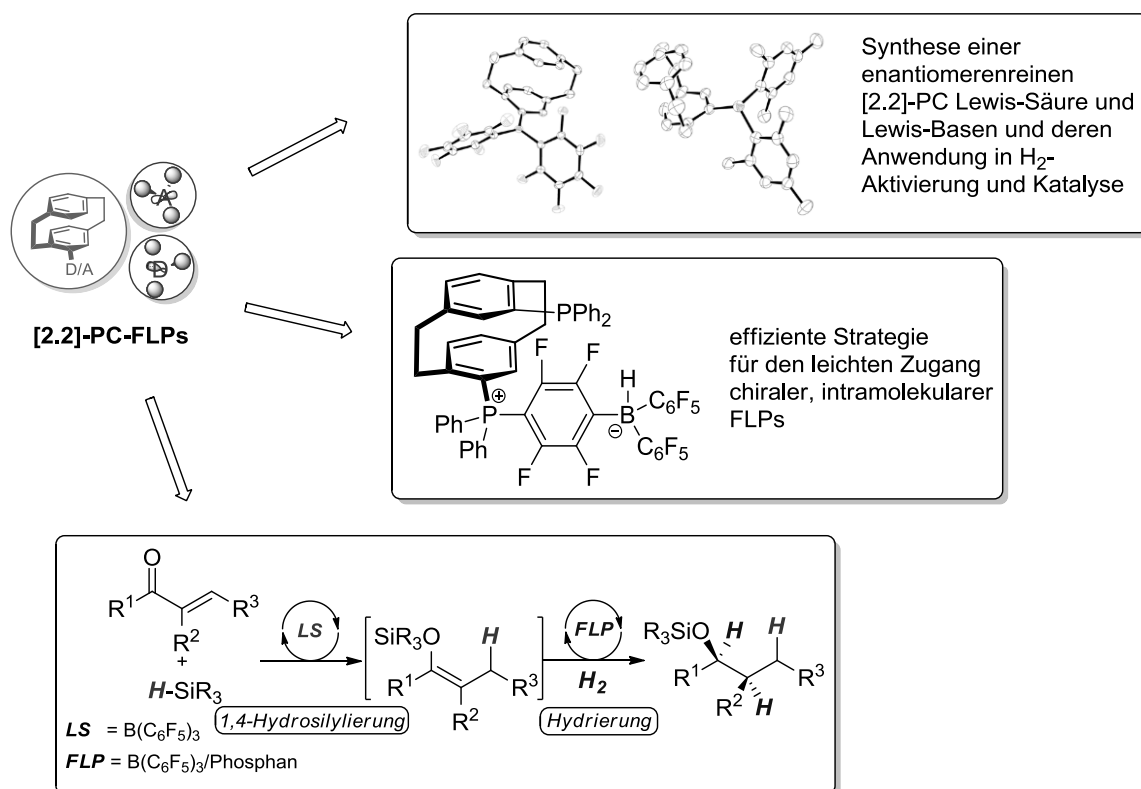


Abbildung 90: [2.2]-PC basierende FLPs und eine neue Dominoreaktion.

Die gedankliche Verknüpfung der im Rahmen der Dissertation geschlossenen Zusammenhänge erlaubte die Entwicklung der ersten metallfreien, dehydrierenden SiN-Bindungsknüpfung. Die hohe Reversibilität der H₂-Aktivierung zwischen schwachen Basen

und $B(C_6F_5)_3$ kombiniert mit dessen Fähigkeit der Hydridabstraktion von Silanen erlaubte die „oxidative“ Kupplung von schwach nukleophilen Aminen und Silanen.

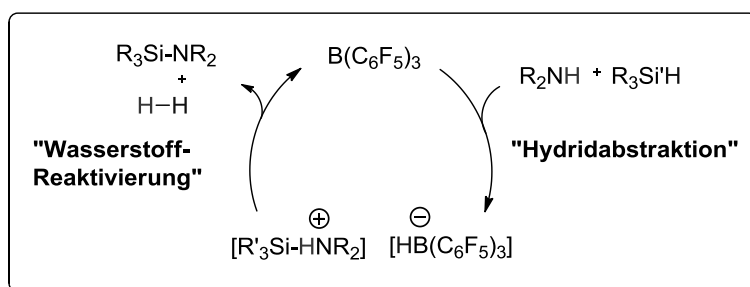


Abbildung 91: Dehydrierende SiN-Kupplung - Eine FLP inspirierte "Oxidation".

Im Rahmen dieser Dissertation wurden in grundlegendem Maße die Einflüsse der Lewis-Base und der Lewis-Säure auf die FLP vermittelte H_2 -Aktivierung bestimmt. Durch übergreifendes Verständnis der molekularen Vorgänge wurde die Bandbreite von FLP-katalysierten Hydrierungen deutlich erweitert und deren synthetisches Potential unter Beweis gestellt. Ein ausgewogenes Verständnis von Lewis-Basizität und Lewis-Acidität und die Erkenntnis des Konzeptes der *transienten Wasserstoffaktivierung* in der Katalyse waren dabei von entscheidender Natur.

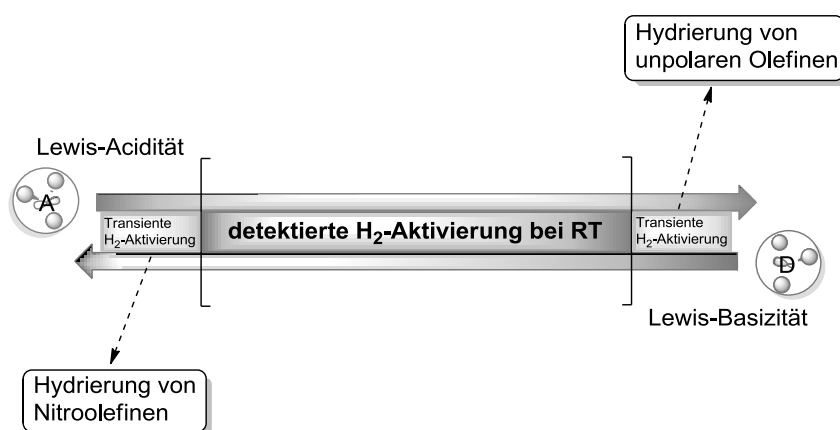


Abbildung 92: Einflüsse der Lewis-Acidität, Lewis-Basizität und Entdeckung der transienten Wasserstoffaktivierung in der FLP-Chemie.

5.1 Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass durch Anpassung der Lewis-Basizität und der Lewis-Acidität die Eigenschaften und die Substratbreite in katalytischen Hydrierungen maßgeblich beeinflusst werden kann. Diese Entdeckungen stellen wohlmöglich nur erste Beispiele der zugänglichen Grenzregionen der FLP-Reaktivität dar. Höchstwahrscheinlich sind die Bereiche der transienten Wasserstoffaktivierung noch längst nicht ausgeschöpft und durch genaue elektronische Anpassung von Lewis-Säure und Lewis-Base ist eventuell eine Vielzahl neuer katalytischer Umsetzungen zugänglich. Zum Beispiel könnte man eine sehr schwache Lewis-Säure (BPh_3) mit einer sehr starken Lewis-Base dazu verwenden, die noch fehlende Substanzklasse der Carbonylverbindungen metallfrei zu hydrieren.

Des Weiteren können die im Rahmen dieser Dissertation entwickelten FLPs zur Aktivierung anderer kleiner Moleküle verwendet werden. Insgesamt ist zu erwarten, dass das Konzept der transienten Molekülaktivierungen nicht auf Wasserstoff beschränkt ist, und auch auf andere katalytische Umsetzung übertragen werden kann. Durch die veränderte Affinität der Lewis-Säure gegenüber polaren Molekülen ist besonders eine Betrachtung der CO_2 -Reduktion in Erwägung zu ziehen.

Der hier entwickelte leichte Zugang zu chiralen, intramolekularen FLPs erlaubt eine effiziente Untersuchung von FLPs in asymmetrischen Katalysen. Außerdem ermutigt der gefundene starke Einfluss der FLP Lewis-Base auf das Reaktionsgeschehen zu einer erneuten Betrachtung von chiralen Basen in FLP-katalysierten Reaktionen.

Auch die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellte FLP-Oxidation sollte nur *ein* mögliches Beispiel solcher Umsetzungen darstellen. Durch elektronische Anpassung der FLP-Partner könnte auch die dehydrierende Bindungsknüpfung anderer Komponenten durch metallfreie Katalyse möglich werden. Auch die dehydrierende Oxidation von Aminen oder Alkoholen ist unter Berücksichtigung der hier gewonnen Kenntnisse in Erwägung zu ziehen.

Generell erlaubt die gezielte Modifikation der FLP-Partner, die in dieser Arbeit erfolgreich demonstriert werden konnte, eine eindrucksvolle Ausweitung der Reaktivität von FLPs. Solche Fortschritte sollten im Idealfall immer mit der gleichzeitigen Aufklärung der mechanistischen Vorgänge einhergehen, um eine effiziente Optimierung der Reaktionen zu ermöglichen. Gleichzeitig ist in einem solch jungen Gebiet aber stets mit unerwarteten und kuriosen Entdeckungen zu rechnen und die Zukunft der FLP-Forschung sollte mit Spannung verfolgt werden.

6 Experimental Part

6.1 General information

6.1.1 Synthesis and techniques

All preparations were done in oven dried (140 °C) glassware under an atmosphere of dry, O₂-free Argon employing both Schlenk line techniques and a MBraun (Labmaster 130, O₂ < 1 pm, H₂O < 1 ppm) inert atmosphere glovebox. Liquids were transferred using plastic syringes and steel cannula. Reactions at low temperatures were performed using Dewar flasks filled with cooling baths (0 °C ice-water, -20 °C ice-NaCl, -78 °C acetone-dry ice, -90 °C Et₂O-dry ice). Solvents were removed using a rotatory evaporator or using a nitrogen cool trap for moisture or oxygen sensitive compounds. Salt solutions are concentrated aqueous solutions unless noted otherwise. Experiments on NMR scale were carried out in Teflon cap sealed J Young NMR tubes.

6.1.2 Reagents and materials

All commercially available substrates were used as received (Sigma Aldrich, ABCR, ACROS, TCI) without further purification unless noted otherwise. Solvents for flash chromatography were used as received from commercial sources and were analytical grade. All solvents with technical grade were distilled prior to use. Silica gel with indicated particle size was purchased from SDS (0.035 – 0.070 mm), Acros (0.035 – 0.070 mm), Merck (0.040 – 0.063 mm). Toluene, heptane, hexane and pentane were purified with a Grubbs-type column system manufactured by MBraun and dispensed into thick-walled glass Schlenk flasks equipped with J Young-type Teflon valve stop-cocks. THF and Et₂O were distilled from Na-benzophenone ketal. Dichloromethane was distilled from CaH₂ (followed by 3 freeze-pump-thaw cycles). All solvents were stored over 4 Å molecular sieves in the glovebox. Molecular sieves (4 Å) were dried at 140 °C under vacuum for 24 h prior to use. Deuterated solvents were vacuum transferred from sodium/benzophenone (C₆D₆/C₇D₈) or CaH₂ (CDCl₃, CD₂Cl₂), degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles and stored over 4 Å molecular sieves for usage in a glovebox. Liquid substrates were stored over 4 Å molecular sieves in a glovebox. Hydrogen 5.0 was purchased from AirLiquide and purified through a Johnson Matthey Model HIG 35XL™ gas purifier.

6.1.3 Characterization

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy

NMR spectra were recorded on *Bruker* (KIT *Institut für Organische Chemie* and *Institut für Anorganische Chemie* / University of Toronto, Institute for Chemistry) and *Varian* (University of Münster, *Institut für Anorganische Chemie*, Klaus Bergander) spectrometer in spinning mode (normal tubes) or non-spinning mode (J Young tubes) at frequencies as indicated in the following table:

¹ H-NMR:	¹³ C-NMR:	³¹ P-NMR:	¹⁹ F-NMR:	¹¹ B-NMR:
<i>Bruker</i> AC 250 (250 MHz)	<i>Bruker</i> AC 250 (62.5 MHz)	<i>Bruker</i> AC 250 (101 MHz)		
<i>Bruker</i> Avance 300 (300 MHz)	<i>Bruker</i> Avance 300 (75 MHz)			
<i>Bruker</i> Avance 400 (400 MHz)	<i>Bruker</i> Avance 400 (100 MHz)	<i>Bruker</i> Avance 400 (162 MHz)	<i>Bruker</i> Avance 400 (376 MHz)	<i>Bruker</i> Avance 400 (128 MHz)
<i>Bruker</i> Avance DRX 500 (500 MHz)	<i>Bruker</i> Avance DRX 500 (125 MHz)			
<i>Bruker</i> Avance DRX 600 (600 MHz)	<i>Bruker</i> Avance DRX 600 (150 MHz)	<i>Bruker</i> Avance DRX 600 (243 MHz)		<i>Bruker</i> Avance DRX 600 (192 MHz)
<i>Varian</i> 600 (600 MHz)		<i>Varian</i> 600 (243 MHz)	<i>Varian</i> 600 (564 MHz)	

Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ) downfield from tetramethylsilane (TMS) and are referenced to CDCl₃ (7.26 ppm for ¹H-NMR, 77.1 ppm for ¹³C-NMR), CD₂Cl₂ (5.32 ppm for ¹H-NMR, 53.8 ppm for ¹³C-NMR), C₆D₆ (7.16 ppm for ¹H-NMR, 128.1 ppm for ¹³C-NMR) and toluene-D₈ (2.11 ppm for ¹H-NMR, 137.5 ppm for ¹³C-NMR) as internal standards.^[116] ³¹P, ¹¹B and ¹⁹F NMR spectra are referenced to 85% H₃PO₄, BF₃(OEt₂) and CFCl₃ respectively. All coupling constants are absolute values and *J* values are expressed in Hertz (Hz). The description of signals include: s = singlet, br s = broad singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, dd = doublet of doublets, dm = doublet of multiplets, etc. The spectra were analyzed according to first order. Exact assignment of signals was done under consideration of ¹H¹H-COSY, HSQC-, HMBC-, DEPT90- and DEPT135-spectra. The following abbreviations were used: CH₃ = primary (RCH₃), CH₂ = secondary (R₂CH₂), CH =

tertiary (R_3CH), C = quaternary (R_4C) carbon atom. Signals of aromatic protons and carbons at the [2.2]-paracyclophane backbone are marked as H/C_{PC}.

X-ray Crystallographic Studies

Data sets were collected with a Stoe IPDS2 diffractometer (Münster and Karlsruhe). Programs used: data collection, CrysAlis CCD; data reduction CrysAlis Red; absorption correction, none; structure solution SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467-473); structure refinement SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112-122) as included in the OLEX2 software package; graphics ORTEP. Thermal ellipsoids are shown with 50% probability, *R*-values are given for observed reflections, and wR^2 values are given for all reflections.

Mass spectrometry (EI-MS, FAB-MS)

Mass spectra were recorded on a *Finnigan*, model MAT 90 spectrometer. For ionization of the molecules EI (Electron Ionization) or FAB (Fast Atom Bombardment) were used. The observed molecular fragments are indicated as mass to charge ratio [m/z], the intensity as relative amount to the basis signal normalized to 100%. The molecule ion is designated as $[M]^+$. GC/MS analysis was performed on a *Agilent Technologies* 6890N gas chromatograph.

High performance liquid chromatography (HPLC)

For analytical HPLC at chiral stationary phase for the determination of enantiomeric excess *Agilent Technology*, model 1100 Series was used, with the following capillary columns: CHIRALCEL-OD, CHIRALCEL-AS, CHIRALPAK-IA, CHIRALPAK-IC. All runs were performed with column cooling to 10 °C.

Thin layer chromatography (TLC)

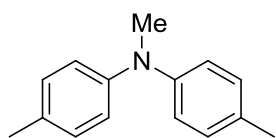
TLC's were run on silica gel coated aluminum plates with UV indicator (F254) obtained by *Merck* (Art.-Nr. 105554, Kieselgel 60 F254, 0.2 mm) and analyzed by fluorescence ($\nu = 254$ nm, UV lamp *Heraeus*, model Fluotest) and stained using a cerium ammonium molybdate solution [Phosphomolybdic acid hydrate (2.5 w.-%), Cerium(IV)sulfate-tetra hydrate (1.0 w. %), con. sulfuric acid (6.0 w.-%), water (90.5 w.-%)] and subsequent development in a hot air stream.

6.2 Synthesis, catalysis and characterization

6.2.1 Electron poor Frustrated Lewis Bases in FLPs

P(C₆F₅)Ph₂ (**30**), P(napht-1-yl)₃ (**31**), MeNPh₂ (**95**) and HNTol₂ (**96**) was purchased from Sigma Aldrich and was used as received. P(2,6-Cl₂-C₆H₃)₃ was prepared according to the literature procedure^[117]. All other common organic substrates were purchased and distilled prior to use.

6.2.1.1 Synthesis of *N*,4-dimethyl-*N*-(*p*-tolyl)aniline (**34**)



A reaction vessel was charged with bis-*p*-tolylamine (1.00 g, 5.07 mmol, 1.00 eq), potassium carbonate (2.10 g, 15.2 mmol, 3.00 eq.), methyl iodide (3.60 g, 25.4 mmol, 4.00 eq.) and acetonitrile (10 ml). The mixture was heated to reflux for 18 h, washed with water (50 ml), extracted with Et₂O (3 x 25 ml) and dried over Na₂SO₄. Filtration over a short column with silica gel (cHex:EtOAc 10:1 as eluent) gave the compound **34** (1.07 g, 5.07 mmol) as yellow solid in quantitative yield.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 3.29 (s, 3H, NCH₃), 2.34 (s, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 147.1 (2C, C), 130.5 (2C, C), 129.7 (4C, CH), 120.7 (4C, CH), 40.5 (1C, CH₃), 20.6 (2C, CH₃); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 212 (15), 211 (100) [M]⁺, 210 (29); HRMS (C₁₅H₁₇N): calc. 211.1361 found 211.1363.

6.2.1.2 General procedure for the synthesis of (2-Fluorophenyl)-phenylphosphines P(2-F-C₆H₄)_{3-n}Ph_n (**24-26**)

*n*BuLi in *n*-hexanes (2.5 M, 4.56 ml, 11.4 mmol, 1.00 eq.) was diluted in Et₂O (30 ml). At -100 °C a solution of 1-bromo-2-fluorobenzene (2.00 g, 11.4 mmol, 1.0 eq.) in Et₂O (15 ml) was added during 30 min and after 30 min of stirring at this temperature a solution of the corresponding chloro phenylphosphine (1.0 eq. ClPPh₂ for **24**, 0.5 eq. Cl₂PPh for **25**, 0.3 eq. PCl₃ for **26**) in Et₂O (15 ml) was added during 30 min. The reaction mixture was stirred for further 30 min at -100 °C and slowly warmed to room temperature; the mixture was washed with half concentrated Na₂CO₃ solution and water (3x). The aqueous phases were extracted with Et₂O, the combined organic phases dried over Na₂SO₄ and the solvent removed under

reduced pressure. The solid residue was recrystallized from EtOH, the white crystals dissolved in cHex/EtOAc (10:1) and filtered over a short plug of silica. The products were collected as white, crystalline solids.

P(2-F-C₆H₄)Ph₂ (24) (398 mg, 1.40 mmol, 12%): **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.35 – 7.21 (m, 11H, Ph and H_p / C₆H₄F), 7.02 – 6.93 (m, 2H, H_m / C₆H₄F), 6.77 – 6.69 (m, 1H, H_o / C₆H₄F); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 115.3 (dm, ²J_{C-F} = 23 Hz, C_m / C₆H₄F), 124.5 (d, ³J_{C-P} = 3 Hz, C_{m'} / C₆H₄F), 124.9 (dd, ¹J_{C-P} = ²J_{C-F} = 17 Hz, C_{ipso} / C₆H₄F), 128.6 (d, ³J_{C-P} = 7 Hz, C_m / C₆H₅), 129.1 (s, C_p / C₆H₅), 131.0 (d, ³J_{C-F} = 8 Hz, C_p / C₆H₄F), 133.8 (d, ²J_{C-P} = 20 Hz, C_o / C₆H₅), 134.2 (dd, ²J_{C-P} = ³J_{C-F} = 4 Hz, C_{o'} / C₆H₄F), 135.5 (d, ¹J_{C-P} = 10 Hz, C_{ipso} / C₆H₅), 164.3 (dd, ¹J_{C-F} = 246 Hz, ²J_{C-P} = 15 Hz, C_o / C₆H₄F); **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃, 298 K): –103.6 (d, ³J_{F-P} = 56 Hz); **³¹P-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = –18.1 (d, ³J_{P-F} = 56 Hz).

P(2-F-C₆H₄)₂Ph (25) (639 mg, 2.10 mmol, 38%): **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.38 – 7.24 (m, 7H, Ph and H_p / C₆H₄F), 7.08 – 6.94 (m, 4H, H_m / C₆H₄F), 6.88 – 6.76 (m, 2H, H_o / C₆H₄F); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 115.3 (dm, ²J_{C-F} = 23 Hz, C_m / C₆H₄F), 123.2 (dd, ¹J_{C-P} = ²J_{C-F} = 18 Hz, C_{ipso} / C₆H₄F), 124.6 (d, ³J_{C-P} = 2 Hz, C_m / C₆H₄F), 128.7 (d, ³J_{C-P} = 8 Hz, C_m / C₆H₅), 129.4 (s, C_p / C₆H₅), 131.3 (d, ³J_{C-F} = 8 Hz, C_p / C₆H₄F), 133.7 (d, ^{1b}J_{C-P} = 10 Hz, C_{ipso} / C₆H₅), 134.0 (d, ²J_{C-P} = 22 Hz, C_o / C₆H₅), 134.2 (dd, ²J_{C-P} = ³J_{C-F} = 5 Hz, C_{o'} / C₆H₄F), 164.4 (dd, ¹J_{C-F} = 246 Hz, ²J_{C-P} = 15 Hz, C_o / C₆H₄F); **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃, 298 K): –103.5 (d, ³J_{F-P} = 56 Hz); **³¹P-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = –30.4 (t, ³J_{P-F} = 56 Hz).

P(2-F-C₆H₄)₃ (26) (713 mg, 2.30 mmol, 59%): **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.36 – 7.28 (m, 3H, H_p), 7.06 – 6.97 (m, 6H, H_m), 6.93 – 6.85 (m, 3H, H_o); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 115.5 (dm, ²J_{C-F} = 23 Hz, C_m), 121.3 (dd, ¹J_{C-P} = ²J_{C-F} = 17 Hz, C_{ipso}), 124.5 – 124.8 (m, C_{m'}), 131.6 (d, ³J_{C-F} = 9 Hz, C_p), 134.4 (dd, ²J_{C-P} = ³J(C-F) = 5 Hz, C_{o'}), 164.5 (dd, ¹J_{C-F} = 247 Hz, ²J_{C-P} = 16 Hz, C_o); **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃, 298 K): –103.3 (d, ³J_{F-P} = 57 Hz); **³¹P-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = –40.8 (q, ³J_{P-F} = 57 Hz).

All spectroscopic data according the literature.^[61a]

6.2.1.3 General procedure for the synthesis of (2,6-Difluorophenyl)-phenylphosphines $P(2,6-F_2-C_6H_3)_{3-n}Ph_n$ (27-29)

To a solution of 2,6-difluorobrombenzol (2.50 g, 13.0 mmol, 1.0 eq.) in Et₂O (25 ml) at -78 °C was added a solution of *n*BuLi (*n*-hexanes, 2.5 M, 5.20 ml, 13.0 mmol, 1.0 eq.) in Et₂O (10 ml) over the course of 45 min. After 60 min of stirring at this temperature a solution of the corresponding chloro phenylphosphine (1.0 eq. ClPPh₂ for **27**, 0.5 eq. Cl₂PPh for **28**, 0.3 eq. PCl₃ for **29**) in Et₂O (15 ml) was added during 45 min. The cooling bath was removed, the mixture warmed to room temperature and stirred for 18 h at this temperature. The resulting suspension was washed with NH₄Cl solution (10%, 25 ml), water (2 x 25 ml) and the aqueous phase was extracted with Et₂O (25 ml). The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. The solid residue was dissolved in *c*Hex/EtOAc (10:1) and filtered over a short plug of silica. The product was collected as white, crystalline solid.

P(2,6-F₂-C₆H₃)Ph₂ (27) (1.51 g, 5.10 mmol, 38%): **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.52 – 7.39 (m, 7 H, H_o and H_p / C₆H₅, H_p / C₆H₃F₂), 6.74 – 6.59 (m, 2H, H_m / C₆H₄F₂), 6.50 – 6.37 (m, 4H, H_m / C₆H₅); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 112.0 (dm, ²J_{C-F} = 28 Hz, C_m / C₆H₃F₂), 128.4 (d, ³J_{C-P} = 7 Hz, C_m / C₆H₅), 128.7 (s, C_p / C₆H₅), 132.6 (tm, ³J_{Cp-F} = 11 Hz, C_p / C₆H₃F₂), 132.9 (d, ²J_{C-P} = 23 Hz, C_o / C₆H₅), 135.1 (dm, ¹J_{C-P} = 10 Hz, C_{ipso} / C₆H₅) 165.2 (dm, ¹J_{C-F} = 248 Hz, C_o / C₆H₃F₂); **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃, 298 K): -97.8 (d, ³J_{F-P} = 42 Hz); **³¹P-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = -27.3 (t, ³J_{P-F} = 42 Hz).

P(2,6-F₂-C₆H₃)₂Ph (28) (1.14 g, 3.43 mmol, 53%): **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.66 – 7.55 (m, 2H, H_m / C₆H₅), 7.47 – 7.33 (m, 5H, H_o and H_p / C₆H₅, H_p / C₆H₃F₂), 6.93 (ddd, ³J_{H-H} = ³J_{H-F} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-P} = 2.3 Hz, 4H, H_m / C₆H₃F₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 111.7 (dm, ²J_{Cm-F} = 26 Hz, C_m / C₆H₃F₂), 128.2 (d, ³J_{C-P} = 9 Hz, C_m / C₆H₅), 129.1 (s, C_p / C₆H₅), 131.8 (tm, ³J_{C-F} = 10 Hz, C_p / C₆H₃F₂), 132.8 (d, ²J_{C-P} = 23 Hz, C_o / C₆H₅), 133.2 – 133.6 (m, C_{ipso} / C₆H₅), 164.4 (dm, ¹J_{C-F} = 248 Hz, C_o / C₆H₃F₂); **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CDCl₃, 298 K): -99.3 (d, ³J_{F-P} = 36 Hz); **³¹P-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = -50.2 (quin, ³J_{P-F} = 36 Hz).

P(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (29) (1.58 g, 4.26 mmol, 89 %): **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.47 – 7.33 (m, 3H, H_p / C₆H₃F₂), 7.00 – 6.82 (m, 6H, H_m / C₆H₃F₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 111.4 (dm, ²J_{C-F} = 25 Hz, C_m), 131.8 (tm, ³J_{C-F} = 10 Hz, C_p), 164.3 (dm, ¹J_{C-F} = 249 Hz, C_o);

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 298 K): -101.1 (d, $^3J_{\text{F-P}} = 39$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = -77.7$ (sept, $^3J_{\text{P-F}} = 39$ Hz). All spectroscopic data according the literature.^[61b]

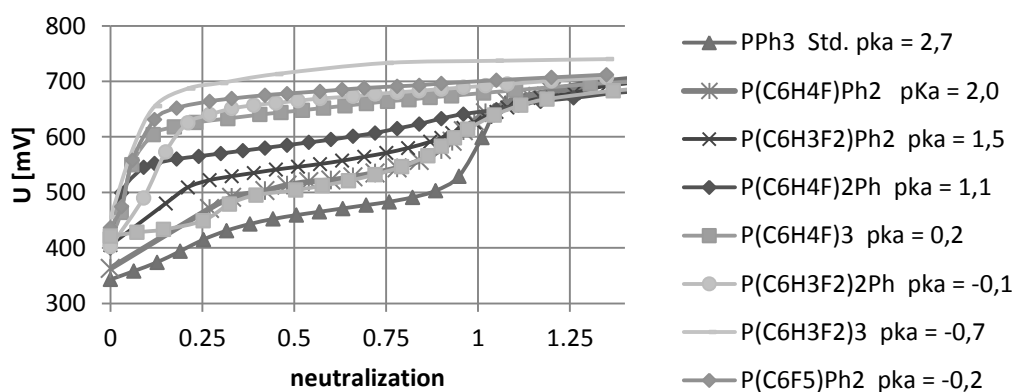
6.2.1.4 Determination of the pK_a of the corresponding acids of $\text{PR}_{3-n}\text{Ph}_n$ ($R = (2\text{-F-C}_6\text{H}_4)$ or $(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$), $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2$ and $\text{P}(\text{naphth-1-yl})_3$ via Allman's method.

The determination of the pK_a was performed by the method of ALLMAN^[42], originally developed by STREULI.^[46a, 46c] Standard 0.05 M perchloric acid solution was prepared by diluting 2.10 ml of 72% acid to 500 ml with nitromethane. All solutions were prepared with fresh, dry (MS 4 Å) nitromethane and stored in closed, brown bottles. The titration process was followed with a digital aqueous sleeve calomel electrode (Metrohm 827 pH lab with Unitrode) filled with 3 M LiCl. The electrode was equilibrated by storing in neat nitromethane for 2 h prior to the titration. The phosphine (0.10 mmol) was dissolved in nitromethane (25.0 ml, in volumetric flask) and titrated with a 0.05 M solution of HClO_4 in nitromethane. Every titration was repeated 2 times. All titration curves were plotted as potential against per cent neutralization. From graphical analysis of the collected data points the endpoint of the titration and the half neutralization point (HNP) was determined; triphenylphosphine was used as standard base. The HNP(PPh_3) was verified before every new series and blanks were determined on each new batch of nitromethane. With the difference of HNP(Phosphine) and HNP(PPh_3) (corrected by +573 mV, as explained in the modification of ALLMAN) ΔHNP the pK_a was calculated with the following equation:

$$pK_a = 10.12 - 0.0129(\Delta\text{HNP})$$

with

$$pK_a = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+][\text{PR}_3]}{[\text{HPR}_3^+]}\right)$$



Scheme S 1: Potentiometric titration plot of weak bases.

	measurement 1			measurement 2			pK _a (mean)	standard deviation	standard error of the mean
	HNP	ΔHNP	pK _a	HNP	ΔHNP	pK _a			
PPh ₃	436			457					
P(C ₆ H ₄ F)Ph ₂ (24)	493	57.0	1.99	518	61	1.94	1.97	0.04	0.03
P(C ₆ H ₄ F) ₂ Ph (25)	567	131.0	1.04	586	129	1.06	1.05	0.02	0.01
P(C ₆ H ₄ F) ₃ (26)	630	194.0	0.23	649	192	0.25	0.24	0.02	0.01
P(C ₆ H ₃ F ₂)Ph ₂ (27)	531	95.0	1.50	546	89	1.58	1.54	0.05	0.04
P(C ₆ H ₃ F ₂) ₂ Ph (28)	663	227.0	-0.20	663	206	0.07	-0.06	0.19	0.14
P(C ₆ H ₃ F ₂) ₃ (29)	706	270.0	-0.75	719	262	-0.65	-0.70	0.07	0.05
P(C ₆ F ₅)Ph ₂ (30)	665	229.0	-0.23	678	221	-0.12	-0.17	0.07	0.05
P(napht) ₃ (31)	490	54.0	2.03	510	53	2.04	2.04	0.01	0.01

Table S 1: Potentiometric titration data for weak bases.

6.2.1.5 Determination of pK_a of the corresponding acids of PR_{3-n}Ph_n (R = (2-F-C₆H₄) or (2,6-F₂-C₆H₃)), P(C₆F₅)Ph₂ and P(napht-1-yl)₃ via Leito's method.

➔ Experiments were performed at the University of Tartu, Estonia, Leito group. The detailed experimental procedures can be found in the corresponding publication.^[118]

6.2.1.6 Synthesis of selenides Se=PR_{3-n}Ph_n (R = (2-F-C₆H₄) or (2,6-F₂-C₆H₃)) and Se=P(C₆F₅)Ph₂

General Procedure: A vial was charged with the corresponding phosphine (0.033 mmol) and red selenium powder (0.66 mmol, 52 mg), put under an atmosphere of argon and suspended in CDCl₃. After heating for 24 h to 80 °C the mixture was filtered and directly subjected to ³¹P-NMR spectroscopy.

Se=P(C₆H₄F)Ph₂ ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 30.8 (d, ¹J_{P-Se} = 739 Hz).

Se=P(C₆H₄F)₂Ph ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 23.0 (d, ¹J_{P-Se} = 752 Hz).

Se=P(C₆H₄F)₃ ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 13.6 (d, ¹J_{P-Se} = 762 Hz).

Se=P(C₆H₃F₂)Ph₂ ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 19.7 (d, ¹J_{P-Se} = 756 Hz).

Se=P(C₆H₃F₂)₂Ph ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = -1.7 (d, ¹J_{P-Se} = 788 Hz).

Se=P(C₆F₅)Ph₂ ³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 21.1 (d, ¹J_{P-Se} = 774 Hz).

6.2.1.7 *Low temperature activation of H₂ with Electron poor Frustrated Lewis Bases*

General Procedure: A solution of 0.010 mmol (1.0 equiv.) of the corresponding phosphine (**25-30**) and 0.010 mmol (5.1 mg, 1.0 equiv.) B(C₆F₅)₃ (**1**) in CD₂Cl₂ (0.45 ml) was transferred in a glovebox in a sealable NMR tube with J Young Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles and charged with H₂ at 77 K (the NMR tube was immersed into the liquid N₂ in a controlled depth of 15 cm to create reproducible pressures). The solution was subjected to variable temperature NMR and every temperature was hold for 30 min before taking the spectra to ensure full equilibration (no change of the spectra as a function of time was observed). All preparations and measurements were repeated twice to ensure consistency. In all cases, the reversible formation of a phosphonium-borate was established by the inerrable detection of PH couplings, the characteristic ¹¹B-NMR resonance of H(BC₆F₅)₃⁻ and the complete recurrence to the parent FLP at room temperature. All combinations were measured in the absence of dihydrogen gas at both room- and low temperature and compared with the analog H₂ pressurized sample. In contrast to the samples charged with hydrogen, no significant change (apart from the temperature dependent shift and adduct formation) was observed. The determined temperatures for the reversible H₂ activation were defined as the highest measured temperatures, at which in the ¹¹B-NMR spectra the presence of the hydrido-borate species (-25 ppm) was detectable. All combinations were homogeneous solutions at room temperature and precipitation was observed to some extent while lowering the temperature, but in all cases the precipitation started below the determined activation temperature. Hence, low solubility of the formed phosphonium-borates at lower temperature cannot be ruled out but does not interfere with the herein determined equilibriums and temperatures of the H₂-activation. Due to highly dynamic processes of the formed phosphonium borates in solution at low temperature no BH coupling could be detected in some cases.

6.2.1.7.1 Low Temperature H₂-Activation with P(2-F-C₆H₄)₂Ph (**25**) and B(C₆F₅)₃

FLP + H₂ at rt: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.58 – 7.37 (m, 7 H, H_{Ar}), 7.25 – 7.12 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.03 – 6.92 (m, 2 H, H_{Ar}); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): –103.9 (m, 2 F, P-*o*-FC₆H₄), –127.9 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), –143.7 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), –160.8 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –29.1; ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 58.1.

[HP(2-F-C₆H₄)₂Ph][HB(C₆F₅)₃]: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = 8.80 (d, ¹J_{P-H} = 527 Hz, 1 H, PH), 8.10 – 7.00 (m, 13 H, H_{Ar}), 3.90 – 3.10 (br m, 1 H, BH); ¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = 8.80 (s, 1 H, PH), 8.14 – 7.05 (m, 13 H, H_{Ar}), 3.90 – 3.10 (br m, 1 H, BH); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): –99.1 (m, 2 F, P-*o*-FC₆H₄), –133.9 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), –163.1 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), –166.2 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –11.0 (d, ¹J_{P-H} = 525 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –11.0; ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –25.7 (d, ¹J_{B-H} = 83.6); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –25.7.

6.2.1.7.2 Low Temperature H₂-Activation with P(2-F-C₆H₄)₃ (**26**) and B(C₆F₅)₃

FLP + H₂ at rt: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.54 – 7.42 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.26 – 7.11 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.08 – 6.96 (m, 3 H, H_{Ar}); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): –104.2 (m, 3 F, P-*o*-FC₆H₄), –127.9 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), –143.6 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), –160.8 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –42.8 (q, J_{P-F} = 57 Hz); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 59.0.

[HP(2-F-C₆H₄)₃][HB(C₆F₅)₃]: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = 8.48 (d, ¹J_{P-H} = 540 Hz, 1 H, PH), 8.10 – 6.80 (m, 12 H, H_{Ar}), 3.90 – 3.10 (br m, 1 H, BH); ¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = 8.45 (s, 1 H, PH), 8.10 – 6.80 (m, 12 H, H_{Ar}), 3.90 – 3.10 (br m, 1 H, BH); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): –104.6 (m, 3 F, P-*o*-FC₆H₄), –134.0 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), –163.1 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), –166.2 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –15.3 (d, ¹J_{P-H} = 540 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –15.3; ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –25.5 (d, ¹J_{B-H} = 83.6 Hz); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = –25.6.

6.2.1.7.3 Low Temperature H₂-Activation with P(2,6-F₂-C₆H₃)Ph₂ (**27**) and B(C₆F₅)₃

FLP + H₂ at rt: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.90 (br s, ~5% [HP(2,6-F₂C₆H₃)Ph₂]), 7.70 – 7.45 (m, 11H, H_{Ar}), 7.09 (dt, J_{H-H} = 8.4 Hz, J_{H-F} = 2.2 Hz, 2H, H_m / C₆H₃F₂); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -98.0 (m, 2 F, P-*o*-FC₆H₄), -128.3 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), -145.0 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), -161.2 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -22.6; ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -53.9.

[HP(2,6-F₂C₆H₃)Ph₂][HB(C₆F₅)₃] (60 % besides free FLP): ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 9.50 – 7.50 (br s, 1H, PH), 8.00 – 7.00 (m, 13H, H_{Ar}), 4.00 – 3.00 (br m, 1H, BH); ¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = 8.90 (s, 1H, PH), 8.00 – 7.00 (m, 13H, H_{Ar}), 4.00 – 3.00 (br m, 1H, BH). ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = -96.5 (m, 2 F, P-*o*-FC₆H₄), -134.0 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), -162.7 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), -166.5 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = -13.8 (d, ¹J_{P-H} = 513 Hz); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ = -13.8; ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = -25.5.

6.2.1.7.4 Low Temperature H₂-Activation with P(2,6-F₂C₆H₃)₂Ph (**28**) and B(C₆F₅)₃

FLP + H₂ at rt: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.56 (t, J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, H_p / C₆H₃F₂), 7.48 – 7.32 (m, 5H), 6.93 (t, J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H, H_m / C₆H₃F₂); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -99.9 (m, 4 F, P-*o*-F₂C₆H₃), -127.9 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), -143.6 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), -160.8 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -51.0; ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 59.3.

[HP(2,6-F₂C₆H₃)₂Ph][HB(C₆F₅)₃]: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 9.00 (br s, 1H, PH), 7.44 (m, 7H, H_{Ar}), 6.96 (m, 4H, H_{Ar}), 4.00 – 3.00 (br m, 1H, BH); ¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 9.01 (s, 1H, PH), 7.44 (m, 7H, H_{Ar}), 6.96 (m, 4H, H_{Ar}), 4.00 – 3.00 (br m, 1H, BH); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -99.9 (m, 4 F, P-*o*-F₂C₆H₃), -133.8 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), -163.5 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), -166.4 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -8.83 (d, ¹J_{P-H} = 505 Hz); ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -25.5; ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -25.5.

Product besides excess of free FLP, but characteristic signals are obvious.

6.2.1.7.5 Low Temperature H₂-Activation with P(2,6-F₂C₆H₃)₃ (**29**) and B(C₆F₅)₃

FLP + H₂ at rt: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.48 – 7.35 (m, 3H, H_p), 6.99 – 6.87 (m, 6H, H_m); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): –101.5 (m, 6 F, P-*o*-F₂C₆H₃), –127.9 (m, 6 F, B-*o*-C₆F₅), –143.5 (m, 3 F, B-*p*-C₆F₅), –160.8 (m, 6 F, B-*m*-C₆F₅); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –78.3; ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 59.2.

No significant change was observed upon lowering the temperature to –110 °C.

6.2.1.7.6 Low Temperature H₂-Activation with P(C₆F₅)Ph₂ (**30**) and B(C₆F₅)₃

FLP + H₂ at rt: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.49 – 7.35 (m, 10H, H_{Ar}); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –24.6; ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –127.7 (m, P-*o*-C₆F₅, 2F), –127.9 (m, B-*o*-C₆F₅, 6F), –143.5 (m, B-*p*-C₆F₅, 3F), –150.9 (m, P-*p*-C₆F₅, 1F), –160.7 (m, B-*m*-C₆F₅, 6F), –161.1 (m, P-*m*-C₆F₅, 2F); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 59.1.

[HP(C₆F₅)Ph₂][HB(C₆F₅)₃] (20 % besides free FLP): ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = 8.97 (d, J_{P,H} = 530 Hz, 1H), 8.00 – 7.88 (m, 2H, H_{Ar}), 7.84 – 7.65 (m, 8H, H_{Ar}), 3.41 (br m, 1H, BH); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = –12.9; ³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = –12.9 (d, J_{P,H} = 530 Hz); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, “new signals”): δ = –124.6, –131.5, –133.5, –134.1, –144.9, –152.8, –156.7, –157.2, –157.8, –160.3, –164.2, –165.6; ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –25.9 (no coupling to ¹H in ¹¹B-NMR was observed).

(P(C₆F₅)Ph₂)B(C₆F₅)₃ (80 % besides free FLP): ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = 7.53 – 7.40 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39 – 7.25 (m, 4H, H_{Ar}), 7.25 – 7.06 (m, 4H, H_{Ar}); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = –8.9; ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –124.0 (m, P-*o*-C₆F₅, 2F), –127.0 (m, B-*o*-C₆F₅, 6F), –145.3 (m, P-*p*-C₆F₅, 1F), –149.5 (m, B-*p*-C₆F₅, 3F), –158.6 (m, P-*m*-C₆F₅, 2F), –162.3 (m, B-*m*-C₆F₅, 6F); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = –6.1.

Assignment of ^{19}F signals of the P/B adduct and the “*new signals*” at low temperature was made by comparison of the mixture with and without H_2 (*vide infra*). Absolute assignment of ^{19}F signals of the P/B adduct was supported by low temperature $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ -COSY. The dynamic behavior and multiple possible conformations of the $[\text{HP}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ rendered the absolute assignment of ^{19}F -NMR signals as difficult.

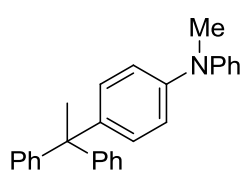
6.2.1.8 H_2 -Activation with $\text{P}(\text{naph-1-yl})_3$ (**31**) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

A solution of 0.01 mmol (4 mg, 1.0 equiv.) tris(naph-1-yl)phosphine (**31**) and 0.01 mmol (5 mg, 1.0 equiv.) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) in CD_2Cl_2 (0.5 ml) was transferred in a glovebox in a sealable NMR tube with J Young Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles and charged with H_2 at 77 K.

$[\text{HP}(\text{naph-1-yl})_3][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 9.84$ (br s, 1H, PH), 8.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 3H, H_{Ar}), 8.12 (d, $J = 8.2$ Hz, 3H, H_{Ar}), 7.99 (d, $J = 8.5$ Hz, 3H, H_{Ar}), 7.74 – 7.66 (m, 3H, H_{Ar}), 7.59 – 7.48 (m, 6H, H_{Ar}), 7.47 – 7.37 (m, 3H, H_{Ar}), 3.63 (br m, 1H, BH); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -19.5$; $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -133.7$ (*o*- C_6F_5 , 6F), -164.5 (*p*- C_6F_5 , 3F), -164.3 (*m*- C_6F_5 , 6F); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -25.3$; $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -25.3$ (d, $J_{\text{BH}} = 83.4$ Hz).

6.2.2 Catalytic reduction of olefins, intermediates and its kinetic investigation

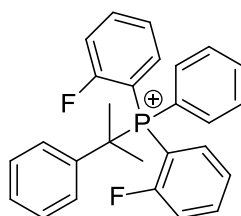
6.2.2.1 Hydrogenation of 1,1-diphenylethylene with diphenylmethanamine (41)



In a glovebox, $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (20 mol%), $MeNPh_2$ (120 mol%) and 1,1-diphenylethylene (**32**) (0.1 mmol) were dissolved in CD_2Cl_2 (0.5 ml). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and the tube was subjected to continuous rotation with 10 rpm in a modified rotatory evaporator for 12 h. Conversion of the reaction was controlled by 1H -NMR spectroscopy and final GC-MS analysis.

4-(1,1-Diphenylethyl)-N-methyl-N-phenylaniline (41): 31% (+ 69% 1,1-diphenylethane + $MeNPh_2$) 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 7.39 – 6.88 (m, 19H, H_{Ar}), 3.32 (s, 3H, NCH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3); **GC/MS (70 eV)** = 363 (5), 348 (5), 286 (10), 207 (50), 182 (100) 165 (40).

6.2.2.2 Synthesis of intermediate $[C_6H_5-C(CH_3)_2-P(C_6H_4F)_2Ph][HB(C_6F_5)_3]$ 43



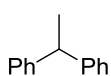
In a glovebox, $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (0.17 mmol, 86.0 mg, 1.0 eq.), $P(C_6H_4F)_2Ph$ (**25**) (0.17 mmol, 50.0 mg, 1.0 eq.) and α -methylstyrene (**36a**) (0.17 mmol, 20 mg, 1.0 eq) was dissolved in CH_2Cl_2 (5 ml) and transferred to a J Young glass bomb. The solution was freeze-pump-thawed, charged at 77 K with H_2 and stirred at room temperature for 5 h. The product was precipitated as yellow oil by addition of pentane (10 ml), washed rapidly with pentane (2 x 3 ml), dried in vacuum for 15 min and was directly subjected to NMR spectroscopy. All attempts to crystallize the intermediate failed due to the conversion to the hydrogenation product and the free FLP.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 7.97 – 7.85 (m, 3H, H_o and H_p / $P(C_6H_5)$), 7.72 – 7.63 (m, 2 H, H_p / C_6H_4F), 7.58 – 7.27 (m, 11H, C_6H_5 , H_m / $P(C_6H_5)$ and C_6H_4F), 7.22 – 7.14 (m, 2H, H_o / C_6H_4F), 3,63 (q, $^1J_{H-B}$ = 86 Hz, 1H, BH), 2.12 (d, $^3J_{H-P}$ = 20 Hz, 6H, CH_3); $^1H\{^{31}P\}$ -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 7.97 – 7.85 (m, 3H, H_o and H_p / $P(C_6H_5)$), 7.72 – 7.63 (m, 2 H, H_p / C_6H_4F), 7.58 – 7.27 (m, 11H, C_6H_5 , H_m / $P(C_6H_5)$ and C_6H_4F), 7.22 – 7.14 (m, 2H, H_o / C_6H_4F), 3,63 (q, $^1J_{H-B}$ = 89 Hz, 1H, BH), 2.12 (s, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 163.3 (d, $^1J_{C-F}$ = 253 Hz, CF), 148.1 (d, $^1J_{C-F}$ = 234 Hz, o - C_6F_5), 138.62 (dd, J = 9.7, 2.3 Hz, CH), 137.1

(d, $J = 2.0$ Hz, C_{ipso} / C_6H_5), 136.4 (d, $^1J_{C-F} = 245$ Hz, $m-C_6F_5$), 135.70 (d, $J = 3.0$ Hz, CH), 135.4 (d, $^1J_{C-F} = 233$ Hz, $p-C_6F_5$), 134.9 (d, $J = 5.6$ Hz, CH), 134.2 (d, $J = 8.9$ Hz, CH), 130.2 (d, $J = 12.3$ Hz, CH), 129.7 (d, $J = 3.8$ Hz, CH), 128.9 (d, $J = 3.0$ Hz, CH), 128.4 (d, $J = 5.3$ Hz, CH), 126.4 (dd, $J = 10.9, 3.0$ Hz, CH), 118.15 (dd, $J = 22.8, 5.8$ Hz, CH), 115.2 (d, $^1J_{C-P} = 81$ Hz, $C_{ipso} / P(C_6H_5)$), 106.5 (dd, $^1J_{C-P} = 81, ^2J_{C-F} = 16$ Hz, C_{ipso} / C_6H_4F), 46.3 (d, $^1J_{C-P} = 36$ Hz, C), 26.1 (d, $J = 6$ Hz, CH_3); **^{19}F -NMR** (377 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -89.8 (m, 2 F, $P-o-FC_6H_4$), -133.8 (m, 6 F, $B-o-C_6F_5$), -164.6 (m, 3 F, $B-p-C_6F_5$), -167.5 (m, 6 F, $B-m-C_6F_5$); **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 31.6$; **^{11}B -NMR** (128 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -25.5$ (d, $^1J_{B-H} = 92$ Hz); **$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (128 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -25.5$.

6.2.2.3 General procedure for the catalytic hydrogenation of olefins

In a glovebox, $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (20 mol%), the phosphine (20 mol%) and the substrate (0.1 mmol) were dissolved in CD_2Cl_2 (0.5 ml). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was measured by 1H -NMR to determine the solvent and substrate signal as reference. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and stirred for 12–240 h at the given temperature. In cases of reaction at room temperature, the tube was subjected to continuous rotation with 10 rpm in a modified rotatory evaporator. Conversion of the reaction was controlled by 1H NMR spectroscopy and final GC-MS analysis. (NMR siehe Ordner Katalysen)



1,1-Diphenylethane (32b): 24 h, 25 °C, $P(C_6F_5)Ph_2$, 99% conv. **1H -NMR** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.31 - 7.15$ (m, 10H, H_{Ar}), 4.16 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH), 1.64 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3); **GC/MS** (70 eV) = 182 (45), 167 (100), 152 (19), 77 (4).

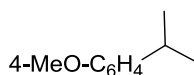


2-Phenylpropane (37a): 240 h, 50 °C, $P(\text{naphth-1-yl})$, 96% conv. **1H -NMR** (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.36 - 7.18$ (m, 5H, H_{Ar}), 2.94 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H, CH), 1.28 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3); **GC/MS** (70 eV) = 120 (40), 105 (100), 77 (30).

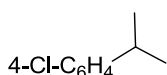


4-Isopropyltoluene (37b): 96 h, 25 °C, $P(\text{naphth-1-yl})$, 85% conv. **1H -NMR**

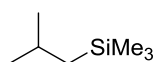
(300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.23 – 7.05 (m, 4H, H_{Ar}), 2.86 (sept, J = 6.9 Hz, 1H, CH), 2.31 (s, 3H, ArCH₃), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH₃); **GC/MS** (70 eV) = 135 (30), 119 (100), 91 (40), 77 (15).



1-Methoxy-4-isopropylbenzene (37c): 48 h, 50 °C, GemPhos, 99% conv. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.14 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.82 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{Ar}), 3.76 (s, 3H, OMe), 2.85 (sept, J = 7.2 Hz, 1H, CH), 1.21 (d, J = 7.2 Hz, 6H, CH₃); **GC/MS** (70 eV) = 150 (30), 135 (100), 105 (20), 91 (15).



1-Chloro-4-isopropylbenzene (37d): 96 h, 25 °C, Tol₂NMe, 95% conv. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.26 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.18 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 2.89 (sept, J = 6.9 Hz, 1H, CH), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH₃); **GC/MS** (70 eV) = 154 (30), 141 (30), 139 (100), 119 (10), 103 (60), 77 (20).



Isopropyltrimethylsilane (37e): 12 h, 25 °C, P(naph-1-yl), 95% conv. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 1.76 (m, 1H, CH), 0.93 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CH₃), 0.52 (d, J = 6.7 Hz, 2H, CH₂), 0.00 (s, 9H, SiMe₃); **GC/MS** (70 eV) = 130 (5), 115 (100), 73 (40).



Cyclopentene (37f): 48 h, 50 °C, P(napht)₃, 99% conv. **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 5.74 (s, 2H, CH), 2.35 – 2.22 (m, 4H), 1.87 – 1.75 (m, 2H).



2-Methyl-1-butene (37g): 240 h, 50 °C, P(naph-1-yl), 90% conv. (8% 3-Methyl-1-butene) **¹H-NMR** (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 4.67 (s, 2H, H₂CC), 2.00 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.73 (s, 3H, CH₃), 1.03 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃).



2,3-Dimethyl-1-butene (37h): 240 h, 50 °C, P(naph-1-yl), 99% conv, (12% tetramethylethylene δ = 1.64 (s, H, CH₃)). **¹H-NMR** (300 MHz,

CD₂Cl₂, 298 K): δ = 4.68 (s, 1H, H₂CC), 4.65 (s, 1H, H₂CC), 2.26 (sept, J = 6.9 Hz, 1H, CH), 1.71 (s, 3H, CH₃), 1.02 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH₃).

6.2.2.4 *Hydrogenation of 1,1-diphenylethylene (32) with N,4-dimethyl-N-(p-tolyl)aniline*

In a glovebox, B(C₆F₅)₃ (**1**) (5 mg, 0.01 mmol), N,4-dimethyl-N-(p-tolyl)aniline (**34**) (2 mg, 0.01 mmol) and 1,1-diphenylethylene (0.1 – 0.5 mmol) were dissolved in CD₂Cl₂ (0.5 ml). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was measured by ¹H-NMR to determine the solvent and substrate signal as reference. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and the tube was subjected to continuous rotation with 10 rpm in a modified rotatory evaporator for the given time. Conversion of the reaction was controlled by ¹H-NMR spectroscopy and final GC-MS analysis.

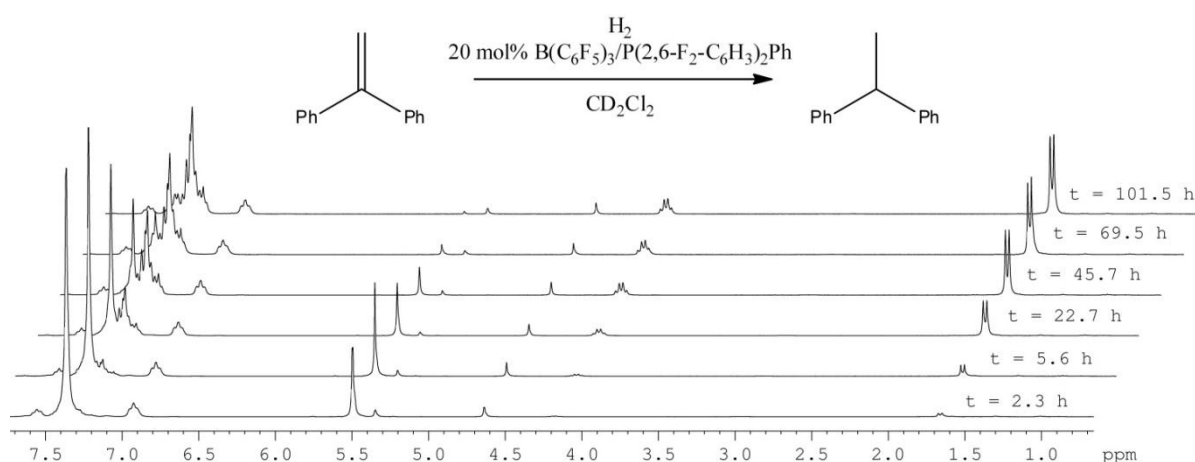
6.2.2.5 *Kinetics of the hydrogenation of 1,1-diphenylethylene (32) and trimethyl(methallyl)silane (36e) with phosphines 25-30*

6.2.2.5.1 *General procedure for the kinetic runs of the catalytic hydrogenations*

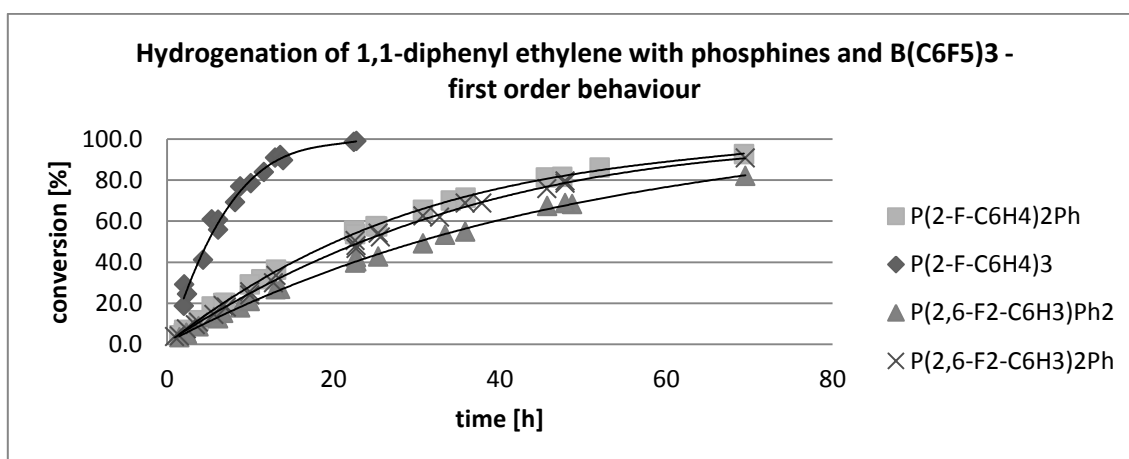
In a glovebox, B(C₆F₅)₃ (**1**) (20 mol%), the phosphine (20 mol%) and the substrate (0.05 mmol, by micro syringe) were dissolved in CD₂Cl₂ (0.50 ml). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube (standard-size) equipped with a Teflon tap. The solution was measured by ¹H-NMR to verify the substrate to catalyst ratio by signal integration. The solution was frozen (without freeze-pump-thaw), charged with H₂ at 77 K (the NMR tube was immersed into the liquid N₂ in a controlled depth (15 cm) and time (10 seconds) to create reproducible pressure) and subjected to continuous rotation in a modified rotary evaporator with 10 rpm for the given time at room temperature (room temperature was measured during runs and was in the range of 21 °C to 23 °C). Due to the direct and loss-free substrate to product conversion (as determined by NMR with internal standard mesitylene and GC-MS) the relative signal integration ratio between the substrate and product (normalized CH₂ / CH₃ in case of 1,1-diphenyl ethylene, CH₂ / CH₂ in case of trimethyl(methallyl)silane) could be used as direct probe for the conversion. Every kinetic run was repeated at least three times to ensure consistency for a qualitative discussion of

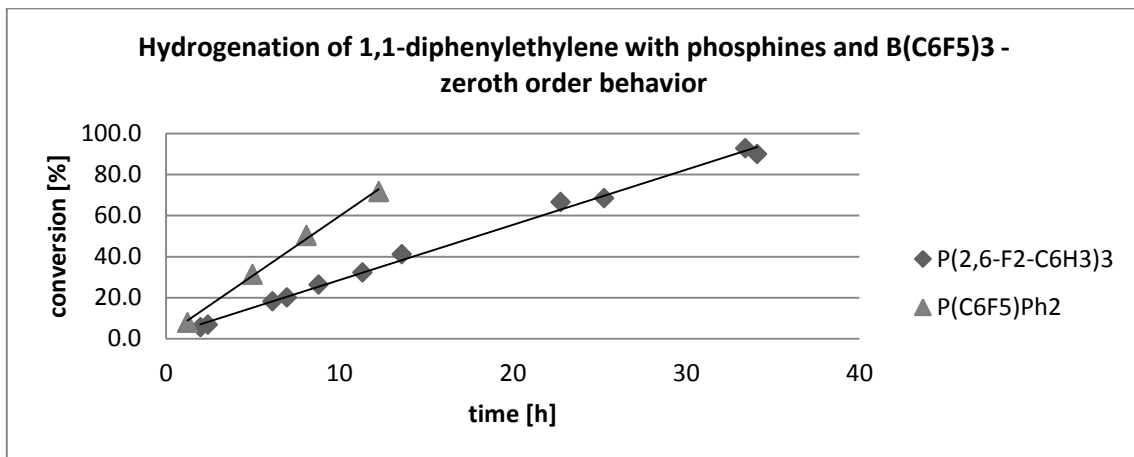
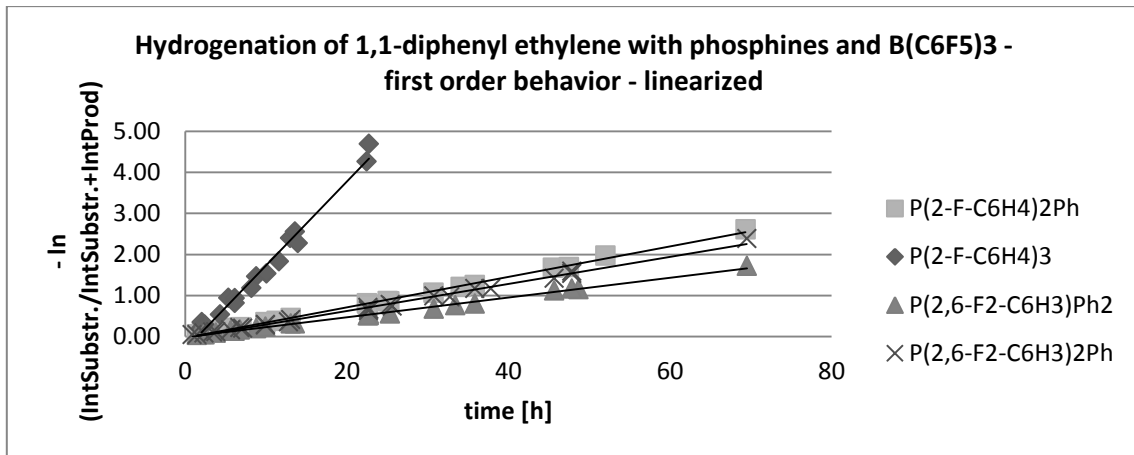
the reaction profile. *Vide infra* for mean data for every investigated phosphine (tables, time vs. conversion plot, linearized plot). Data analysis was performed using Microsoft Excel 2010; linear regression analysis was performed using the Data Analysis Tool pack. Mean graphs and relative rate constants were determined by fitting over all determined data points (determined over at least 2 runs with analogue conditions), logarithmical linearization (in case of first order behavior) and linear regression. Trivial error analysis (standard deviation, standard error of the mean, error bars) was not performed, due to the collection of conversion values (y-values) at variable times (x-values) for repeated runs, but considered to be dispensable for a qualitative discussion of the reaction profiles. All NMR measurements were performed with the common acquisition parameters (d1 = 1.0 sec, elongated relaxation delays proved to have no influence on the relative substrate to product signal ratio).

6.2.2.5.2 Hydrogenation of 1,1-Diphenylethylene (**32**, DPE)

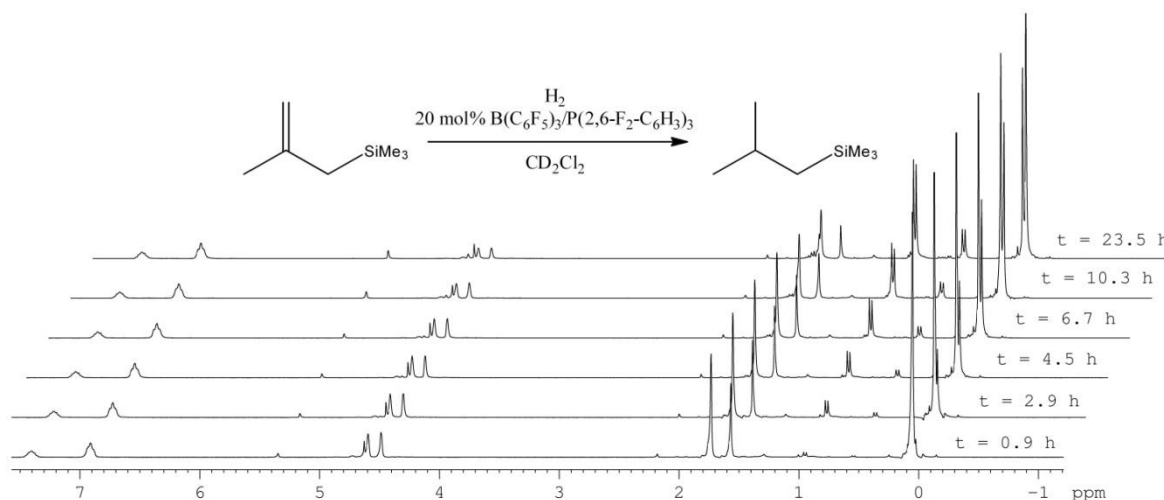


Scheme S 2: Hydrogenation of 1,1-diphenyl ethylene (representative example run with $\text{P}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{Ph}$).

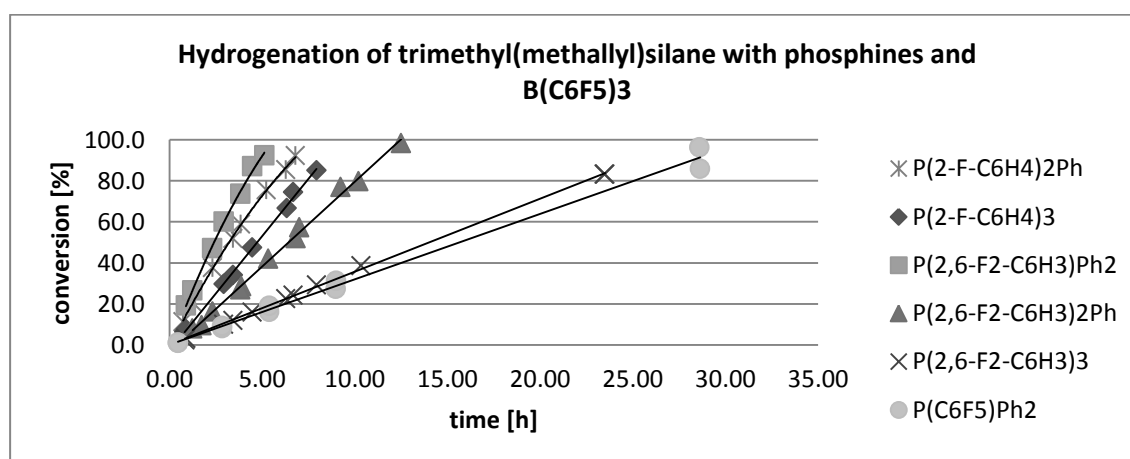




6.2.2.5.3 Hydrogenation of trimethyl(methallyl)silane (**36e**, TMAS)

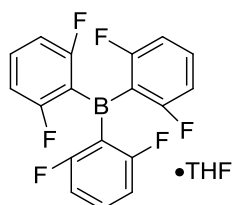


Scheme S 3: Hydrogenation of trimethyl(methallyl)silane (representative example run with P(2,6-F₂-C₆H₃)₃).



6.2.3 Weak Frustrated Lewis Acid

6.2.3.1 Synthesis of B(2,6-F₂C₆H₃)-THF (THF•44) [68]

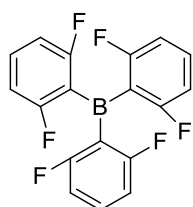


To magnesium turnings (1.20 g, 50.0 mmol) in THF (50 ml) at max. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added a solution of 2,6-difluorobromobenzene (9.64 g, 50.0 mmol) in THF (20 ml). After 4 hours, the suspension was warmed to room temperature and stirred overnight. The Grignard reagent was added dropwise at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to a solution of $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (2.41 g, 17.0 mmol) in toluene (70 ml) and stirred for 4 h. After warming to room temperature, the solvent was evaporated in *vacuo* and the yellow residue was refluxed in hexanes (100 ml) for 4 h. The precipitated magnesium salts were filtered while the solution was still hot and the product crystalizes

while cooling to room temperature. After a recrystallization from hexanes, the product (0.802 g, 19.0 mmol, 38%) was obtained as white needles.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.50 - 7.36$ (m, 3H, H_p), 6.94 – 6.77 (m, 6H, H_m), 3.92 – 3.77 (m, 4H, O- CH_2), 1.92 – 1.82 (m, 4H, CH_2); $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -101.3 (s, 6F, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (192 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 49.6$; $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 165.6$ (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 248$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 13$ Hz, 6C, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 134.1 (t, $^4J_{\text{C-F}} = 12$ Hz, 3C, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 119.1 (br m, 3C, $\text{C}_{\text{ipso-B}}$), 111.4 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 28$ Hz, 6C, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 69.9 (s, 2C, O CH_2), 25.7 (s, 2C, CH_2).

6.2.3.2 Synthesis of $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**44**)



The borane-THF adduct THF-**44** (50 mg, 0.12 mmol) was dissolved in neat Me_2SiClH (1 ml) and stirred for 3 h at room temperature. All volatiles were removed in *vacuo* and the residue was washed with a minimum amount of pentanes (0.2 ml). After drying in *vacuo*, the product (29 mg, 0.080 mmol, 68%) was obtained as white powder. Crystals suitable for structure analysis were grown by slow evaporation of a heptane/dichloromethane mixture.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.57 - 7.47$ (m, 3H, H_p), 6.95 – 6.87 (m, 6H, H_m); $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -102.7 (m, 6F, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (192 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 62.8$; $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 165.4$ (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 250$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 12$ Hz, 6C, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 135.5 (t, $^4J_{\text{C-F}} = 12$ Hz, 3C, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 111.6 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 24$ Hz, 6C, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), $\text{C}_{\text{ipso-B}}$ was not observed.

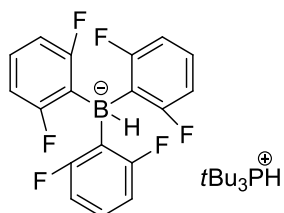
6.2.3.3 Determination of the Lewis acidity of $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$

Lewis acidity was determined *via* the Gutmann-Beckett method using a procedure similar to the procedure described by BRITOVSEK *et al.* [72c] A NMR tube was charged with $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ and Et_3PO in a 3:1 ratio in dry CD_2Cl_2 and the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra recorded at 25 °C. For the Childs method, a NMR tube was charged with the Lewis acid and trans-crotonaldehyde in a 1:1 ratio in CD_2Cl_2 and the $^1\text{H-NMR}$ spectra was recorded immediately. It should be noted that there was no difference between the Lewis acidities determined of free $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ and its corresponding THF adduct THF-**44**.

Gutmann-Beckett: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 298 K: $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}$ reference: $\delta = 51.5$. $(\text{Et}_3\text{P}=\text{O})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ reference adduct: $\delta = 78.1$. Reference shift $\Delta \delta = 25.8$. $(\text{Et}_3\text{P}=\text{O})\text{B}(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ adduct: $\delta = 72.6$. Shift: $\Delta \delta = 21.2$. Lewis acidity relative to $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 82%.

Childs: ^1H -NMR, 298 K: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CHCHO}$ reference: $\delta = 6.85$ (m, 1H, H-3). $(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CHCHO})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ reference adduct: $\delta = 7.90$ (m, 1H, H-3). Reference shift: $\Delta \delta = 1.05$. $(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CHCHO})\text{B}(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ adduct: $\delta = 7.46$ (m, 1H, H-3). Shift: $\Delta \delta = 0.61$. Lewis acidity relative to $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: 58%.

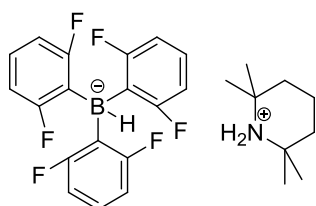
6.2.3.4 Activation of hydrogen with $\text{B}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ -THF (THF-44) and $t\text{Bu}_3\text{P}$



A solution of $\text{B}(\text{2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ -THF (0.02 mmol, 8.4 mg, 1.0 equiv.) and $t\text{Bu}_3\text{P}$ (0.02 mmol, 4 mg, 1.0 equiv.) in CH_2Cl_2 (1 ml) was transferred in a glovebox to a sealable flask equipped with Teflon tap and magnetic stir bar. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and stirred for 12 h. To the colorless reaction mixture pentane (4 ml) was added, resulting in the formation of a white precipitate. After decantation of the solvents, rinsing with pentane (1 ml) and drying in vacuum, the salt was collected as white solid (10.3 mg, 0.017 mmol, 85%). Crystals suitable for structure analysis were grown by overlaying a dichloromethane solution with heptane.

^1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 6.93 - 6.86$ (m, 3H, H_p), $6.59 - 6.52$ (m, 6H, H_m), 5.93 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 443$ Hz, PH), 3.70 (q, $^1J_{\text{B-H}} = 82$ Hz, BH), 1.57 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 15$ Hz, 27H, $t\text{Bu}$); ^{19}F -NMR (377 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -101.7 (m, 6F, $o\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 54.6$. ^{31}P -NMR (242 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 54.6$ (d, $^1J_{\text{P-H}} = 443$ Hz); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -24.6$; ^{11}B -NMR (128 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = -24.6$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 82$ Hz); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 167.0$ (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 237$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 20$ Hz, 6C, $o\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 124.2 (t, $^4J_{\text{C-F}} = 11$ Hz, 3C, $p\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 109.2 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 26$ Hz, 6C, $m\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$), 37.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 28$ Hz, 3C, CMe_3), 29.7 (s, 9C, Me), $\text{C}_{\text{ipso-B}}$ was not observed.

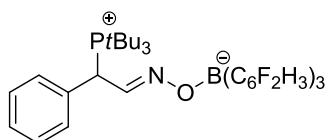
6.2.3.5 Activation of hydrogen with B(2,6-F₂C₆H₃)–THF (THF-44) and TMP



A solution of 0.02 mmol (8.4 mg, 1.0 equiv.) B(2,6-F₂C₆H₃)–THF and 0.02 mmol (2.8 mg, 1.0 equiv.) 2,2,6,6-tetramethylpiperidine in CH₂Cl₂ (1 ml) was transferred in a glovebox to a sealable flask equipped with teflon tap and magnetic stir bar. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 12 h. To the colorless reaction mixture pentane (4 ml) was added, resulting in the formation of a white precipitate. After decantation of the solvents, rinsing with pentane (1 ml) and drying in vacuum, the salt was collected as white solid (10.1 mg, 0.0184 mmol, 92%).

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.00 – 6.93 (m, 3H, H_p), 6.66 – 6.59 (m, 6H, H_m), 5.82 (br t, ¹J_{N-H} = 50 Hz, NH₂), 3.49 (q, ¹J_{B-H} = 80 Hz, BH), 1.78 – 1.72 (m, 2H, CH₂), 1.67 – 1.63 (m, 4H, CH₂), 1.36 (s, 12H, CH₃); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): –102.3 (m, 6F, *o*-C₆H₃F₂); ¹¹B{¹H}-NMR (192 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –23.6; ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –23.6 (d, ¹J_{B-H} = 80 Hz); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 167.2 (dd, ¹J_{C-F} = 238 Hz, ³J_{C-F} = 20 Hz, 6C, *o*-C₆H₃F₂), 125.7 (t, ⁴J_{C-F} = 11 Hz, 3C, *p*-C₆H₃F₂), 110.7 (d, ²J_{C-F} = 27 Hz, 6C, *m*-C₆H₃F₂), 36.0 (s, 2C), 28.0 (s, 4C, Me), 16.2 (s, 1C), C_{ipso}-B and C(CH₃)₂ was not observed.

6.2.3.6 Reaction of tBu₃P and B(2,6-F₂C₆H₃) with trans-β-nitrostyrene (46)

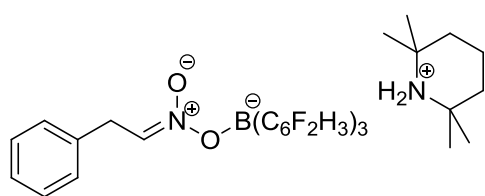


In a glovebox, tBu₃P (17 mg, 0.084 mmol, 2.0 eq.), B(2,6-F₂C₆H₃)–THF (21 mg, 0.050 mmol, 1.2 eq.) and trans-β-nitrostyrene (0.040 mmol, 5.9 mg, 1.0 eq.) were dissolved in benzene (2 ml) and stirred for 12 hours. After 10 min a white solid started to precipitate from the solution. The solvent was separated from the solid (containing the tBu₃PO, verified by NMR and GC/MS analysis). The solid was washed with benzene (2 x 0.5 ml) and dried in *vacuo*. The product (0.39 mmol, 27 mg, 98%) was obtained as white powder. Crystals suitable for structure analysis were grown by overlaying a dichloromethane solution with heptane. Running the reaction in CD₂Cl₂ under similar conditions allowed following the 1:1 conversion of the substrate to the product and equimolar amounts of tBu₃PO.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.70 (d, ²J_{H-H} = 8.8 Hz, 1H, CH(NO)), 7.52 – 7.42 (m, 5H, H_{Ar}), 6.95 – 6.81 (m, 3H, H_{m, ArF}), 6.56 – 6.46 (m, 6H, H_{m, ArF}), 4.98 (dd, ²J_{P-H} = 14.1 Hz, ²J_{H-H} = 8.8 Hz, 1H, CH(P^tBu₃)), 1.49 (d, ³J_{P-H} = 14.0 Hz, 27H, tBu); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

–101.5 (m, 6F, *o*-C₆H₃F₂); ³¹P{¹H}-NMR (242 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 50.7; ¹¹B{¹H}-NMR (192 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –1.4; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 166.8 (dd, ¹J_{C-F} = 241 Hz, ³J_{C-F} = 19 Hz, 6C, *o*-C₆H₃F₂), 139.7 (s, 1C, C), 135.0 (d, ²J_{C-P} = 3 Hz, 1C, CN), 130.2 (s, 2C, CH), 129.4 (d, ³J_{C-P} = 2 Hz, 2C, CH), 128.7 (s, 1C, CH), 125.9 (t, ⁴J_{C-F} = 11 Hz, 3C, *p*-C₆H₃F₂), 110.0 (d, ²J_{C-F} = 27 Hz, 6C, *m*-C₆H₃F₂), 46.3 (d, ¹J_{C-P} = 26 Hz, 1C, CP^tBu₃), 42.6 (d, ¹J_{C-P} = 23 Hz, 3C, CMe₃), 31.2 (s, 9C, Me), C_{ipso}-B was not observed.

6.2.3.7 Reaction of *trans*-β-nitrostyrene with B(2,6-F₂C₆H₃)-THF, TMP and hydrogen gas to yield **48**



In a glovebox, TMP (8.5 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq.), B(2,6-F₂C₆H₃)-THF (25 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq.) and *trans*-β-nitrostyrene (0.06 mmol, 8.9 mg, 1.0 eq.) were dissolved in CH₂Cl₂ (3 ml) in a sealable flask

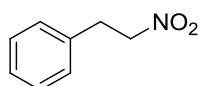
equipped with teflon tap and magnetic stir bar. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 12 h. To the colorless reaction mixture pentane (8 ml) was added, resulting in the formation of a white precipitate. After decantation of the solvents, rinsing with pentane (1 ml) and drying in vacuum, the salt was collected as brownish solid (34 mg, 0.053 mmol, 88%). Crystals suitable for structure analysis were grown by overlaying a dichloromethane solution with heptane.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.78 (br s, 2H, NH₂), 7.19 – 7.12 (m, 2H, H_{Ar}), 7.08 – 7.01 (m, 3H, H_{m, ArF}), 6.91 – 6.86 (m, 1H, H_{Ar}), 6.84 – 6.79 (m, 2H, H_{Ar}), 6.66 – 6.59 (m, 6H, H_{m, ArF}), 6.39 (t, ³J_{H-H} = 6.1 Hz, 1H, HCN), 3.4 (d, ³J_{H-H} = 6.1 Hz, 2H, CH₂), 1.74 – 1.68 (m, 2H, CH₂), 1.61 – 1.55 (m, 4H, CH₂), 1.33 (s, 12H, CH₃); ¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): –102.1 (m, 6F, *o*-C₆H₃F₂); ¹¹B{¹H}-NMR (192 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –1.2; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 166.3 (dd, ¹J_{C-F} = 242 Hz, ³J_{C-F} = 16 Hz, 6C, *o*-C₆H₃F₂), 137.0 (s, 1C, C), 128.8 (s, 2C, CH), 128.7 (s, 2C, CH), 126.7 (s, 1C, CH), 127.5 (t, ⁴J_{C-F} = 11 Hz, 3C, *p*-C₆H₃F₂), 120.2 (s, 1C, CN), 110.6 (d, ²J_{C-F} = 30 Hz, 6C, *m*-C₆H₃F₂), 57.1 (br s, 1C, C(CH₃)₂), 36.3 (s, 2C, CH₂), 33.6 (s, 1C, CH₂Ar), 28.0 (s, 4C, Me), 16.7 (s, 1C), C_{ipso}-B was not observed.

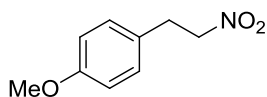
Heating of a solution of this salt in CD₂Cl₂ at 40 °C for 2 hours results in the complete rearrangement to the reduced nitroalkane **50a** and the free FLP.

6.2.4 Catalytic reduction of nitroolefins and acrylates

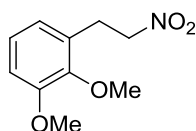
In a glovebox, B(2,6-F₂C₆H₃)-THF (20 mol%), the base (20 mol%) and the substrate (0.1 mmol) were dissolved in CD₂Cl₂ (0.5 ml, 0.2 M). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and hold for the given time at the given temperature. Conversion of the reaction was controlled by ¹H-NMR spectroscopy and final GC-MS analysis. All NMR spectra are in accordance with the literature.^[119] No side reaction was observed (GC/MS and NMR) throughout the reaction, the reactions stayed homogeneous and no significant loss in the yields of the isolated compounds (*vide infra*) was observed. Therefore, the ¹H-NMR CH=CH peak (substrate) to CH₂-CH₂ peak (product) ratio was taken as measure of the yields. In case of nitroolefins, the doublet around δ = 3.5 is of intermediate type compounds like **48**.



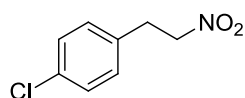
(2-Nitroethyl)benzene (**50a**) (lutidine, >95%): ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.39 – 7.19 (m, 5H, H_{Ar}), 4.63 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.32 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 2H, CH₂).



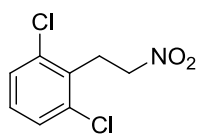
1-Methoxy-4-(2-nitroethyl)benzene (**50b**) (lutidine, >95%): ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.13 (d, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.85 (d, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.58 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 3.77 (s, 3H, CH₃), 3.23 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, CH₂).



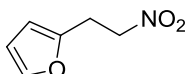
1,2-Dimethoxy-3-(2-nitroethyl)benzene (**50c**) (lutidine, >95%): ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.00 (m, 1H, H_{Ar}), 6.88 (m, 1H, H_{Ar}), 6.76 (m, 1H, H_{Ar}), 4.61 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 3.85 (s, 6H, CH₃), 3.29 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, CH₂).



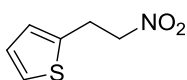
1-Chloro-4-(2-nitroethyl)benzene (**50d**) (lutidine, >95%): ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.31 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.17 (d, ³J_{H-H} = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.61 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 3.28 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, CH₂).



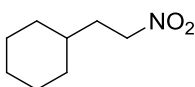
1,3-Dichloro-2-(2-nitroethyl)benzene (50e) (lutidine, 95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.39 - 7.33$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.26 - 7.13$ (m, 1H, H_{Ar}), 7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 4.59 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, CH_2), 3.68 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, CH_2).



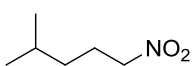
2-(2-Nitroethyl)furan (50f) (lutidine, 89%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.33 - 7.30$ (m, 1H), $6.32 - 6.26$ (m, 1H), $6.08 - 6.14$ (m, 1H), 4.65 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 3.35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, CH_2).



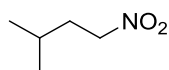
2-(2-Nitroethyl)thiophene (50g) (lutidine, 94%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.26 - 7.20$ (m, 1H), $7.00 - 6.93$ (m, 2H), 4.65 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 2H, CH_2), 3.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 2H, CH_2).



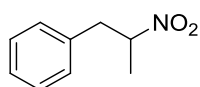
(2-Nitroethyl)cyclohexane (50h) (lutidine, >95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 4.41$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 2H, CH_2), $1.96 - 1.78$ (m, 2H, CH_2), $1.77 - 1.57$ (m, 5H), $1.28 - 1.09$ (m, 4H), $1.03 - 0.87$ (m, 2H).



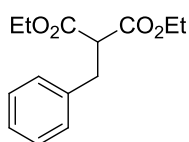
4-Methyl-1-nitropentane (50i) (lutidine, >95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 4.36$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 2H), $2.05 - 1.93$ (m, 2H), $1.65 - 1.51$ (m, 1H, CH), $1.29 - 1.18$ (m, 2H), 0.95 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 6H, CH_3).



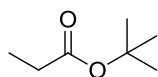
3-Methyl-1-nitrobutane (50j) (lutidine, >95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 4.41$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, CH_2), 1.89 (m, 2H, CH_2), $1.72 - 1.59$ (m, 1H, CH), 0.95 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 6H, CH_3).



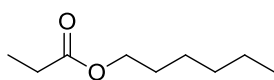
(2-Nitropropyl)benzene (**50k**) (lutidine, 94%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.36 - 7.14$ (m, 5H, H_{Ar}), 4.86 – 4.73 (m, 1H, CH), 3.28 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H, CH_2), 3.02 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 1H, CH_2), 1.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 3H, CH_3).



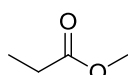
Diethyl 2-benzylmalonate (**50l**) (collidine, >95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.33 - 7.16$ (m, 5H), 4.13 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 2H), 3.62 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 1H), 3.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H), 1.20 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 6H).



Tert-butyl propionate (**50m**) (collidine, >95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 2.20$ (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H), 1.42 (s, 9H), 1.04 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 3H).



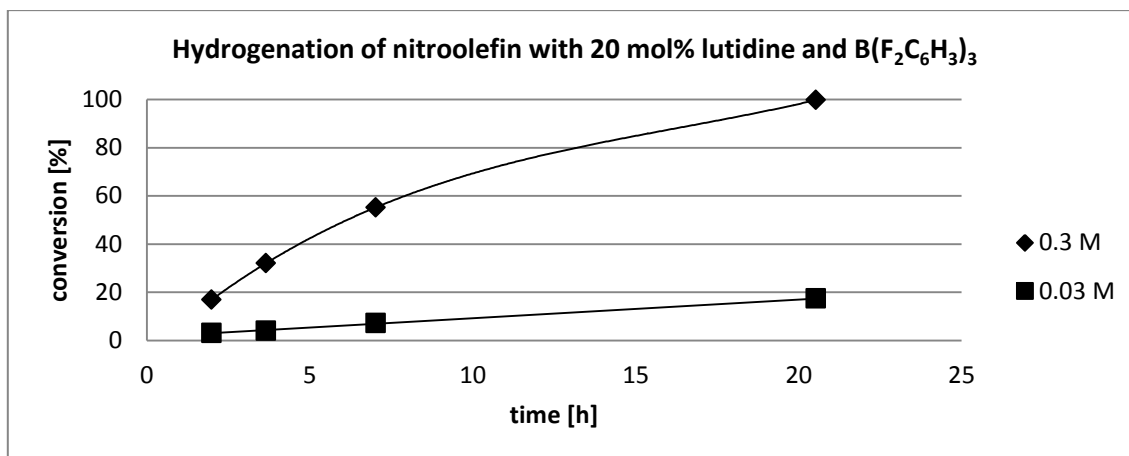
Hexyl propionate (**50n**) (collidine, >95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 4.03$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H), 2.29 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H), 1.66 – 1.54 (m, 2H), 1.41 – 1.23 (m, 6H), 1.09 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 3H), 0.89 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H).



Methyl propionate (**50o**) (collidine, >95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 3.64$ (s, 3H), 2.31 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H), 1.10 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 3H).

6.2.4.1 Concentration influence on the reaction rate of catalytic hydrogenation of nitroolefin 45

In a glovebox, B(2,6-F₂C₆H₃)-THF (20 mol%), lutidine (20 mol%) and trans- β -nitrostyrene (0.2 mmol or 0.02 mmol) were dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml, 0.3 M / 0.03 M). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and hold for the given time at 40 °C. Conversion of the reaction was controlled by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.



6.2.4.2 1 mmol runs of catalytic hydrogenation (20 mol% cat. loading)

50a: In a glovebox, B(2,6-F₂C₆H₃)-THF (20 mol%), lutidine (20 mol%) and trans- β -nitrostyrene (149 mg, 1.0 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (4.0 ml, 0.25 M). The solution was transferred to a sealable J Young tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 36 h at 40 °C. The reaction mixture was poured into cHex/EtOAc 20:1 (50 ml) and filtered over a short plug of silica. After removing of all volatiles, the nitroalkane **50a** (140 mg, 0.934 mmol, 93%) was obtained as yellow oil in analytical purity.

50m: In a glovebox, B(2,6-F₂C₆H₃)-THF (20 mol%), collidine (20 mol%) and *tert*-butyl acrylate (128 mg, 1.0 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (4.0 ml, 0.25 M). The solution was transferred to a sealable J Young tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 18 h at room temperature. The reaction mixture was poured into pentane/Et₂O 20:1 (50 ml) and filtered over a short plug of silica. After careful removing of the solvents (min. 600 mbar at 40 °C), the ester **50m** (106 mg, 0.823 mmol, 82 %) was obtained as transparent oil in analytical purity.

6.2.4.3 1 mmol runs of catalytic hydrogenation (5 mol% cat. loading)

50a: In a glovebox, B(2,6-F₂C₆H₃)-THF (5 mol%), lutidine (10 mol%) and the trans- β -nitrostyrene (149 mg, 1.0 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (2.0 ml, 0.5 M). The solution was transferred to a sealable J Young tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 96 h at 40 °C. The reaction

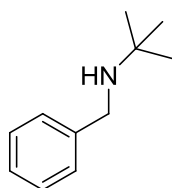
mixture was poured into *c*Hex/EtOAc 20:1 (50 ml) and filtered over a short plug of silica. After removing of all volatiles, the nitroalkane **50a** (112 mg, 0.744 mmol, 74%) was obtained as yellow oil together with reisolated starting material (34 mg, 0.23 mmol, 23 %).

50m: In a glovebox, B(2,6-F₂C₆H₃)–THF (5 mol%), collidine (10 mol%) and *tert*-butyl acrylate (128 mg, 1.0 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (2.0 ml, 0.5 M). The solution was transferred to a sealable J Young tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 24 h at room temperature. The reaction mixture was poured into pentane/Et₂O 20:1 (50 ml) and filtered over a short plug of silica. After careful removing of the solvents (min. 600 mbar at 40 °C), the ester **50m** (115 mg, 0.823 mmol, 88 %) was obtained as transparent oil in analytical purity.

6.2.5 Kinetic and autocatalytic studies in the hydrogenation of (*E*)-*N*-benzylidene-*tert*-butylamine (**51**)

Stoichiometric reduction: In a glovebox, [tBu₃PH][HB(2,6-F₂C₆H₃)] (17 mg, 0.030 mmol, 1.0 eq.) or [tBu₃PH][HB(C₆F₅)] (18 mg, 0.030 mmol, 1.0 eq.) and (*E*)-*N*-benzylidene-*tert*-butylamine (**51**) (5 mg, 0.03 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (0.5 ml). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap and directly surveyed by ¹H-NMR spectroscopy. In case of **1**, the solution was heated to 70 °C for 24 h.

(Auto)catalytic reduction: In a glovebox, B(2,6-F₂C₆H₃)–THF (4 mg, 0.01 mmol, 10 mol%) or B(C₆F₅) (5 mg, 0.01 mmol, 10 mol%) and (*E*)-*N*-benzylidene-*tert*-butylamine (**51**) (16 mg, 0.10 mmol) were dissolved in CD₂Cl₂ (0.5 ml). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and rotated for the given time at room temperature. Conversion of the reaction was controlled by ¹H NMR spectroscopy.



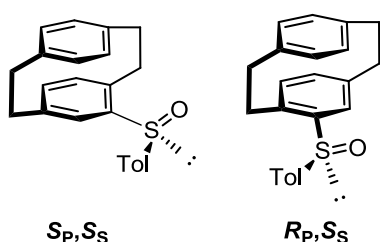
N-*tert*-butyl benzylamine (**52**): ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.19 – 7.55 (m, 5H, H_{Ar}), 3.73 (s, 2H, CH₂), 1.52 (s, 9H, CH₃). The NMR data agrees with the literature.^[27]

6.2.6 [2.2]-paracyclophane based Frustrated Lewis Pairs

Synthesis of [2.2]-paracyclophane based compounds

[2.2]-paracyclophane (**53**) was purchased at Synchemie Company (Ningba, China) and used as received. *rac*-4-bromo-[2.2]-paracyclophane (**57**), *rac*-4,12-dibromo-[2.2]-paracyclophane (**78**) and paracyclophan-4-oylchloride (**59**) were prepared according to modified^[76, 79c] literature procedures.

6.2.6.1 *Synthesis of (R_P,S_S)- and (S_P,S_S)-4-p-toluenesulfinyl[2.2]-paracyclophane (61)*



4-Bromo-[2.2]-paracyclophane (**57**) (20.0 g, 69.6 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in THF (350 ml) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a solution of *n*BuLi (1.6 M in hexane, 45.7 ml, 73.1 mmol, 1.05 eq.) was added dropwise. The mixture was stirred for 2 h at this temperature and was slowly but steadily (important!) transferred *via* cannula to a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ cold solution of

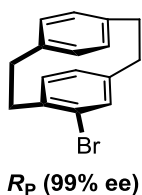
(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-Menthyl-(*S*)-*p*-toluenesulfinate (21.5 g, 73.1 mmol, 1.05 eq.) in THF (350 ml). The resulting mixture was slowly (overnight) warmed to room temperature and quenched by addition of NH_4Cl solution (300 ml). The aqueous phase was extracted with Et_2O (3 x 300 ml), the combined organic phase was dried over MgSO_4 and all volatiles were removed in presence of silica gel. The diastereomeric products and side products were eluted with gradient column chromatography (cHex \rightarrow cHex /EtOAc 50:1 \rightarrow cHex /EtOAc 10:1) and the title compounds were obtained as white solids.

(*R_P,S_S*)-**61**: 24% (5.9 g, 17.0 mmol); $R_f = 0.40$ (cHex/EtOAc 6:1); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.40$ (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{Ar}), 6.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.59 – 6.44 (m, 4H, H_{PC}), 6.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.38 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H_{PC}), 3.83 (ddd, $J = 13.0, 10.5, 2.5$ Hz, 1H, CH_2), 3.35 (ddd, $J = 12.9, 10.5, 4.9$ Hz, 1H, CH_2), 3.16 – 2.93 (m, 5H, CH_2), 2.79 (ddd, $J = 13.0, 10.5, 5.0$ Hz, 1H, CH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3).

(*S_P,S_S*)-**61**: 32% (7.6 g, 22.0 mmol); $R_f = 0.32$ (cHex/EtOAc 6:1); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.37$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.17 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.12 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.60 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, H_{PC}), 6.53 (s, 2H, H_{PC}), 6.44 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H_{PC}), 3.48 (ddd, $J = 13.2, 10.3, 2.4$ Hz, 1H, CH_2), 3.33 (ddd, $J = 13.1, 9.9, 5.3$ Hz, 1H, CH_2), 3.21 – 3.06 (m, 5H, CH_2), 2.84 (ddd, $J = 13.5, 10.4, 5.3$ Hz, 1H, CH_2), 2.30 (s, 3H, CH_3).

Analytical data are in agreement with the literature.^[84c]

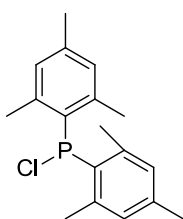
6.2.6.2 Synthesis of (*R_P*)-4-bromo-[2.2]-paracyclophane (*R_P*-57)



In a flask (*R_{P,S_S}*)-**61** (850 mg, 2.45 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in THF (3 ml) and cooled to -78 °C. In a second flask *t*BuLi (6.13 ml of 1.6 M solution in hexane, 9.8 mmol, 4.0 eq.) was dissolved in THF (2 ml) and also cooled to -78 °C. The sulfoxide solution was quickly transferred to the *t*BuLi solution, stirred for 2 min and neat dibromoethane (2.11 ml, 4.60 g, 24.5 mmol, 10.0 eq.) was added at -78 °C. The reaction was stirred for 15 min at this temperature, warmed to room temperature during 1 h and quenched by addition of NEt₃/H₂O 1:1 (0.6 ml). All volatiles were removed in *vacuo*, the residue dissolved in CH₂Cl₂/pentane 1:1 (10 ml) and filtered over a small pad of silica. Traces of [2.2]-paracyclophane were removed by column chromatography (pure *c*Hex, product elutes first!) and the title compound *R_P*-**57** was obtained as white powder (598 mg, 2.08 mmol, 85%, 99% *ee*). The enantiomeric excess was determined by HPLC analysis with chiral stationary phase (Chiracel IC, 99:1 heptane:*i*-PrOH, 0.3 ml/min, *t_r* (*R_P*-**57**) = 16.6 min, *t_r* (*S_P*-**57**) = 18.0 min, T = 10 °C, LG-196).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.19 (dd, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 1H, H_{PC}), 6.58 (dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1H, H_{PC}), 6.56 – 6.45 (m, 5H, H_{PC}), 3.48 (ddd, *J* = 13.2, 10.1, 2.1 Hz, 1H, CH₂), 3.22 (ddd, *J* = 13.0, 10.1, 6.0 Hz, 1H, CH₂), 3.16 – 2.89 (m, 5H, CH₂), 2.84 (ddd, *J* = 13.2, 10.6, 6.1 Hz, 1H, CH₂). Analytical data are in agreement with the literature.^[80]

6.2.6.3 Synthesis of Dimesitylchlorophosphine (71)

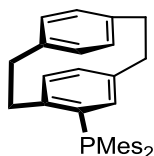


To a suspension of magnesium turnings (1.70 g, 70.0 mmol, 1.20 eq.) in THF (10 ml) was added a solution of bromomesitylene (8.73 ml, 11.6 g, 58.0 mmol, 1.00 eq.) in THF (50 ml) at rt. The mixture was refluxed for 1 h, cooled to -20 °C and a solution of PCl₃ (2.54 ml, 3.98 g, 29.0 mmol, 0.50 eq.) in THF (60 °C) was added. After warming to rt and stirring overnight, the THF was removed in *vacuo*, the residue was extracted with dry hexane (150 ml), filtered under argon and the solvents were removed in *vacuo*. The yellow residue was purified by bulb-to-bulb distillation (175 °C, 3×10^{-2} mbar) and a 1:1 mixture (M = 326 g/mol) of ClPMe₂ and BrPMe₂ was obtained as yellow solid (7.0 g, 21 mmol, 74%).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.69 (s, 4H, H_{Ar}), 2.49 (s, 12H, CH₃), 2.11 (s, 6H, CH₃);

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 86.6 (Cl), 75.9 (Br).

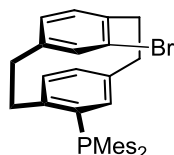
Analytical data are in agreement with the literature.^[120]

6.2.6.4 *Synthesis of (rac)-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dimesitylphosphine (70)*

rac-4-bromo-[2.2]-paracyclophane (**57**) (600 mg, 2.09 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in THF (10 ml) and cooled to -78 °C. After addition of *n*BuLi solution (2.5 M in hexane, 920 μ l, 2.30 mmol, 1.1 eq.) and stirring for 1 h at -78 °C copper(I)chloride powder (228 mg, 2.30 mmol, 1.1 eq.) was added in one portion and the suspension was warmed to room temperature (during 1 h). After cooling of the green suspension to -20 °C, a solution of dimesitylchlorophosphine **71** (700 mg, 2.30 mmol, 1.1 eq.) in THF (10 ml) was added and the solution was refluxed for 48 h. The solution was poured into *c*Hex/EtOAc (20 ml, 1:1) and quenched by addition of NH_4OH solution (30%, 20 ml). The organic layer was washed with NH_4OH solution (3 x 10 ml) and brine (1 x 10 ml), filtered and dried over MgSO_4 . The volatiles were removed and the title compound **70** was obtained after column chromatography (*c*Hex until all [2.2]-paracyclophane is eluted \rightarrow *c*Hex/EtOAc 100:1, $R_f = 0.5$ in *c*Hex/EtOAc 100:1) as yellowish powder (686 mg, 1.44 mmol, 69 %). Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by slow evaporation of a chloroform solution.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.21$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.92 (br s, 2H, H_{Ar}), 6.73 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H, H_{PC}), 6.61 (br s, 2H, H_{Ar}), 6.44 – 6.29 (m, 2H, H_{PC}), 6.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{PC}), 5.95 (dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 1H, H_{PC}), 3.47 (m, 2H, CH_2), 3.10 – 2.81 (m, 6H, CH_2), 2.40 (br s, 6H, CH_3), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.05 (br s, 6H, CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 145.6$ (d, $J = 17.0$ Hz, 2C), 144.9 (d, $J = 23.8$ Hz, C), 142.5 (d, $J = 17.0$ Hz, 2C), 140.2 (C), 139.4 (2C), 139.1 (C), 136.9 (C), 136.1 (d, $J = 13.0$ Hz, C), 135.1 (d, $J = 4.8$ Hz, CH), 133.4 (CH), 132.8 (d, $J = 2.7$ Hz, CH), 132.7 (CH), 132.4 (d, $J = 5.3$ Hz, 2CH), 131.1 (d, $J = 24.0$ Hz, C), 130.1 (d, $J = 7.5$ Hz, CH), 130.2 (2CH), 130.0 (2CH), 128.7 (d, $J = 13.7$ Hz, CH), 35.4 (s, CH_2), 35.3 (s, CH_2), 34.4 (s, CH_2), 34.1 (d, $J = 17.5$ Hz, CH_2), 24.3 (CH_3), 24.1 (CH_3), 22.8 (CH_3), 22.6 (CH_3), 21.2 (CH_3), 20.8 (CH_3); **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = -17.5$ (s); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 476.2 (20) $[\text{M}]^+$, 311.1 (35), 104.0 (41), 43.0 (100); **HRMS** ($\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{P}$): calc. 476.2633, found 476.2630.

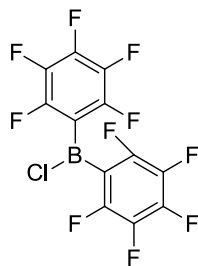
6.2.6.5 *Synthesis of rac-4-bromo-[2.2]-paracyclophane-12-yl-dimesitylphosphine (81)*



rac-4,12-dibromo-[2.2]-paracyclophane (**78**) (1.50 g, 4.10 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in THF (20 ml) and cooled to -78 °C. After addition of *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 2.70 ml, 4.30 mmol, 1.05 eq.) and stirring for 1 h at -78 °C copper(I)chloride powder (446 mg, 4.51 mmol, 1.1 eq.) was added in one portion and the suspension was warmed to room temperature (during 2 h). After cooling of the green suspension to -20 °C, a solution of dimesitylchlorophosphine (**71**) (1.50 g, 4.90 mmol, 1.2 eq.) in THF (20 ml) was added and the solution was refluxed for 48 h. The solution was poured into *c*Hex/EtOAc (50 ml, 1:1) and quenched by addition of NH_4OH solution (30%, 50 ml). The organic layer was washed with NH_4OH solution (3 x 20 ml) and brine (1 x 30 ml), filtered and dried over MgSO_4 . The volatiles were removed and the title compound **81** was obtained after column chromatography (*c*Hex until all 4-bromo-[2.2]-paracyclophane is eluted \rightarrow *c*Hex/EtOAc 100:1, $R_f = 0.5$ in *c*Hex/EtOAc 100:1) as yellowish powder (1.37 g, 2.46 mmol, 60%). Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by slow evaporation of a chloroform solution.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 7.28$ (s, 1H, H_{PC}), 6.94 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.83 (br s, 2H, H_{Ar}), 6.68 (s, 2H, H_{Ar}), 6.33 (d, $J = 7.6$, 1H, H_{PC}), 6.30 – 6.22 (m, 2H, H_{PC}), 6.16 (d, $J = 7.6$, 1H, H_{PC}), 3.65 – 3.57 (m, 1H, CH_2), 3.39 – 3.30 (m, 1H, CH_2), 3.27 (br s, 3H, CH_3), 3.25 – 3.17 (m, 1H, CH_2), 2.79 – 2.63 (m, 3H, CH_2), 2.54 – 2.45 (m, 1H, CH_2), 2.35 – 2.29 (m, 1H, CH_2), 2.80 – 1.80 (br s, 9H, $3 \times \text{CH}_3$), 2.08 (s, 3H, CH_3), 2.06 (s, 3H, CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 144.7$ (d, $J = 25.8$ Hz, C), 142.4 (C), 142.1 (C), 139.7 (d, $J = 1.2$ Hz, C), 139.3 (C), 138.7 (C), 136.9 (C), 135.7 (C), 135.5 (C), 135.5 (d, $J = 5.5$ Hz, CH), 135.0 (CH), 134.9 (d, $J = 3.3$ Hz, CH), 134.0 (CH), 131.7 (C), 131.4 (CH), 130.7 (d, $J = 2.1$ Hz, CH), 128.3 (CH), 127.1 (C), 36.4 (CH_2), 35.0 (d, $J = 16.0$ Hz, CH_2), 33.0 (d, $J = 2.0$ Hz, CH_2), 32.5 (CH_2), 21.1 (CH_3), 20.7 (CH_3), missing C_{Ar} signals not visible/very broad due to hindered rotation and coalescence; **$^{31}\text{P-NMR}$** (162 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -20.8$ (s); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 554.1 (5) $[\text{M}]^+$, 441.2 (5), 43.0 (100); **HRMS** ($\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{BrP}$): calc. 554.1738, found 554.1738.

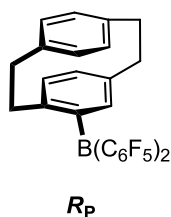
6.2.6.6 *Synthesis of bis(pentafluorophenyl)chloroborane (65)*



To a suspension of magnesium turnings (2.31 g, 95.0 mmol, 2.36 eq.) in Et₂O (90 ml) was added dropwise bromopentafluorobenzene (22.2 g, 90.0 mmol, 2.25 eq.) and the mixture was stirred at rt overnight. The black Grignard solution was transferred *via* cannula to a solution of Me₂SnCl₂ (8.79 g, 40.0 mmol, 1.0 eq.) in Et₂O (100 ml) and stirred at rt for 3 days. All volatiles were removed in *vacuo*, the residue was dissolved in hexane/toluene 4:1 (250 ml) and transferred *via* cannula in a Schlenk frit and filtered over Celite. The solvents were evaporated and the (C₆F₅)₂Sn(CH₃)₂ was purified by distillation under full vacuum at 150 °C. The intermediate compound (15.4 g, 32.0 mmol, 79%) obtained as colorless liquid crystallized upon cooling. For the next step (C₆F₅)₂Sn(CH₃)₂ (15.4 g, 32.0 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in hexane (52 ml) in a thick walled glass bomb and a solution of BCl₃ (1 M, 32 ml, 32 mmol, 1.0 eq.) was added. The closed vessel was stirred for 48 h at 120 °C and was cooled slowly (inside the oil bath) to rt; crystals of Me₂SnCl₂ were formed meanwhile. The supernatant liquid was transferred to a new flask, the crystals were washed with hexane (50 ml), the wash transferred also in the new flask. The solvent was removed under reduced pressure leaving a residue, that was transferred to a sublimation apparatus. Residual Me₂SnCl₂ was removed by sublimation under an atmosphere of argon at an oil bath temperature of 35 °C. The crystals of Me₂SnCl₂ were removed from the cooling finger and the procedure was repeated until no more Me₂SnCl₂ was obtained (3 x 2 days). Sublimation of the remaining white powder under full vacuum at 60 °C produced ClB(C₆F₅)₂ as a colorless, crystalline solid (8.57 g, 23 mmol, 70%).

¹⁹F-NMR (376 MHz, tol-D₈, 298 K): δ = -129.6 (dtt, *J* = 21.5, 6.6, 4.9 Hz, 4F, *o*-F), -144.0 (tt, *J* = 20.5, 6.6, 2F, *p*-F), -160.6 (m, 4F, *m*-F); ¹¹B-NMR (128 MHz, tol-D₈, 298 K): δ = 58.2.

Analytical data are in agreement with the literature.^[92]

6.2.6.7 *Synthesis of (R_P)-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylborane (56)*

(*R_P*)-4-Bromo-[2.2]-paracyclophane ((*R_P*)-**57**) (487 mg, 1.70 mmol, 1.0 eq.) was suspended in Et₂O (100 ml), cooled to 0 °C and *n*BuLi solution (1.6 M in hexane, 1.20 ml, 1.87 mmol, 1.1 eq.) was added. After stirring for 2 h and slow warming to 10 °C, the solvents were removed under reduced pressure, the residue was suspended in hexane (12 ml), cooled to –35 °C and a solution

of ClB(C₆F₅) (**65**) (711 mg, 1.87 mmol, 1.1 eq.) in hexane (20 ml) was added. After slowly warming to rt, the suspension was filtered over Celite (inside the glovebox). All volatiles were removed in *vacuo*, the residue was dissolved in toluene (20 ml) and the solution was filtered over Celite (yielding solution **A**). After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was suspended in pentane (10 ml, solid is residual [2.2]-paracyclophane) and filtered again over Celite. The yellow pentane solution was concentrated to one third, and stored at –35 °C for several days. The free borane **56** precipitated as white, crystalline solid (469 mg, 0.85 mmol, 50 %). An alternative route is using solution **A** (*vide supra*) for H₂ activation, as described in 6.2.6.20.

Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by cooling of a saturated solution of **56** in pentane to –35 °C for several days.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 7.07 (s, 1H, H_{PC}), 6.48 – 6.40 (m, 2H, H_{PC}), 6.35 (s, 2H, H_{PC}), 6.24 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H, H_{PC}), 6.18 (d, *J* = 7.7, 1H, H_{PC}), 2.98 – 2.82 (m, 2H, CH₂), 2.79 – 2.50 (m, 6H, CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 155.6 (C), 146.1 (dm, *J* = 242 Hz, 3CF), 145.4 (CH), 142.6 (dm, *J* = 256 Hz, 3CF), 142.2 (CH), 139.4 (C), 139.2 (C), 138.6 (C), 137.6 (dm, *J* = 254 Hz, 3CF), 136.9 (CH), 135.7 (CH), 132.9 (CH), 132.4 (CH), 131.9 (CH), 37.1 (CH₂), 36.9 (CH₂), 35.5 (CH₂), 35.0 (CH₂), C-B signals not observed; ¹⁹F-NMR (376 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = –130.7 (m, 4F, *o*-F), –149.8 (t, *J* = 20.7 Hz, 2F, *p*-F), –160.8 (m, 4F, *m*-F); ¹¹B-NMR (C₆D₆, 128 MHz): δ = 60.8; HRMS (C₂₈H₁₅BF₁₀): calc. 553.1185, found 553.1183.

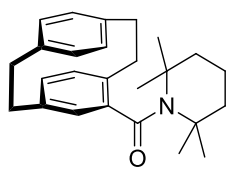
6.2.6.8 Determination of the Lewis acidity of [2.2]-paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylborane (56)

Lewis acidity was determined *via* the Gutmann-Beckett method using a procedure similar to that described by BRITOVSEK *et al.*^[72c] A NMR tube was charged with **56** and Et₃PO in a 3:1 ratio in dry CD₂Cl₂ and the ³¹P{¹H} NMR spectra recorded at 25 °C. For the Childs method, a NMR tube was charged with the Lewis acid and *trans*-crotonaldehyde in a 1:1 ration in CD₂Cl₂ and the ¹H NMR spectra was recorded immediately.

Gutmann-Beckett: ³¹P{¹H}-NMR, 298 K: Et₃P=O reference: δ = 51.5. (Et₃P=O)B(C₆F₅)₃ reference adduct: δ = 78.1. Reference shift Δ δ = 25.8. (Et₃P=O)-**56** adduct: δ = 75.9. Shift: Δ δ = 24.4. Lewis acidity relative to B(C₆F₅)₃: 92%.

Childs: ¹H-NMR, 298 K: H₃C-CH=CHCHO reference: δ = 6.85 (m, 1H, H-3). (H₃C-CH=CHCHO)B(C₆F₅)₃ reference adduct: δ = 7.90 (m, 1H, H-3). Reference shift: Δ δ = 1.05. (H₃C-CH=CHCHO)-**56** adduct: δ = 7.20 (m, 1H, H-3). Shift: Δ δ = 0.35. Lewis acidity relative to B(C₆F₅)₃: 33%.

6.2.6.9 Synthesis of *rac*-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methanone-[2.2]-paracyclophane (74)

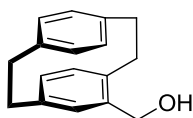


Sodium hydride (800 mg, 20.0 mmol, 2.0 eq.) and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (2.55 ml, 2.12 g, 15.0 mmol, 1.5 eq.) were suspended in toluene (10 ml) and a solution of [2.2]-paracyclophan-4-oylchloride (**59**) (2.71 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.) in toluene (10 ml) was added. The mixture was stirred for 48 h in a closed vial at 130 °C, quenched by addition of NaHCO₃ solution (5 ml), washed with NaHCO₃ solution (2 x 5 ml) and brine (5 ml) and the organic phase dried over MgSO₄. After column chromatography (cHex/EtOAc 30:1, R_f = 0.6 in cHex/EtOAc 10:1), the title compound **74** was obtained as off-white powder (1.5 g, 4.1 mmol, 41%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.1 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, H_{PC}), 6.60 – 6.46 (m, 4H, H_{PC}), 6.38 – 6.34 (m, 2H, H_{PC}), 3.40 (ddd, *J* = 13.0, 10.6, 2.5 Hz, 1H, CH₂), 3.25 – 3.09 (m, 3H, CH₂), 3.01 – 2.81 (m, 4H, CH₂), 1.93 – 1.54 (m, 6H, TMP-CH₂), 1.74 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.68 (s, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 175.4 (CO), 139.7 (C), 139.4 (C),

139.1 (C), 139.1 (C), 138.2 (C), 135.2 (CH), 134.1 (CH), 133.3 (CH), 133.0 (CH), 132.6 (CH), 132.5 (CH), 131.9 (CH), 57.5 (C), 55.8 (C), 37.9 (CH₂), 36.3 (CH₂), 35.6 (CH₂), 35.5 (CH₂), 35.3 (CH₂), 34.4 (CH₂), 32.6 (CH₃), 31.2 (CH₃), 29.2 (CH₃), 28.8 (CH₃), 15.0 (CH₂); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 376 (25), 375 (100) [M]⁺, 251 (30), 208 (60), 104 (40), 58 (25), 43 (40); **HRMS** (C₂₆H₃₃NO): calc. 375.2562, found 375.2560.

6.2.6.10 *Synthesis of rac-4-hydroxymethyl-[2.2]-paracyclophane (75)*

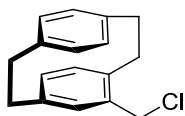


A suspension of LiAlH₄ (342 mg, 9.00 mmol, 1.5 eq.) in THF (15 ml) was cooled to -10 °C and a solution of [2.2]-paracyclophan-4-oylchloride (**59**) (1.63 g, 6.00 mmol, 1.0 eq.) in THF (10 ml) was added. The reaction was stirred overnight, quenched by addition of water (50 ml) and acidified with 3 M HCl (5 ml). The organic phase was extracted with EtOAc (3 x 50 ml), washed with water (20 ml) and brine (20 ml) and dried over MgSO₄. After column chromatography (cHex/EtOAc 5:1, R_f = 0.1 in cHex/EtOAc 6:1), the title compound **75** was obtained as white powder (1.2 g, 5.5 mmol, 91%).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.60 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H_{PC}), 6.57 – 6.44 (m, 4H, H_{PC}), 6.41 – 6.36 (m, 2H, H_{PC}), 4.71 (d, J_{AB} = 12.7 Hz, H_B, 1H, CH₂OH), 4.38 (d, J_{AB} = 12.8 Hz, H_A, 1H, CH₂OH), 3.40 (ddd, J = 13.2, 10.1, 2.4 Hz, 1H, CH₂), 3.19 – 2.80 (m, 7H, CH₂); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 238 (65) [M]⁺, 134 (60), 119 (45), 105 (100), 104 (80), 91 (36).

Analytical data are in agreement with the literature.^[121]

6.2.6.11 *Synthesis of rac-4-chloromethyl-[2.2]-paracyclophane (76)*

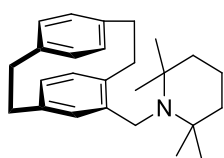


The alcohol **75** (500 mg, 2.10 mmol, 1.00 eq.), thionylchloride (167 μl, 275 mg, 2.31 mmol, 1.10 eq.) and benzotriazole (250 mg, 2.10 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in CH₂Cl₂ / DMF 1:1 (9 ml) and treated for 10 min in an ultrasonic bath and from the yellow solution precipitated a white solid. The mixture was diluted with EtOAc (40 ml), washed with 5% Na₂S₂O₃ solution (3 x 15 ml), water (3 x 10 ml) and dried over MgSO₄. The title compound **76** (558 mg, 2.09 mmol, 99%) was obtained as white powder after column chromatography (cHex/EtOAc 5:1, R_f = 0.8 in cHex/EtOAc 5:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.58 (dd, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H, H_{PC}), 6.56 – 6.51 (m, 3H, H_{PC}), 6.48 (d, J = 7.6, 1H, H_{PC}), 6.41 – 6.38 (m, 2H, H_{PC}), 4.60 (d, J_{AB} = 11.5 Hz, H_B, 1H, CH₂), 4.32 (d, J_{AB} = 11.5 Hz, H_A, 1H, CH₂), 3.45 (ddd, J = 13.6, 10.9, 2.3 Hz, 1H, CH₂), 3.19 (ddd, J =

13.2, 10.9, 2.4 Hz, 1H, CH₂), 3.10 – 2.88 (m, 6H, CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 140.5 (C), 139.7 (C), 139.3 (C), 138.1 (C), 136.1 (C), 135.6 (CH), 134.4 (CH), 133.6 (CH), 133.4 (CH), 133.3 (CH), 132.4 (CH), 129.7 (CH), 45.8 (CH₂), 35.4 (CH₂), 35.1 (CH₂), 34.7 (CH₂), 33.0 (CH₂); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 258 (35), 256 (100) [M]⁺, 152 (20), 104 (53), 58 (27), 43 (32); HRMS (C₁₇H₁₇Cl): calc. 256.1019, found 256.1017.

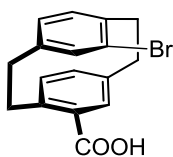
6.2.6.12 Synthesis of *rac*-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl-[2.2]-paracyclophane (73)



The chloride **76** (415 mg, 1.62 mmol, 1.0 eq.), 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (228 mg, 1.62 mmol, 1.0 eq.), K₂CO₃ (268 mg, 1.94 mmol, 1.20 eq.) and potassium iodide (26 mg, 0.16 mmol, 0.1 eq.) were suspended in acetone (2.5 ml) and heated in a closed vial to 95 °C over 48 h, and a white solid precipitated. The mixture was filtrated, the solvents removed under reduced pressure and the residue was dissolved in Et₂O (15 ml). The organic phase was extracted with 0.1 M HCl (2 x 25 ml) and to the aqueous phase was added potassium hydroxide until pH = 12 (and a white solid precipitated). The basic aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 30 ml), the combined organic phases were dried over K₂CO₃ and filtered over a short pad of silica. After evaporation of the solvents, the title compound **73** (400 mg, 1.12 mmol, 68%) was obtained as off-white solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.79 – 6.67 (m, 2H, H_{PC}), 6.59 (dd, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 1H, H_{PC}), 6.51 (dd, *J* = 9.6, 1.9 Hz, 1H, H_{PC}), 6.37 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H_{PC}), 6.32 – 6.26 (m, 2H, H_{PC}), 3.68 (d, *J*_{AB} = 17.3 Hz, H_B, 1H, CH₂), 3.39 (d, *J*_{AB} = 17.3 Hz, H_A, 1H, CH₂), 3.31 (ddd, *J* = 15.0, 12.3, 1.7 Hz, 1H, CH₂), 3.16 – 2.89 (m, 6H, CH₂), 2.86 – 2.77 (m, 1H, CH₂), 1.61 – 1.54 (m, 2H, TMP-CH₂), 1.49 – 1.42 (m, 2H, TMP-CH₂), 1.23 (s, 6H), 0.77 (s, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 144.3 (C), 139.7 (C), 139.5 (C), 139.3 (C), 135.8 (C), 134.3 (CH), 133.4 (CH), 133.0 (CH), 132.0 (CH), 131.9 (CH), 129.6 (CH), 128.0 (CH), 55.0 (2 x C), 45.2 (CH₂), 41.6 (2 x CH₂), 35.6 (CH₂), 35.4 (CH₂), 34.7 (CH₂), 33.0 (CH₂), 28.8 (2 x CH₃), 27.3 (2 x CH₃), 18.1 (CH₂); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 361 (30) [M]⁺, 346 (100), 221 (50), 43 (20); HRMS (C₂₆H₃₅N): calc. 361.2770, found 361.2770.

6.2.6.13 Synthesis of *rac*-4-bromo-12-carboxy-[2.2]-paracyclophane (**79**)

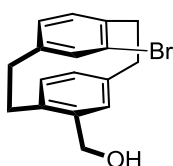


rac-4,12-dibromo-[2.2]-paracyclophane (**78**) (8.71 g, 23.8 mmol, 1.00 eq) was dissolved in THF (200 ml) and cooled to -78 °C. A solution of *n*BuLi (1.6 M in hexane, 17.4 ml, 27.9 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise and the red suspension was stirred for 2.5 h at -78 °C. CO₂-gas was bubbled through the mixture *via* cannula at -78 °C for 1 h and during warming to rt. The CO₂ stream was stopped; the mixture was stirred overnight at rt and quenched and washed by addition of K₂CO₃-solution (150 ml). The organic phase was separated (containing the product!) and the THF was removed under reduced pressure. The residue was suspended in a mixture of 1 M HCl (10 ml), EtOAc (30 ml) and THF (5 ml) and stirred overnight. The precipitate was filtered and recrystallized from acetic acid to yield the title compound **79** (3.81 g, 11.5 mmol, 48%) as off-white solid.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 12.56 (b, 1H, COOH), 7.60 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.72 (dd, J = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.66 – 6.71 (m, 2H, H_{Ar}), 6.59 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.46 (d, J = 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.23 – 3.29 (m, 1H, CH₂), 3.89 – 4.00 (m, 1H, CH₂), 3.05 – 3.14 (m, 3H, CH₂), 2.77 – 2.94 (m, 3H, CH₂).

Analytical data are in agreement with the literature.^[122]

6.2.6.14 Synthesis of *rac*-4-bromo-12-hydroxymethyl-[2.2]-paracyclophane (**79b**)

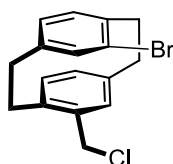


To *rac*-4-bromo-12-carboxy-[2.2]-paracyclophane (**79a**) (3.81 g, 11.5 mol, 1.0 eq) was added dropwise a solution of BH₃ (1 M, 15.0 ml, 15.0 mmol, 1.30 eq.) and stirred for 17 h at rt. The reaction was quenched by the careful addition of water (2 ml) and diluted with Et₂O (10 ml), the phases were separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O (3 x 50 ml). The combined organic phase was dried over MgSO₄ and after removal of the solvents, the pure title compound **79b** (3.59 g, 11.4 mmol, 98%) was obtained as white solid.

Mp: 170 °C – 175 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.08 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.63 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.53 – 6.56 (m, 3H, H_{Ar}), 6.48 (dd, J = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.61 (d, J_{AB} = 12.8 Hz, H_B, 1H, CH₂OH), 4.40 (d, J_{AB} = 12.8 Hz, H_A, 1H, CH₂OH), 3.39 – 3.46 (m, 2H, CH₂), 3.03 – 3.19 (m, 3H, CH₂), 2.78 – 2.94 (m, 3H, CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.4 (C), 140.0 (C), 139.3 (C), 138.9 (C), 137.2 (C), 135.3 (CH), 134.9 (CH), 133.7 (CH), 132.5 (CH), 131.6 (CH), 128.1 (CH), 126.6 (C), 64.3 (CH₂OH), 35.4 (CH₂), 33.6 (CH₂), 32.8 (CH₂), 32.7 (CH₂); **MS** (EI, 70

eV): m/z (%) = 318.1 (85), 316.1 (84) $[M]^+$, 237.1 (16), 207.1 (20) $[C_{16}H_{15}]^+$, 184.0 (25), 182.0 (24) $[C_8H_8Br]^+$, 134.1 (95) $[C_8H_8CH_2OH]^+$, 105.1 (100) $[C_8H_9]^+$, 91.0 (84) $[C_6H_5CH_2]^+$, 77.0 (41) $[C_6H_5]^+$; **HRMS** ($C_{17}H_{17}OBr$) calc. 316.0462 found 316.0462.

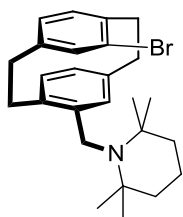
6.2.6.15 Synthesis of *rac*-4-bromo-12-chloromethyl-[2.2]-paracyclophane (**79c**)



rac-4-bromo-12-hydroxymethyl-[2.2]-paracyclophane (**79b**) (3.50 g, 11.3 mmol, 1.0 eq) and benzotriazole (1.35 g, 11.3 mmol, 1.0 eq) were dissolved in CH_2Cl_2 (15 ml). While stirring, thionyl chloride (1.00 ml, 1.62 g, 13.6 mmol, 1.2 eq.) was added drop wise and stirred for further 15 min. The reaction was quenched by addition of water (40 ml) and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 50 ml). The combined organic phase was washed with 5% $Na_2S_2O_3$ -solution (3 x 50 ml) and water (3 x 50 ml) and dried over Na_2SO_4 . After column chromatography (cHex/EtOAc 25:1, R_f = 0.3), the title compound **79c** (1.96 g, 5.83 mmol, 52%) was obtained as clear oil.

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 7.05 (d, J = 1.6, 1H, 5-*H*), 6.50 – 6.59 (m, 5H, H_{Ar}), 4.51 (d, J_{AB} = 11.4 Hz, H_B , 1H, CH_2Cl), 4.32 (d, J_{AB} = 11.4 Hz, H_A , 1H, CH_2Cl), 3.39 – 3.51 (m, 2H, CH_2), 3.01 – 3.19 (m, 3H, CH_2), 2.77 – 2.87 (m, 3H, CH_2); **^{13}C -NMR** (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ = 141.2 (C), 140.1 (C), 139.0 (C), 137.8 (C), 135.9 (C), 135.4 (CH), 135.3 (CH), 134.0 (CH), 133.7 (CH), 131.6 (CH), 130.1 (CH), 126.7 (C), 45.1 (CH_2OH), 35.5 (CH_2), 33.7 (CH), 32.8 (CH), 32.6 (CH); **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 338.0 (29), 337.0 (21), 336.0 (100), 335.0 (16), 334.1 (82) $[M]^+$, 301.1 (3), 299.1 (3), 257.1 (10), 255.1 (25), 184.0 (22), 182.0 (22) $[C_8H_8Br]^+$, 154.1 (19), 152.0 (57) $[C_9H_9Cl]^+$, 118.1 $[C_9H_{10}]^+$, 104.1 (10) $[C_8H_8]^+$; **HRMS** ($C_{17}H_{16}BrCl$) calc. 334.0124 found 334.0125.

6.2.6.16 Synthesis of *rac*-4-bromo-12-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)methyl-[2.2]-paracyclophane (**80**)

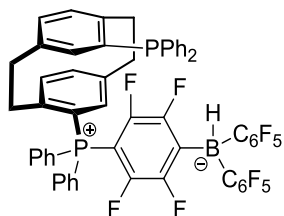


The chloride **79c** (970 mg, 2.89 mmol, 1.00 eq.), 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (410 mg, 2.90 mmol, 1.00 eq.), K_2CO_3 (460 mg, 3.35 mmol, 1.20 eq.) and potassium iodide (46 mg, 0.28 mmol, 0.10 eq.) were suspended in acetone (5 ml) and heated in a closed vial to 95 °C over 72 h, and a white solid precipitated. The mixture was filtrated, the solvents removed under reduced pressure and the residue was dissolved in Et_2O (30 ml). The organic

phase was extracted with 0.1 M HCl (3 x 25 ml) and to the aqueous phase was added potassium hydroxide until pH = 12 (and a white solid precipitated). The basic aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 ml), the combined organic phase was dried over K₂CO₃ and filtered over a short pad of silica. After evaporation of the solvents, the title compound **80** (1.04 g, 2.36 mmol, 82%) was obtained as off-white solid. Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by slow evaporation of a chloroform solution.

Mp: 128-131 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.09 (s, 1H, 5-H), 7.09 (s, 1H, 5-H), 6.71 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H, 13-H), 6.52 – 6.58 (m, 2H, H_{Ar}), 6.40 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.35 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.51 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.59 (d, *J*_{AB} = 16.3 Hz, 1H, CH₂N), 3.37 – 3.49 (m, 3H, CH₂-PC, CH₂N), 3.07 – 3.17 (m, 3H, CH₂), 2.64 – 2.83 (m, 3H, CH₂), 1.49 – 1.57 (m, 2H, TMP-CH₂), 1.40 – 1.44 (m, 4H, TMP-CH₂), 1.28 (s, 6H, TMP-CH₃), 0.76 (s, 6H, TMP-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 144.4 (C), 141.4 (C), 138.9 (C), 135.8 (C), 135.4 (CH), 134.6 (CH), 132.2 (CH), 131.3 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 125.6 (C), 54.9 (C, TMP-C(CH₃)), 44.4 (CH₂N), 41.6 (TMP-CH₂CH₂CH₂), 36.2 (CH₂), 34.0 (CH), 33.9 (CH), 32.7 (CH), 28.7 (TMP-CH₃), 28.2 (TMP-CH₃), 17.2 (TMP-CH₂CH₂CH₂); **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 441.2 (14), 439.2 (15) [M]⁺, 426.2 (97), 424.2 (100), 301.1 (69) 299.1 (68) [C₁₇H₁₆Br]⁺; **HRMS** (C₂₆H₃₄NBr): calc. 439.1875 found 439.1873.

6.2.6.17 Synthesis of (*R*)-Phanephos-4-PPh₂-12-Ph₂P-(C₆F₄)-BH(C₆F₅)₂ (**84**)



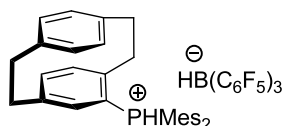
A solution of (*R*)-phanephos (**54**) (29 mg, 0.050 mmol, 1.0 eq.), B(C₆F₅)₃ (**1**) (51 mg, 0.10 mmol, 2.0 eq.) and diphenylmethylsilane (20 mg, 0.10 mmol, 2.0 eq.) in toluene (3 ml) was heated overnight to 70 °C. The product was precipitated by addition of pentane (20 ml), washed with pentane (5 ml) and dried in *vacuo*. The title compound **84** (50 mg, 0.047 mmol, 93%) was obtained as white solid.

¹H-NMR (600 MHz, D₈-tol, 298 K): δ = 7.46 – 7.36 (m, 3H, H_{Ar}), 7.35 – 7.30 (m, 2H, H_{Ar}), 7.17 – 7.08 (m, 5H, H_{Ar}), 7.07 – 6.99 (m, 4H, H_{Ar}), 6.98 – 6.92 (m, 3H, H_{Ar}), 6.81 – 6.73 (m, 4H, H_{Ar}), 6.40 – 6.32 (m, 3H, H_{Ar}), 6.32 – 6.28 (m, 1H, H_{Ar}), 6.11 – 6.06 (m, 1H, H_{Ar}), 4.72 (br m, 1H, BH), 3.24 – 3.16 (m, 1H, CH₂), 3.02 – 2.96 (m, 1H, CH₂), 2.74 – 2.68 (m, 1H, CH₂), 2.52 – 2.45 (m, 1H, CH₂), 2.41 – 2.34 (m, 2H, CH₂), 2.31 – 2.23 (m, 1H, CH₂), 2.14 – 2.12 (m, 1H, CH₂); ¹³C-NMR (151 MHz, D₈-tol, 298 K): δ = 146.7 (d, *J* = 9.8 Hz, C), 144.9 (d, *J* = 16.7 Hz, C), 141.7 (s, CH), 141.6 (d, *J* = 10.3 Hz, C), 138.9 (d, *J* = 11.5 Hz, C), 138.3 (d, *J* = 9.8 Hz, C), 137.9 (s, CH), 137.7 (s, CH), 137.3 (d, *J* = 1.6 Hz, C), 136.1 (s, CH), 135.8 (s, CH), 135.0 (d, *J* = 2.9 Hz, CH), 134.9 (s, CH), 134.7 (d, *J* = 1.9 Hz, CH), 134.6 (d, *J* = 4.2 Hz, CH), 134.1 (d, *J* = 3.9 Hz, CH),

133.4 (CH), 133.3 (CH), 133.1 (CH), 132.9 (CH), 132.5 (CH), 130.4 (d, $J = 7.1$ Hz, CH), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.7 (d, $J = 5.1$ Hz, CH), 128.9 (d, $J = 8.0$ Hz, CH), 119.8 (s, C), 119.0 (s, C), 118.6 (s, C), 117.9 (s, C), 35.6 (d, $J = 7.7$ Hz, CH₂), 35.1 (d, $J = 3.8$ Hz, CH₂), 33.9 (s, CH₂), 32.5 (d, $J = 5.7$ Hz, CH₂) [C-F, C-B were not observed]; ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, D₈-tol, 298 K): $\delta = 14.4$ (PPh₂-C₆F₄), -1.5 (PPh₂); ¹⁹F-NMR (377 MHz, D₈-tol, 298 K): $\delta = -125.8$ (m, 2F, C₆F₄), -127.6 (m, 2F, C₆F₄), -132.4 (m, 4F, *o*-C₆F₅), -162.8 (m, 2F, *p*-C₆F₅), -166.2 (m, 4F, *m*-C₆F₅); ¹¹B{¹H}-NMR (192 MHz, D₈-tol, 298 K): $\delta = -24.1$; ¹¹B-NMR (192 MHz, D₈-tol, 298 K): $\delta = -24.1$ (d, $J = 90$ Hz).

Activation of H₂ with [2.2]-paracyclophane based compounds

6.2.6.18 Synthesis of [rac-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dimesitylphosphonium]⁺ [HB(C₆F₅)₃][−] (**72**)

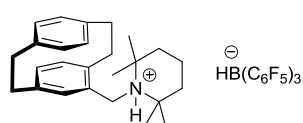


A solution of *rac*-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dimesitylphosphine (**70**) (50 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) and B(C₆F₅)₃ (**1**) (54 mg, 0.10 mmol, 1.0 equiv.) in toluene (3 ml) was transferred in a glovebox in a sealable flask with Teflon tap and magnetic stir bar. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 48 h, and a yellow oil precipitated. The supernatant was decanted, the oil was washed with toluene (4 ml) and all solvents were removed under reduced pressure. The salt **72** was collected as white solid (0.082 mmol, 81 mg, 82%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = 8.53$ (d, $J_{\text{PH}} = 470$ Hz, 1H, PH), 7.24 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.09 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_{PC}), 6.93 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.81 (s, 2H, H_{Ar}), 6.76 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.51 (d, $J = 17.9$, 1H, H_{PC}), 6.24 (d, $J = 7.9$, 1H, H_{PC}), 3.72 (q, $J = 93$ Hz, 1H, BH), 3.40 – 3.04 (m, 6H, CH₂), 2.96 – 2.82 (m, 2H, CH₂), 2.60 – 2.30 (br s, 6H, CH₃), 2.47 (s, 3H, CH₃), 2.38 (s, 3H, CH₃), 2.11 (br s, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = 148.1$ (dm, $J_{\text{CF}} = 234$ Hz, 6 x C, *o*-C₆F₅), 147.5 (d, $J = 3.0$ Hz, C), 146.7 (d, $J = 3.0$ Hz, C), 145.0 (d, $J = 8.3$ Hz, C), 144.3 – 143.7 (m, 3 x C), 143.1 (d, $J = 14.3$ Hz, C), 141.5 (d, $J = 3.7$ Hz, CH), 140.3 (C), 138.7 (C), 138.02 (d, $J = 12.6$ Hz, CH), 137.9 (dm, $J_{\text{CF}} = 240$ Hz, 6 x C, *m*-C₆F₅), 136.5 (dm, $J_{\text{CF}} = 250$ Hz, 3 x C, *p*-C₆F₅), 134.8 (d, $J = 13.4$ Hz, CH), 133.5 (2CH), 132.8 (2CH), 132.5 (d, $J = 13.0$ Hz, CH), 132.3 (2 x CH), 130.0 (CH), 112.2 (d, $J = 84.2$ Hz, C), 110.3 (d, $J = 88.2$ Hz, C), 108.9 (d, $J = 87.9$ Hz, C), 35.1 (s, CH₂), 34.8 (s, CH₂), 34.7 (s, CH₂), 33.2 (d, $J = 7.0$ Hz, CH₂), 22.5 (CH₃), 22.4 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.7 (CH₃), 21.2 (CH₃), 20.9 (CH₃); ³¹P{¹H}-

NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -22.0$ (s); **³¹P-NMR** (162 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -22.0$ (d, $J_{PP} = 470$ Hz); **¹⁹F-NMR** (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -133.7$ (m, *o*-C₆F₅), -164.7 (m, *p*-C₆F₅), -167.5 (m, *m*-C₆F₅); **¹¹B-{¹H} NMR** (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -25.3$; **¹¹B-NMR** (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -25.3$ (d, $J_{BH} = 92$ Hz).

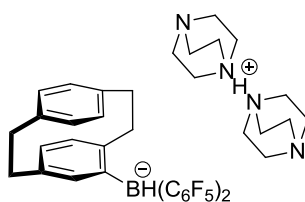
6.2.6.19 Synthesis of [*rac*-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl-[2.2]-paracyclophane]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻ (**77**)



A solution of *rac*-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methyl-[2.2]-paracyclophane (**73**) (7 mg, 0.02 mmol, 1.0 equiv.) and B(C₆F₅)₃ (**1**) (10 mg, 0.02 mmol, 1.0 equiv.) in toluene-D₈ (0.5 ml) was transferred in a glovebox in a sealable J Young tube. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 24 h and a yellow oil precipitated. The supernatant was decanted, the oil was washed with toluene (1 ml) and all solvents were removed under reduced pressure. The salt **77** was collected as white solid (15 mg, 0.018 mmol, 90%). Crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained by overlaying a CH₂Cl₂ solution of **77** with heptane.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 6.69$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.63 – 6.56 (m, 3H, H_{PC}), 6.56 (dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.40 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, H_{PC}), 6.23 (s, 1H, H_{PC}), 4.28 (dd, $J_{AB} = 14.7, 6.6$ Hz, H_B, 1H, CH₂), 4.11 (d, $J_{AB} = 14.7$ Hz, H_A, 1H, CH₂), 4.02 (br s, 1H, NH), 3.66 (q, $J = 90$ Hz, BH), 3.29 (m, 1H, CH₂), 3.24 – 3.19 (m, 1H, CH₂), 3.15 – 3.01 (m, 4H, CH₂), 2.98 – 2.85 (m, 2H, CH₂), 2.05 – 1.99 (m, 1H, TMP-CH₂), 1.89 – 1.79 (m, 2H, TMP-CH₂), 1.79 – 1.70 (m, 2H, TMP-CH₂), 1.68 (s, 3H, CH₃), 1.65 – 1.54 (m, 1H, TMP-CH₂), 1.59 (s, 3H, CH₃), 1.57 (s, 3H, CH₃), 0.94 (s, 3H, CH₃); **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 148.6$ (dm, $J_{CF} = 234$ Hz, 6 x C, *o*-C₆F₅), 142.9 (C), 140.4 (C), 139.2 (C), 138.8 (C), 138.2 (dm, $J_{CF} = 235$ Hz, 3 x C, *m*-C₆F₅), 138.1 (C), 137.1 (CH), 136.9 (dm, $J_{CF} = 244$ Hz, 3 x C, *p*-C₆F₅), 134.7 (CH), 134.4 (CH), 134.0 (CH), 131.9 (CH), 131.4 (CH), 128.4 (CH), 70.2 (C), 69.2 (C), 48.6 (CH₂), 39.9 (CH₂), 39.7 (CH₂), 35.4 (CH₂), 35.2 (2 x CH₂), 34.3 (CH₂), 32.4 (2 x CH₃), 21.4 (CH₃), 21.2 (CH₃), 15.7 (CH₂); **¹⁹F-NMR** (377 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -133.7$ (m, *o*-C₆F₅), -164.4 (m, *p*-C₆F₅), -167.3 (m, *m*-C₆F₅); **¹¹B{¹H}-NMR** (192 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -25.3$; **¹¹B-NMR** (192 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -25.3$ (d, $J_{BH} = 90$ Hz).

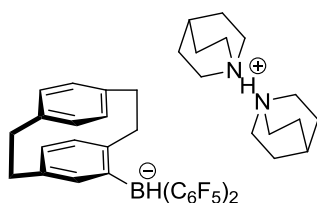
6.2.6.20 Synthesis of [(*R_p*)-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylhydrido borate]-[H-(DABCO)₂]⁺ (67)



Either the appropriate amount (1.0 eq.) of solution **A** in the preparation of (*R_p*)-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylborane (**56**) or the solid compound **56** are dissolved in toluene together with DABCO (2.0 eq.) and transferred in a glovebox in a sealable J Young tube. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 24 h and a white solid precipitated. The supernatant was decanted, the solid was washed with toluene and all solvents were removed under reduced pressure. The salt **67** was collected as white solid (83%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 7.41 (m, 1H, H_{PC}), 7.39 (s, 1H, NH), 6.57 – 6.51 (m, 2H, H_{PC}), 6.30 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H_{PC}), 6.28 – 6.23 (m, 2H, H_{PC}), 5.88 (s, 1H, H_{PC}), 4.27 – 3.44 (br q, 1H, BH), 3.43 – 3.34 (m, 1H, CH₂), 3.34 – 3.25 (m, 1H, CH₂), 3.12 – 2.86 (m, 5H, CH₂), 2.76 (s, 24H, CH₂), 2.73 – 2.63 (m, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 146.5 (C), 140.9 (C), 139.2 (C), 137.0 (CH), 136.9 (C), 133.0 (CH), 132.8 (CH), 132.7 (CH), 132.3 (CH), 130.6 (CH), 128.9 (CH), 53.0 (CH₂), 46.0 (CH₂), 35.7 (3 x CH₂), 34.3 (CH₂), C-F/C-B signals not observed; ¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -130.7 (d, J = 23 Hz, 2F, *o*-F), -132.4 (d, J = 24 Hz, 2F, *o*-F), -163.7 (t, J = 20 Hz, 1F, *p*-F), -164.9 (t, J = 21 Hz, 1F, *p*-F), -166.3 (m, 2F, *m*-F), -167.2 (m, 2F, *m*-F); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -20.3; ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -20.3 (d, J = 88 Hz).

6.2.6.21 Synthesis of [(*R_p*)-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylhydrido borate]-[H-(quinuclidine)₂]⁺ (68)

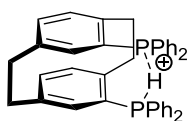


Either the appropriate amount (1.0 eq.) of solution **A** in the preparation of (*R_p*)-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylborane (**56**) or the solid compound **56** are dissolved in toluene together with quinuclidine (2.0 eq.) and transferred in a glovebox in a sealable J Young tube. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 24 h, during which time a white solid precipitated. The supernatant was decanted, the solid was washed

with toluene and all solvents were removed under reduced pressure. The salt **68** was collected as white solid (85%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 10.03 (s, 1H, NH), 7.30 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{PC}), 6.48 (m, 2H, H_{PC}), 6.23 – 6.17 (m, 3H, H_{PC}), 5.80 (s, 1H, H_{PC}), 4.23 – 3.38 (br q, 1H, BH), 3.37 – 3.29 (m, 1H, CH₂), 3.29 – 3.21 (m, 1H, CH₂), 3.02 – 2.84 (m, 4H, CH₂), 2.81 (t, *J* = 7.7 Hz, 12H, CH₂), 2.74 – 2.56 (m, 2H, CH₂), 1.90 (m, 2H, CH), 1.66 (m, 12H, CH₂); **¹³C-NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 146.6 (C), 140.9 (C), 139.3 (C), 138.4 (C), 137.1 (CH), 133.2 (CH), 132.8 (CH), 132.6 (CH), 132.3 (CH), 130.8 (CH), 128.9 (CH), 54.4 (CH₂), 47.1 (CH₂), 35.8 (3CH₂), 34.4 (CH₂), 24.4 (CH₂), 23.7 (CH₂), 20.2 (CH), C-F/C-B signals not observed; **¹⁹F-NMR** (376 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –130.3 (d, *J* = 23 Hz, 2F, *o*-F), –132.2 (d, *J* = 24 Hz, 2F, *o*-F), –164.4 (t, *J* = 21 Hz, 1F, *p*-F), –165.6 (t, *J* = 20 Hz, 1F, *p*-F), –166.7 (m, 2F, *m*-F), –167.8 (m, 2F, *m*-F); **¹¹B{¹H}-NMR** (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –20.4; **¹¹B-NMR** (128 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = –20.4 (d, *J* = 87 Hz).

6.2.6.22 Synthesis of [H-4,13-bis-(diphenylphosphino)-[2.2]paracyclophane]⁺ [HB(C₆F₅)₃][–] (**86**)



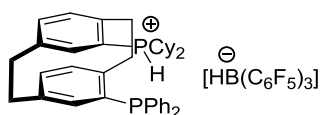
A solution of 4,13-bis-(diphenylphosphino)-[2.2]paracyclophane (**38**) (35 mg, 0.060 mmol, 1.0 equiv.) and 0.060 mmol (31 mg, 1.0 equiv.) B(C₆F₅)₃ (**1**) in toluene (2 ml) was transferred in a

glovebox in a sealable flask with Teflon tap and magnetic stir bar. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and stirred for 24 h. To the colorless reaction mixture pentane (5 ml) was added, resulting in the formation of a white precipitate. After decantation of the solvents, rinsing with pentane (5 ml) and drying in vacuum, the salt was collected as white solid (49 mg, 75%).

¹H-NMR (400 MHz, D₈-tol, 298 K): δ = 9.84 (t, *J*_{PH} = 251 Hz, 1H, PH), 7.45 – 7.33 (m, 4H, H_{Ar}), 7.30 – 7.20 (m, 4H, H_{Ar}), 7.19 – 7.09 (m, 6H, H_{Ar}), 7.08 – 6.96 (m, 6H, H_{Ar}), 6.44 – 6.36 (m, 2H, H_{PC}), 6.35 – 6.29 (m, 2H, H_{PC}), 6.20 – 6.11 (m, 2H, H_{PC}), 4.81 – 4.19 (br m, 1H, BH), 3.06 (dd, *J* = 14.1 Hz, 4.4 Hz, 2H, CH₂), 2.63 (dd, *J* = 13.5 Hz, 3.8 Hz, 2H, CH₂), 2.58 (dd, *J* = 13.2 Hz, 4.1 Hz, 2H, CH₂), 2.27 (dd, *J* = 12.9 Hz, 3.5 Hz, 2H, CH₂); **¹³C-NMR** (75 MHz, D₈-tol, 298 K): δ = 149.1 (dm, *J*_{CF} = 235 Hz, 6 x C, *o*-C₆F₅), 143.8 (m, 2 x C(CH₂)), 141.3 (m, 2 x C(CH₂)), 137.1 (dm, *J*_{CF} = 259 Hz, 6 x C, *m*-C₆F₅), 136.9 (m, 2 x CH), 136.2 (m, 2 x CH), 135.3 (m, 2 x CH), 135.0 (t, *J* = 8.2 Hz, 4 x CH), 135.5 (dm, *J*_{CF} = 252 Hz, 3 x C, *p*-C₆F₅), 133.0 (m, 2 x CH), 132.9 (t, *J* = 8.2 Hz, 4 x CH), 132.7 (m, 2 x CH), 130.0 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 x CH), 129.8 (t, *J* = 5.0 Hz, 4 x CH), 34.8 – 34.7 (m, 4 x CH₂) [C_{ipso}-PC) and C_{ipso}-Ph) were not observed]; **³¹P{¹H}-NMR** (162 MHz, D₈-tol, 298

K): $\delta = -2.01$; $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = -2.01$ (d, $J_{\text{PH}} = 253$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, D_8 -tol, 213 K): $\delta = -0.42$ (d, $J_{\text{PP}} = 86$ Hz), -4.80 (d, $J_{\text{PP}} = 86$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, D_8 -tol, 213 K): $\delta = -0.42$ (dd, $J_{\text{PH}} = 515$ Hz, $J_{\text{PP}} = 86$ Hz), -4.80 (d, $J_{\text{PP}} = 86$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = -132.2$ (m, o - C_6F_5), -163.8 (m, p - C_6F_5), -166.5 (m, m - C_6F_5); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = -24.5$; $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = -24.5$ (d, $J_{\text{BH}} = 92$ Hz).

6.2.6.23 Synthesis of [H-4-(diphenylphosphino)-13-dicyclohexylphosphino[2.2]paracyclophane] $^+$ [HB(C₆F₅)₃] $^-$ (87)



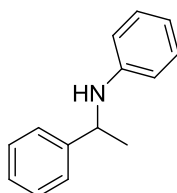
A solution of 4-diphenylphosphino-13-dicyclohexylphosphino-[2.2]paracyclophane (**55**) (50 mg, 0.085 mmol, 1.0 equiv.) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (43 mg, 0.085 mmol, 1.0 equiv.) in toluene (3 ml) was transferred in a glovebox to a sealable flask equipped with Teflon tap and magnetic stir bar. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and stirred for 24 h. To the colorless reaction mixture pentane (7 ml) was added, resulting in the formation of a white precipitate. After decantation of the solvents, rinsing with pentane (7 ml) and drying in vacuum, the salt was collected as white solid (80 mg, 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = 7.14$ (d, $J_{\text{HP}} = 472$ Hz, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H, H_{Ar}), 7.41 – 7.35 (m, 2H, H_{Ar}), 7.09 – 6.95 (m, 6H, H_{Ar}), 6.60 – 6.42 (m, 2H, H_{PC}), 6.40 – 6.32 (m, 2H, H_{PC}), 6.32 – 6.26 (m, 1H, H_{PC}), 6.08 – 6.00 (dd, $J = 9.6$ Hz, 1.8 Hz, 1H, H_{PC}), 4.84 – 3.98 (br m, 1H, BH), 3.16 – 2.98 (m, 1H, CH_2), 2.94 – 2.72 (m, 3H, CH_2), 2.67 – 2.58 (m, 1H, CH_2), 2.57 – 2.42 (m, 3H, CH_2), 2.40 – 2.28 (m, 1H, Cy), 1.98 – 0.64 (m, 20H, Cy), 0.37 – 0.21 (m, 1H, Cy); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = 149.2$ (dm, $J_{\text{CF}} = 236$ Hz, 6 x C, o - C_6F_5), 144.5 (d, $J = 5.9$ Hz, C), 142.1 (d, $J = 11.7$ Hz, C), 141.3 (dd, $J = 11.7$ Hz, C), 139.7 – 139.5 (m, 3 x C), 137.2 (dm, $J_{\text{CF}} = 250$ Hz, 6 x C, m - C_6F_5), 137.0 (d, $J = 8.1$ Hz, C), 136.7 (d, $J = 5.9$ Hz, C), 136.0 (dm, $J_{\text{CF}} = 251$ Hz, 3 x C, p - C_6F_5), 135.0 (d, $J = 2.2$ Hz, CH), 134.9 (d, $J = 6.6$ Hz, CH), 134.8 (CH), 134.6 (CH), 133.2 (CH), 133.0 (CH), 132.6 (d, $J = 8.8$ Hz, CH), 132.5 (CH), 130.4 (CH), 130.1 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.4 (CH), 128.3 (CH), 36.4 (d, $J = 4.4$ Hz, CH_2), 34.8 (CH_2), 34.6 (CH_2), 32.9 (CH), 32.1 (dd, $J = 43.3$ Hz, 3.6 Hz, CH_2), 30.1 (CH), 29.3 (dd, $J = 44.7$ Hz, 4.4 Hz, CH_2), 28.5 (d, $J = 3.7$ Hz, CH_2), 27.6 (d, $J = 3.7$ Hz, CH_2), 26.6 (d, $J = 13.2$ Hz, CH_2), 26.2 (d, $J = 5.1$ Hz, CH_2), 26.1 (d, $J = 5.9$ Hz, CH_2), 25.8 (d, $J = 2.9$ Hz, CH_2), 25.6 (d, $J = 14.7$ Hz, CH_2), 25.2 (CH_2), 25.0 (CH_2) [2 x CH_{Ar} not observed due to solvent signals]; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, D_8 -tol, 298 K):

$\delta = 14.3$ (d, $J_{PP} = 47$ Hz), -2.79 (d, $J_{PP} = 47$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = 14.3$ (dd, $J_{PH} = 473$ Hz, $J_{PP} = 47$ Hz), -2.79 (d, $J_{PP} = 47$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = -133.2$ (m, $o\text{-C}_6\text{F}_5$), -164.6 (m, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), -167.4 (m, $m\text{-C}_6\text{F}_5$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = -24.7$; $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, D_8 -tol, 298 K): $\delta = -24.7$ (d, $J_{BH} = 83$ Hz).

6.2.7 Asymmetric hydrogenation of (*E*)-*N*-(1-phenylethylidene)aniline (**69**)

In a glovebox, [(R_p)-[2.2]-paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylhydridoborate][H-(DABCO) $_2$] $^+$ (**67**) (7.8 mg, 0.01 mmol) and (*E*)-*N*-(1-phenylethylidene)aniline (**69**) (9.8 mg, 0.05 mmol) were dissolved in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M). The solution was transferred to a sealable J Young NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and heated for 48 h to 70 °C. Conversion of the reaction was controlled by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. No side reaction was observed (GC/MS and NMR) throughout the reaction. The enantiomeric excess was determined by chiral HPLC analysis (26% *ee*, Chiracel IC, 90:10 heptane:*i*-PrOH, 0.5 ml/min, t_r (enantiomer 1) = 11.4 min, t_r (enantiomer 2) = 12.8 min, T = 10 °C).



N-(1-phenylethyl)aniline (**69b**) (>95%): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 7.19 - 7.40$ (m, 5H, H_{Ar}), $7.04 - 7.14$ (m, 2H, H_{Ar}), 6.65 (m, 2H, H_{Ar}), 6.52 (m, 2H, H_{Ar}), 4.48 (q, $^3J_{H-H} = 6.7$ Hz, 1H, CH), 3.43 (br s, 1H, NH), 1.52 (d, $^3J_{H-H} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3). The NMR data agrees with the literature.^[36]

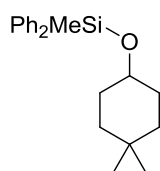
6.2.8 Catalytic domino hydrosilylation/hydrogenation of enones

6.2.8.1 Hydrogenation of trimethyl(1-phenylvinyl)oxy)silane (**88**)

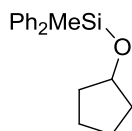
In a glovebox, a solution of the bisphosphine **38/54/55** (10 mol%), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (10 mol%) and Trimethyl(1-phenylvinyl)oxy)silane (**88**) (20 mg) in d_8 -toluene (0.5 ml) was transferred to a sealable NMR tube equipped with a Teflon tap. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and stood for the corresponding time. The NMR data of the product **89** agrees with the literature.^[16]

6.2.8.2 General procedure for the reduction of enones

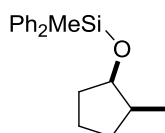
In a glovebox, $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (10-20 mol%), Ph_2MeSiH (**83**) (1.0 eq.) and the enone **90** (25 mg, 1.0 eq.) were dissolved in toluene (2 ml) followed by immediate addition of PhanePhos (**54**) (10-20 mol%) (in case of **90e** GemPhos **38** was used). The solution was transferred to a sealable flask equipped with a Teflon tap and magnetic stir bar. The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and stirred for 24-48 h at 50 °C. The reaction mixture was directly subjected to column chromatography (cHex/EtOAc 99:1) yielding the corresponding silylether **91** as colorless oil.



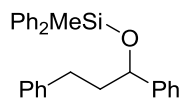
4,4-Dimethylcyclohexyloxy(methyl)diphenylsilane (91a): 24 h, 48 mg, yield 74%, $R_f = 0.15$. ^1H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 7.66 - 7.58$ (m, 4H, H_{Ar}), 7.43 – 7.32 (m, 6H, H_{Ar}), 3.73 (sept, $J = 4.7$ Hz, 1H, CH), 1.73 – 1.50 (m, 4H, CH_2), 1.48 – 1.36 (m, 2H, CH_2), 1.19 – 1.05 (m, 2H, CH_2), 0.93 (s, 3H, CH_3), 0.87 (s, 3H, CH_3), 0.67 (s, 3H, CH_3); $^{13}C-NMR$ (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 137.2$ (2 x C), 134.5 (4 x CH), 129.8 (2 x CH), 127.9 (4 x CH), 71.9 (CH), 36.9, 31.6, 30.8, 29.7, 26.2, –2.1.



Cyclopentyloxy(methyl)diphenylsilane (91b): 24 h, 50 mg, yield 58% (10% silane impurity), $R_f = 0.20$. ^1H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 7.63 - 7.56$ (m, 4H, H_{Ar}), 7.42 – 7.32 (m, 6H, H_{Ar}), 4.40 – 4.30 (m, 1H, CH), 1.86 – 1.46 (m, 8H, CH_2), 0.64 (s, 3H, CH_3); $^{13}C-NMR$ (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 137.1$ (2 x C), 134.5 (4 x CH), 129.7 (2 x CH), 127.9 (4 x CH), 75.3 (CH), 35.7, 23.3, –2.2. The NMR data agrees with the literature.^[123]

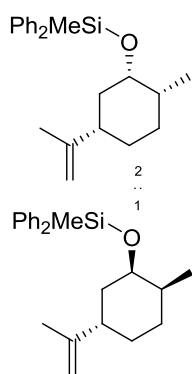


cis-2-Methylcyclopentyloxy(methyl)diphenylsilane (91d): 24 h, 69 mg, yield 90%, $R_f = 0.10$. ^1H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 7.66 - 7.56$ (m, 4H, H_{Ar}), 7.45 – 7.32 (m, 6H, H_{Ar}), 4.16 (q, $J = 4.6$ Hz, 1H, CH), 1.88 – 1.61 (m, 5H), 1.59 – 1.38 (m, 2H), 1.00 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 0.66 (s, 3H, CH_3); $^{13}C-NMR$ (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta = 137.3$ (2 x C), 134.5 (4 x CH), 129.7 (2xCH_{ph}), 127.8 (4 x CH), 40.0, 34.8, 31.0, 21.9, 14.6, –2.3 [CH(O) was not observed]. The NMR data agrees with the literature.^[123]



1,3-Diphenylpropoxy(methyl)diphenylsilane (91c): 48 h, 38 mg, yield 78%, $R_f = 0.1$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.51 - 6.92$ (m, 20H, H_{Ar}), 4.68 (dd, $J = 6.7$ Hz, 5.6 Hz, 1H, CH), 2.68 – 2.39 (m, 2H, CH_2), 2.15 – 1.83 (m, 2H, CH_2), 0.36 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 144.6, 142.2, 134.7, 134.5, 129.9, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.9, 127.3, 126.4, 125.8, 75.3, 42.0, 31.8, -2.3$.

(1S,2R,5S)-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohexyloxy(methyl)diphenylsilane and (1R,2S,5S)-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohexyloxy(methyl)diphenylsilane (91e): 48 h, 100 °C, 29 mg, yield 50 %, $R_f = 0.6$; d:r = 2:1;



Diastereomer 1: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.66 - 7.55$ (m, 4H, H_{Ar}), 7.44 – 7.32 (m, 6H, H_{Ar}), 5.09 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 3.94 (m, 1H), 2.75 – 2.62 (m, 1H), 1.83 – 1.68 (m, 2H), 1.57 (s, 3H, CH_3), 1.33 – 1.11 (m, 5H), 0.91 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3), 0.66 (s, 3H, CH_3).

Diastereomer 2: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta = 7.68 - 7.54$ (m, 4H, H_{Ar}), 7.45 – 7.30 (m, 6H, H_{Ar}), 4.62 (br s, 2H), 3.95 (br s, 1H), 2.49 – 2.36 (m, 1H), 1.80 – 1.66 (m, 2H), 1.62 (s, 3H, CH_3), 1.31 – 1.13 (m, 5H), 0.89 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, CH_3), 0.65 (s, 3H, CH_3). Assignment of diastereomers based on spectra for unprotected alcohols.^[124]

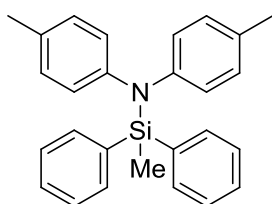
6.2.9 Catalytic dehydrogenative SiN-coupling of amines and hydrosilanes

All commercially available silanes and amines were used as received (Sigma Aldrich, ABCR) without further purification unless noted otherwise. Liquid substrates were stored over molecular sieves in the glovebox. Experiments with reactions at NMR scale will be repeated at 1 mmol scale and reported in due course.

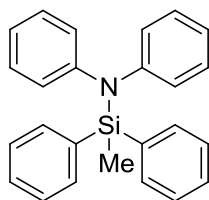
General procedure for the catalytic dehydro coupling (GP1)

In a glove box, a vial was charged with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (10.2 mg, 0.02 mmol, 1 mol%) and the corresponding amine (2 mmol, 1 eq.) or diamine (1 mmol, 0.5 eq.) and dissolved in CH_2Cl_2 (5 ml). The hydrosilane (2 mmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (5 ml) and added dropwise to

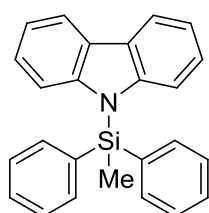
the solution. The vial was capped with a rubber septum and stirred for the given time and at the given temperature. Reaction was monitored by $^1\text{H-NMR}$ and stopped after 99% conversion by addition of pentane/ Et_2O 9:1 containing 4% NEt_3 (10 ml). The mixture was filtered over a pad of Celite layered with a small amount of silica gel and eluted with pentane/ Et_2O 9:1 containing 4% NEt_3 (10 ml). All volatiles were removed under reduced pressure and the compounds were obtained in analytical purity.



Methyl-diphenyl-*N,N*-di-*p*-tolylsilanamine (93a) (GP1, 30 min, room temperature, 85% isolated yield, white powder): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 7.81 - 7.74$ (m, 4H, H_{Ph}), $7.21 - 7.14$ (m, 6H, H_{Ph}), 7.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, H_{tol}), 6.84 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, H_{tol}), 2.03 (s, 6H, ArCH_3), 0.50 (s, 3H, SiCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 146.3$ (C), 136.8 (C), 135.4 (CH), 131.8 (C), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 128.3 (CH), 125.3 (CH), 20.7 (CH_3), 0.8 (CH_3); **MS** (EI, 70 mV) m/z : 393 (100) $[\text{M}]^+$, 198 (15), 197 (80), 196 (17), 181 (19); **HRMS** ($\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NSi}$): calc m/z 393.1913, found 393.1910.

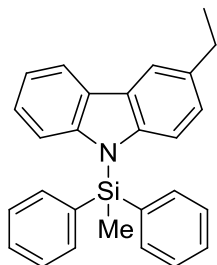


Methyl-diphenyl-*N,N*-diphenylsilanamine (93b) (GP1, 30 min, room temperature, 91% isolated yield, white powder): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 7.75 - 7.67$ (m, 4H, H_{Ph}), $7.20 - 7.11$ (m, 6H, H_{Ph}), $7.06 - 6.94$ (m, 8H, H_{Ph}), $6.84 - 6.75$ (m, 2H, H_{Ph}), 0.46 (s, 3H, SiCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 148.4$ (C), 136.4 (C), 135.3 (CH), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 125.3 (CH), 122.8 (CH), 0.7 (CH_3); **MS** (EI, 70 mV) m/z : 366 (27), 365 (84) $[\text{M}]^+$, 198 (21), 197 (100); **HRMS** ($\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NSi}$): calc m/z 365.1600, found 365.1601.

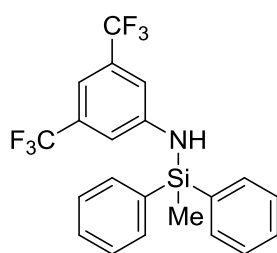


***N*-Carbazol-diphenylsilanamine (93c)** (GP1, 60 min, room temperature, 97% isolated yield, white powder): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 8.06 - 7.97$ (m, 2H), $7.49 - 7.39$ (m, 4H), $7.20 - 7.00$ (m, 12H), 0.89 (s, 3H, SiCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 145.1$ (C), 135.4 (CH), 134.8 (C), 130.7 (CH), 128.7 (CH), 127.2 (C), 125.8 (CH), 120.5 (CH), 120.4 (CH), 114.6 (CH), 1.4 (CH_3); **MS** (EI, 70

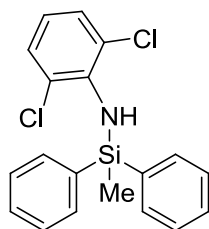
mV) m/z : 363 (100) $[M]^+$, 317 (36), 197 (89), 195 (21), 167 (28);
HRMS ($C_{25}H_{21}NSi$): calc m/z 363.1443, found 363.1442.



4-Ethylcarbazol-N-diphenylsilanamine (93d) (GP1, 60 min, room temperature, 83% isolated yield, white powder): **1H -NMR** (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 8.08 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.51 – 7.45 (m, 4H), 7.22 – 7.03 (m, 10H), 6.94 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 2.66 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.21 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.91 (s, 3H, $SiCH_3$); **^{13}C -NMR** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 145.5 (C), 143.6 (C), 136.2 (C), 135.4 (CH), 134.9 (C), 134.9 (C), 130.7 (CH), 128.7 (CH), 127.4 (C), 127.3 (C), 126.1 (CH), 125.6 (CH), 120.4 (CH), 120.3 (CH), 119.2 (CH), 114.6 (CH), 114.5 (CH), 29.2 (CH_2), 16.7 (CH_3), 1.3 (CH_3); **MS** (EI, 70 mV) m/z : 391 (100) $[M]^+$, 197 (80), 195 (37), 180 (47); **HRMS** ($C_{27}H_{25}NSi$): calc m/z 391.1756, found 391.1755.



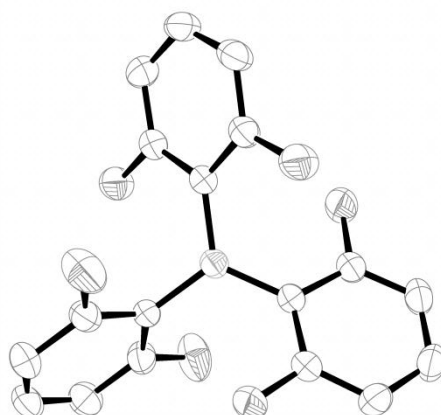
Methyl-diphenyl-N-(3,5-difluorophenyl)silanamine (93f) (GP1, 24 h, room temperature, 97% isolated yield, white powder): **1H -NMR** (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 7.49 – 7.43 (m, 4H, H_{Ph}), 7.19 – 7.12 (m, 7H, H_{Ph}), 6.69 (s, 2H, H_{Ph}), 3.47 (s, 1H, NH), 0.53 (s, 3H, $SiCH_3$); **^{13}C -NMR** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 148.5 (C), 134.8 (CH), 132.4 (q, J = 33 Hz, CF_3), 137.4 (CH), 128.6 (CH), 125.9 (C), 122.3 (C), 116.7 (CH), 111.4 (CH), -3.3 (CH_3); **MS** (EI, 70 mV) m/z : 426 (22), 425 (96) $[M]^+$, 411 (29), 410 (100), 197 (48); **HRMS** ($C_{21}H_{17}NSiF_6$): calc m/z 425.1034, found 425.1036.



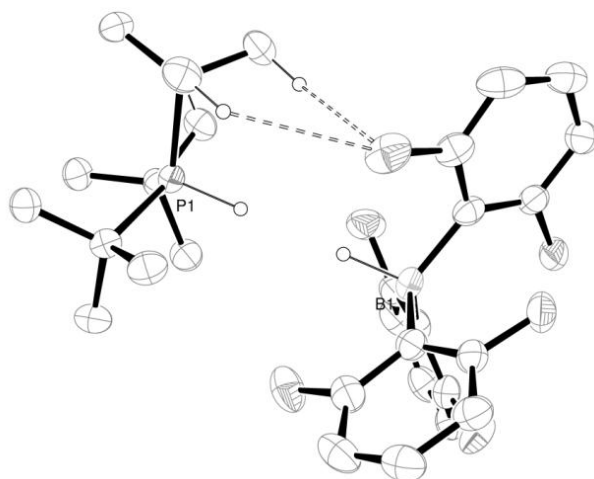
Methyl-diphenyl-N-(2,6-dichlorophenyl)silanamine (93g) (GP1, 36 h, room temperature, 88% isolated yield, white powder): **1H -NMR** (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 7.68 – 7.61 (m, 4H, H_{Ph}), 7.20 – 7.13 (m, 7H, H_{Ph}), 6.86 (d, J = 8 Hz, 2H, H_{Ph}), 6.15 (t, J = 8 Hz, 1H, H_{Ph}), 4.68 (s, 1H, NH), 0.82 (s, 3H, $SiCH_3$); **^{13}C -NMR** (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 142.0 (C), 137.9 (C), 134.6 (CH), 129.9 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 124.6 (C), 120.1 (CH), -0.4 (CH_3).

6.3 Crystallographic data

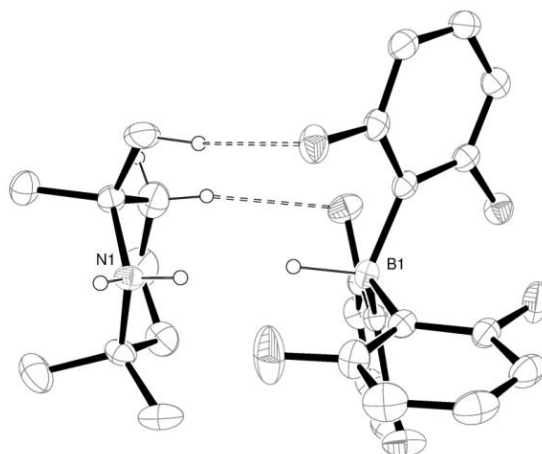
B(2,6-F₂C₆H₃) (44)



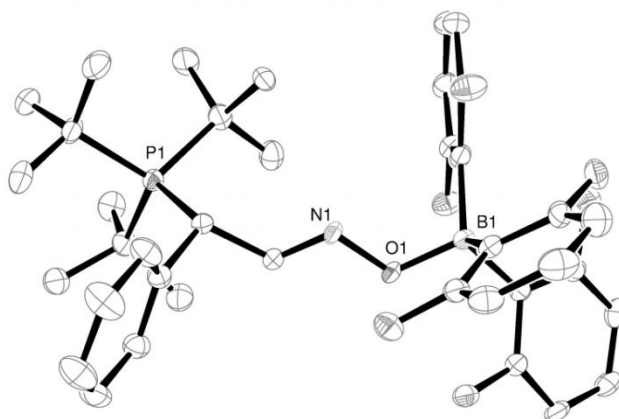
Identification code	LG-367
Empirical formula	C ₁₈ H ₉ BF ₆
Formula weight	350.09
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	10.318(2)
b/Å	10.005(2)
c/Å	15.407(3)
α/°	90
β/°	107.64(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	1515.6(6)
Z	4
ρ _{calc} /mm ³	1.5340
m/mm ⁻¹	0.139
F(000)	704.6
Crystal size/mm ³	0.4 × 0.4 × 0.2
2θ range for data collection	5.54 to 58.56°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	14309
Independent reflections	2038[R(int) = 0.0276]
Data/restraints/parameters	2038/0/114
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0337
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0422, wR ₂ = 0.0983
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.31/-0.20

[tBu₃PH][HB(2,6-F₂C₆H₃)]

Identification code	SQ-31
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₈ BF ₆ P
Formula weight	554.42
Temperature/K	223
Crystal system	trigonal
Space group	P-3
a/Å	12.3590(17)
b/Å	12.3590(17)
c/Å	11.370(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	120
Volume/Å ³	1504.0(4)
Z	2
ρ _{calc} /mg/mm ³	1.2241
m/mm ⁻¹	0.146
F(000)	584.6
Crystal size/mm ³	0.35 × 0.35 × 0.15
2θ range for data collection	7.62 to 52.74°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 16, -14 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	11983
Independent reflections	2045[R(int) = 0.0597]
Data/restraints/parameters	2045/0/121
Goodness-of-fit on F ²	1.128
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0632
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0921, wR ₂ = 0.1934
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.47/-0.42

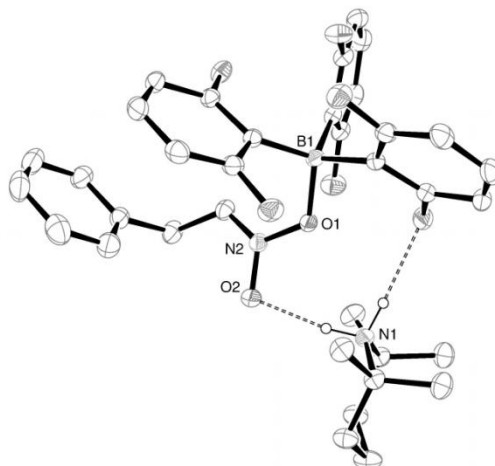
[TMPH][HB(2,6-F₂C₆H₃)]

Identification code	LG-367-2
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₀ BNF ₆
Formula weight	493.36
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	10.597(2)
b/Å	16.029(3)
c/Å	15.206(3)
α/°	90
β/°	107.06(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	2469.1(9)
Z	4
ρ _{calc} /mm ³	1.3271
m/mm ⁻¹	0.108
F(000)	1032.7
Crystal size/mm ³	0.6 × 0.4 × 0.2
2θ range for data collection	3.78 to 58.58°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	47199
Independent reflections	6680[R(int) = 0.0609]
Data/restraints/parameters	6680/0/331
Goodness-of-fit on F ²	0.890
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0419
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0906, wR ₂ = 0.1169
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.50/-0.38

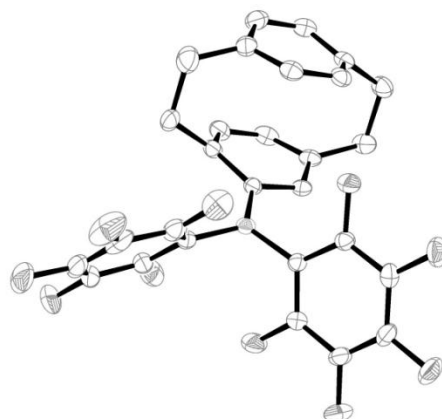
Reaction of $t\text{Bu}_3\text{P}$ and $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ with $\text{trans-}\beta\text{-nitrostyrene}$ (46)


Identification code	LG-339
Empirical formula	$\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{BNOF}_6\text{PCl}_6$
Formula weight	940.36
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
$a/\text{\AA}$	12.238(2)
$b/\text{\AA}$	18.772(4)
$c/\text{\AA}$	19.506(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91.12(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	4480.3(15)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	1.3940
m/mm^{-1}	0.478
F(000)	1948.9
Crystal size/ mm^3	$0.4 \times 0.3 \times 0.1$
2θ range for data collection	3.02 to 52.74°
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-25 \leq k \leq 23$, $-26 \leq l \leq 26$
Reflections collected	85726
Independent reflections	9134[R(int) = 0.2085]
Data/restraints/parameters	9134/0/522
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0861$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1609$, $wR_2 = 0.2528$
Largest diff. peak/hole / e \AA^{-3}	0.88/−0.89

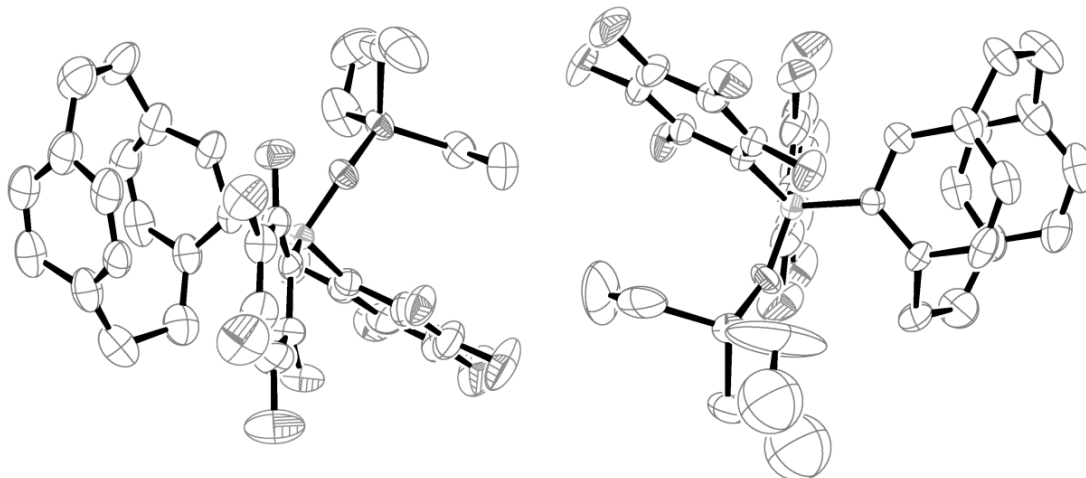
Reaction of TMP, B(2,6-F₂C₆H₃) and H₂ with trans- β -nitrostyrene (48)



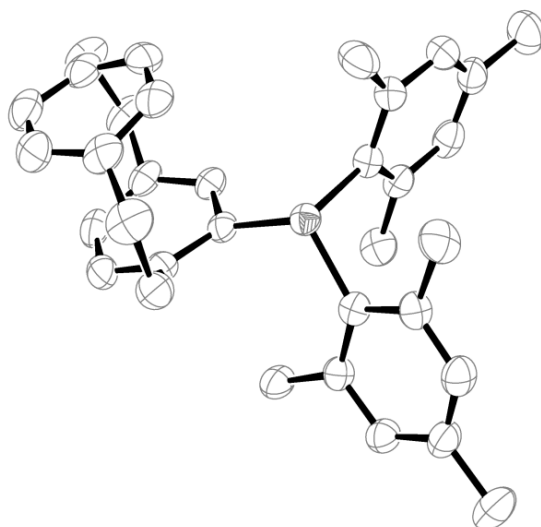
Identification code	LG-368
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₇ BF ₆ N ₂ O ₂
Formula weight	642.51
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	9.6189(19)
b/Å	13.969(3)
c/Å	23.586(5)
α /°	90
β /°	91.59(3)
γ /°	90
Volume/Å ³	3167.9(11)
Z	4
ρ_{calc} /mm ³	1.3470
m/mm ⁻¹	0.107
F(000)	1344.9
Crystal size/mm ³	0.4 × 0.4 × 0.3
2 θ range for data collection	3.38 to 58.62°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	60362
Independent reflections	8569[R(int) = 0.0443]
Data/restraints/parameters	8569/0/426
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0350
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0525, wR ₂ = 0.0971
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.25/-0.24

(*R_P*)-[2.2]-Paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylborane (56)

Identification code	lg003_0m
Empirical formula	C ₂₈ H ₁₅ BF ₁₀
Formula weight	552.21
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a/Å	9.5435(4)
b/Å	13.0366(6)
c/Å	10.1735(5)
α/°	90.00
β/°	111.822(2)
γ/°	90.00
Volume/Å ³	1175.03(9)
Z	2
ρ _{calc} /mg/mm ³	1.561
m/mm ⁻¹	0.145
F(000)	556.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.22 × 0.13
2θ range for data collection	4.32 to 55.06°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	19913
Independent reflections	5378[R(int) = 0.0279]
Data/restraints/parameters	5378/1/353
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indexes [I >= 2σ(I)]	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0787
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0523, wR ₂ = 0.0859
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.14/-0.16

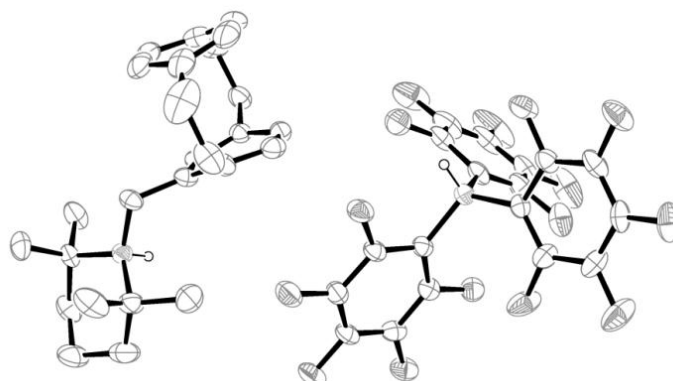
(*R_P*)-[2.2]-Paracyclophan-4-yl-dipentafluorophenylborane-triethylphosphinoxide

Identification code	lg004_0m
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₀ BOF ₁₀ P
Formula weight	686.40
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a/Å	10.3771(5)
b/Å	14.5454(7)
c/Å	20.9199(12)
α/°	90
β/°	103.352(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	3072.3(3)
Z	4
ρ _{calc} /mm ³	1.4838
m/mm ⁻¹	0.179
F(000)	1409.5
Crystal size/mm ³	0.255 × 0.22 × 0.2
2θ range for data collection	2 to 55.06°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -27 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	28160
Independent reflections	12312[R(int) = 0.0337]
Data/restraints/parameters	12312/0/836
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0664
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1002, wR ₂ = 0.1960
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.28/-0.51

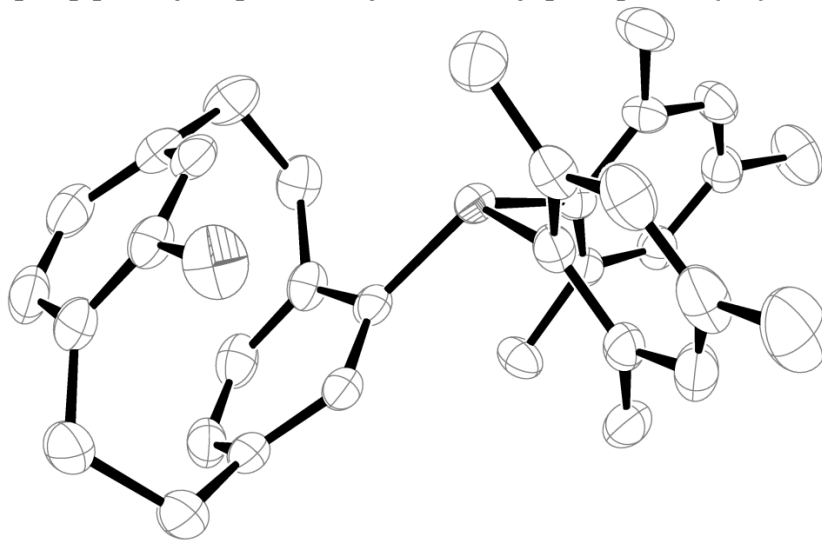
***rac*-[2.2]-Paracyclophan-4-yl-dimesitylphosphine (70)**

Identification code	FRO5858
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₇ P
Formula weight	476.61
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	8.2978(2)
b/Å	18.3138(4)
c/Å	18.0280(5)
α/°	90
β/°	97.305(1)
γ/°	90
Volume/Å ³	2717.38(12)
Z	4
ρ _{calc} /mg/mm ³	1.165
m/mm ⁻¹	0.121
F(000)	1024
Crystal size/mm ³	0.30 × 0.13 × 0.10
2θ range for data collection	4.08 to 25.00°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -21 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	17904
Independent reflections	4693[R(int) = 0.067]
Data/restraints/parameters	4693/0/322
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0681, wR ₂ = 0.1479
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0888, wR ₂ = 0.1638
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.51/-0.24

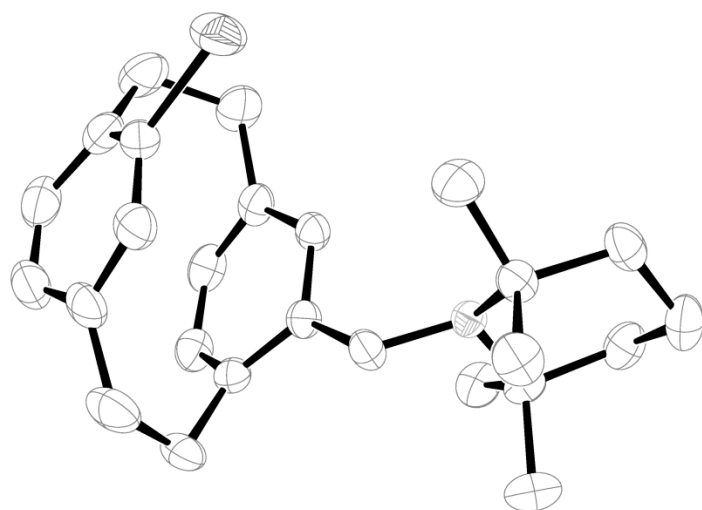
[rac-4-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium-1-yl)methyl-[2.2]-paracyclophane]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻ (77)



Identification code	LG-287
Empirical formula	C ₄₄ H ₃₇ BNF ₁₅
Formula weight	875.56
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	14.242(3)
b/Å	19.137(4)
c/Å	14.242(3)
α/°	90.00
β/°	93.99(3)
γ/°	90.00
Volume/Å ³	3872.1(13)
Z	4
ρ _{calc} /mg/mm ³	1.502
m/mm ⁻¹	0.137
F(000)	1792.0
Crystal size/mm ³	0.35 × 0.21 × 0.22
2θ range for data collection	3.58 to 58.58°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -26 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	74476
Independent reflections	10497 [R(int) = 0.2188]
Data/restraints/parameters	10497/0/554
Goodness-of-fit on F ²	0.856
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0811, wR ₂ = 0.2058
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.2408, wR ₂ = 0.2835
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.85/-0.41

***rac*-4-Bromo-[2.2]-paracyclophan-12-yl-dimesitylphosphine (81)**

Identification code	FRO5855
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₆ BrP
Formula weight	555.51
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	8.2695(2)
b/Å	18.4832(9)
c/Å	18.0339(9)
α/°	90
β/°	96.173(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	2740.4(2)
Z	4
ρ _{calc} /mm ³	1.346
m/mm ⁻¹	1.580
F(000)	1160
Crystal size/mm ³	0.37 × 0.20 × 0.15
2θ range for data collection	4.13 to 27.87°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 24, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	19706
Independent reflections	6367[R(int) = 0.062]
Data/restraints/parameters	6367/0/331
Goodness-of-fit on F ²	1.070
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0611, wR ₂ = 0.1360
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0934, wR ₂ = 0.1590
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.49/-0.65

***rac*-4-Bromo-12-(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)methyl-[2.2]-paracyclophane 80**

Identification code	FRO6060
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₄ BrN
Formula weight	440.45
Temperature/K	223
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	26.5997(4)
b/Å	10.9436(2)
c/Å	16.4324(3)
α/°	90
β/°	111.914(1)
γ/°	90
Volume/Å ³	4437.79(13)
Z	8
ρ _{calc} /mm ³	1.318
m/mm ⁻¹	1.864
F(000)	1856
Crystal size/mm ³	0.40 × 0.23 × 0.17
2θ range for data collection	4.09 to 27.91°
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -13 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	14073
Independent reflections	5188[R(int) = 0.047]
Data/restraints/parameters	5188/0/257
Goodness-of-fit on F ²	1.081
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0632, wR ₂ = 0.1606
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0813, wR ₂ = 0.1787
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.28/-0.79

7 Abkürzungsverzeichnis

aq.	Aqua (wässrig)
Äquiv. /eq.	Äquivalent(e)
Ar / Ar ^F	Aryl, Aromat(isch) / flurierter Aromat
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
COSMO	<i>conductor-like screening model</i>
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
cHex	Cyclohexan
Cy	Cyclohexyl
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCE	1,2-Dichlorethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß
<i>et al.</i>	und Andere
Et	Ethyl
EtOAc	Essigsäureethylester
FLP/FLPs	Frustriertes Lewis-Paar / Frustrierte Lewis-Paare
GC	Gaschromatographie
HMQC	Heteronukleare Korrelationspektroskopie
HNP	Halbneutralisationspotential
HOESY	<i>Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
LB	Lewis-Base
LS	Lewis-Säure

LUMO	Niedrigstes besetztes Molekülorbital
M	Molar
Me	Methyl
Mes	Mesitylen (2,4,6-Trimethylphenyl)
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektroskopie
Napht	Naphthyl
NBS	N-Bromsuccinimid
NHC	N-Heterocyclisches Carben
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hexan
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
PC	Paracyclophan
Ph	Phenyl
pK _s	Neg. dekadischer Log. der Säurekonstante
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
quint	Quintett
RT	Raumtemperatur
<i>t</i> , <i>tert</i>	Tertiär, Triplett
TFA	Trifluoressigsäure
TFMA	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Tol	Tolyl
Tos	Tosyl
usw.	und so weiter
ÜZ	Übergangszustand
V	Volt
VT	<i>variable temperature</i>
vs	<i>versus</i> = gegenüber gestellt

8 Literatur

- [1] a) G. J. Kubas, *Metal dihydrogen and sigma-bond complexes : [structure, theory, and reactivity] [...]* XA-NL, Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, NY [u.a., **2001**]; b) D. M. Heinekey, A. Lledos, J. M. Lluch, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 175-182; c) G. S. McGrady, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 383-392; d) P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 121, 155-284.
- [2] a) P. E. M. Siegbahn, in *Adv. Inorg. Chem.*, Vol. 56 (Ed.: R. v. Eldik), Academic Press, **2004**, pp. 101-125; b) P. M. Vignais, B. Billoud, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4206-4272; c) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152-4205.
- [3] H. Wittcoff, B. G. Reuben, H. Wittcoff, *Industrial organic chemicals*, Wiley, New York, **1996**.
- [4] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463-3504.
- [5] a) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479-3511; b) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 285-319.
- [6] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007-1043.
- [7] a) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439-441; b) G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12232-12233; c) Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12268-12269; d) Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 0, 6042-6044; e) Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16272-16282.
- [8] P. P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171-177.
- [9] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Chemical Catalog Comp., New York, **1923**.
- [10] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124-1126.
- [11] *Duden, Deutsches Universalwörterbuch*, Dudenverl., Mannheim, **2011**.
- [12] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50-81.
- [13] a) G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2005**, 45, 478-480; b) G. C. Welch, T. Holtrichter-Roessmann, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1904-1906.
- [14] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880-1881.
- [15] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6090-6092; b) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3476-3477.
- [16] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966-5968.
- [17] a) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 131, 52-53; b) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, 29, 3647-3654.
- [18] A. Karkamkar, K. Parab, D. M. Camaioni, D. Neiner, H. Cho, T. K. Nielsen, T. Autrey, *Dalt. Trans.* **2013**, 42, 615-619.
- [19] a) R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 4285-4294; b) S. Kronig, E. Theuergarten, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7344-7359.
- [20] R. Roesler, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 218-222.
- [21] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14117-14119; b) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Atsumi, C. Wang, M. Leskelä, P. Pyykkö, T. Repo, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2654-2660; c) F. Schulz, V. Sumerin, S. Heikkinen, B. Pedersen, C. Wang, M. Atsumi, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, W. Petry, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**; d) V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo, *Adv. Synth. Cat.* **2011**, 353, 2093-2110.
- [22] a) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074; b) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7654-7657.
- [23] a) T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**; b) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2435-2438; c) A. Hamza, A. Stirling, T. András Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 2416-2425; d) I. Bako, A. Stirling, S. Balint, I. Papai, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 9023-9025.
- [24] a) R. Ponec, P. Beran, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**; b) D. M. Camaioni, B. Ginovska-Pangovska, G. K. Schenter, S. M. Kathmann, T. Autrey, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116, 7228-7237.

- [25] T. A. s. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701-10710.
- [26] a) J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968-4971; b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535-1539; c) M. Ullrich, K. S. H. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 2335-2337; d) M. A. Dureen, G. C. Welch, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9910-9917; e) E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918-9919; f) R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170-176; g) C. Kreitner, L. J. E. Stanlake, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2011**; h) I. Peuser, R. C. Neu, X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9640-9650; i) M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213-219.
- [27] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.
- [28] a) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701-1703; b) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130-2131.
- [29] T. A. s. Rokob, A. Hamza, A. s. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029-2036.
- [30] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4884-4886.
- [31] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740-5746; b) 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, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338-12348; c) J. Paradies, *Synlett*.
- [32] G. Erős, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709-6713.
- [33] G. Erős, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574-585.
- [34] B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. A. Nicasio, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12533-12536.
- [35] a) J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638-5649; b) B.-H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, B. Schirmer, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7321-7324.
- [36] D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665-9668.
- [37] G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 9026-9028.
- [38] R. Mahrwald, *Enantioselective organocatalyzed reactions*, Springer, Dordrecht; New York, **2011**.
- [39] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106-112.
- [40] M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406-9414.
- [41] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *0*, 1267-1268.
- [42] T. Allman, R. G. Goel, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 716-722.
- [43] D. Wang, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1321-1331.
- [44] Z. Rappoport, C. Chemical Rubber, *CRC handbook of tables for organic compound identification*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **1967**.
- [45] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Oxford, **2013**.
- [46] a) W. A. Henderson, C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5791-5794; b) C. A. Streuli, *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 985-987; c) C. A. Streuli, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 1652-1654.
- [47] a) I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028; b) T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1873-1881; c) I. Kaljurand, T. Rodima, I. Leito, I. A. Koppel, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6202-6208; d) I. Leito, I. Kaljurand, I. A. Koppel, L. M. Yagupolskii, V. M. Vlasov, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7868-7874; e) I. Leito, T. Rodima, I. A. Koppel, R. Schwesinger, V. M. Vlasov, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8479-8483.
- [48] a) E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummal, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 162-170; b) A. Kütt, T. Rodima, J. Saame, E. Raamat, V. Mäemets, I. Kaljurand, I. A. Koppel, R. Y. Garlyauskayte, Y. L. Yagupolskii, L. M. Yagupolskii, E. Bernhardt, H. Willner, I. Leito, *J. Org. Chem.* **2010**, *76*, 391-395.
- [49] a) K. Haav, J. Saame, A. Kütt, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2167-2172; b) E.-I. Rööm, A. Kütt, I. Kaljurand, I. Koppel, I. Leito, I. A. Koppel, M. Mishima, K. Goto, Y. Miyahara, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7631-7643.
- [50] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.

- [51] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [52] a) A. L. Fernandez, C. Reyes, A. Prock, W. P. Giering, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2000**, 0, 1033-1041; b) D. Woska, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **2000**, 19, 4629-4638; c) M. M. Rahman, H. Y. Liu, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1987**, 6, 650-658.
- [53] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 0, 51-54.
- [54] a) J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1964**, 8, 1-18; b) J. F. Nixon, A. Pidcock, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. Volume 2* (Ed.: E. F. Mooney), Academic Press, **1969**, pp. 345-422.
- [55] a) R. P. Pinnell, C. A. Megerle, S. L. Manatt, P. A. Kroon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 977-978; b) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275-311.
- [56] U. Beckmann, D. Süslüyan, P. C. Kunz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2011**, 186, 2061-2070.
- [57] B. Kempf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 917-927.
- [58] a) J. Ammer, M. Baidya, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, 1029-1035; b) T. Kanzian, T. A. Nigst, A. Maier, S. Pichl, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 6379-6385; c) F. Brotzel, B. Kempf, T. Singer, H. Zipse, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 336-345.
- [59] a) N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1537-1549; b) H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500-9512; c) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4446-4454.
- [60] a) S. Ikuta, P. Kebarle, G. M. Bancroft, T. Chan, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5899-5902; b) P. Aisen, *Bioinorganic chemistry*, Springer-Verlag, Berlin; New York, **1988**.
- [61] a) H. B. Stegmann, H. M. Kühne, G. Wax, K. Scheffler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1982**, 13, 331-336; b) J. A. S. Howell, N. Fey, J. D. Lovatt, P. C. Yates, P. McArdle, D. Cunningham, E. Sadeh, H. E. Gottlieb, Z. Goldschmidt, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3015-3028; c) C. Corcoran, J. Fawcett, S. Friedrichs, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, G. C. Saunders, A. M. Stuart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 161-172.
- [62] a) M. Hudlicky, A. E. Pavlath, *Chemistry of organic fluorine compounds II : a critical review*, American Chemical Society, Washington, DC, **1995**; b) J. F. Liebman, A. Greenberg, W. R. Dolbier, *Fluorine-containing molecules : structure, reactivity, synthesis, and applications*, VCH, New York, N.Y., **1988**.
- [63] a) G. A. Olah, Y. Halpern, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2354-2356; b) G. Sauvet, J. P. Vairon, P. Sigwalt, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1975**, 52, 173-187; c) G. A. Olah, G. A. Olah, *Superacid chemistry*, Wiley, Hoboken, N.J., **2009**.
- [64] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced organic chemistry. Part A, Structure and mechanisms*, Springer, New York, **2007**.
- [65] H. Mayr, *Vol. Database of Nucleophilicities and Electrophilicities*, <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/mayr/DBintro.html>, **2013**.
- [66] F. C. Falk, R. Fröhlich, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11095-11097.
- [67] Y. Segawa, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11963-11965.
- [68] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1992**, 618, 74-76.
- [69] F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 157-162.
- [70] a) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 225-255; b) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1975**, 106, 1235-1257; c) M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorganic Chemistry Communications* **2000**, 3, 530-533.
- [71] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 801-808.
- [72] a) S. C. Binding, H. Zaher, F. Mark Chadwick, D. O'Hare, *Dalt. Trans.* **2012**; b) A. E. Ashley, T. J. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Krämer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14727-14740; c) G. J. P. Britovsek, J. Ugoletti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, 24, 1685-1691; d) L. Luo, T. Marks, *Topics in Catalysis* **1999**, 7, 97-106.
- [73] R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1963-1980.
- [74] T. Soos, *Pure and Applied Chemistry* **2011**, 83, 667-675.
- [75] J. Paradies, *Synthesis* **2011**, 2011, 3749-3766.
- [76] F. C. Falk, Cuvillier (Göttingen), **2012**.
- [77] S. E. Gibson, J. D. Knight, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1256-1269.

- [78] a) K. Rossen, P. J. Pye, A. Maliakal, R. P. Volante, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6462-6463; b) P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207-6208.
- [79] a) J. F. Schneider, R. Fröhlich, J. Paradies, *Israel Journal of Chemistry* **2012**, *52*, 76-91; b) J. F. Schneider, M. B. Lauber, V. Muhr, D. Kratzer, J. Paradies, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4323-4327; c) J. Schneider, Cuvillier (Göttingen), **2010**.
- [80] A. Cipiciani, F. Fringuelli, V. Mancini, O. Piermatti, F. Pizzo, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3744-3747.
- [81] a) M. F. Saraiva, M. R. C. Couri, M. Le Hyaric, M. V. de Almeida, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3563-3572; b) D. H.R. Barton, B. Lacher, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4321-4328; c) D. H. R. Barton, B. Lacher, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5939-5942.
- [82] *Comprehensive organic synthesis Vol. 7. Oxidation*, Pergamon Press, Oxford [u.a.], **1991**.
- [83] a) N. Rodriguez, L. J. Goossen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**; b) Goo, C. Linder, N. Rodriguez, P. P. Lange, A. Fromm, *Chem. Commun.* **2009**, 7173-7175; c) L. J. Goossen, F. Manjolinho, B. A. Khan, N. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2620-2623.
- [84] a) R. Parmar, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, G. J. Rowlands, *Synthesis* **2010**, *2010*, 4177-4187; b) G. J. Rowlands, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1527-1534; c) P. B. Hitchcock, G. J. Rowlands, R. Parmar, *Chem. Commun.* **2005**, 4219-4221; d) H. J. Reich, K. E. Yelm, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5672-5679.
- [85] A. J. Roche, B. Canturk, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 515-519.
- [86] F. Jäkle, *Dalt. Trans.* **2007**, *0*, 2851-2858.
- [87] R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 4995-5005.
- [88] Y. Gu, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 373-379.
- [89] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1-8.
- [90] Y. Qin, G. Cheng, A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12672-12673.
- [91] M. Schlosser, *Organometallics in synthesis : third manual*, Wiley-Blackwell, Oxford, **2013**.
- [92] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492-5503.
- [93] a) A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436; b) J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 695-698.
- [94] J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7019-7029.
- [95] S. A. Cummings, M. Iimura, C. J. Harlan, R. J. Kwaan, I. V. Trieu, J. R. Norton, B. M. Bridgewater, F. Jäkle, A. Sundararaman, M. Tilstet, *Organometallics* **2006**, *25*, 1565-1568.
- [96] a) R. Gleiter, H. Hopf, *Modern cyclophane chemistry*, Wiley-VCH ; John Wiley], Weinheim; Chichester, **2004**; b) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie : Synthesen, Strukturen, Reaktionen : Einführung und Überblick*, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [97] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2007**, 3407-3414.
- [98] a) H. C. Brown, P. Heim, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 912-916; b) S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1770-1771; c) S. Hanada, E. Tsutsumi, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15032-15040; d) N. M. Yoon, C. S. Pak, C. Brown Herbert, S. Krishnamurthy, T. P. Stocky, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2786-2792.
- [99] 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.* **2011**, *134*, 201-204.
- [100] a) T. P. Burns, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3674-3680; b) R. D. Rieke, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 301-306; c) R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1775-1781.
- [101] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184-5187.
- [102] A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1118-1120.
- [103] C. Sarcher, A. Lühl, F. C. Falk, S. Lebedkin, M. Kühn, C. Wang, J. Paradies, M. M. Kappes, W. Klopper, P. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5033-5042.
- [104] a) M. Dračinský, P. Jansa, P. Bouř, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 981-986; b) L. Bonnafoux, L. Ernst, F. R. Leroux, F. Colobert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3387-3397; c) R. D. Jackson, S. James, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3-C4.
- [105] J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247-8254.
- [106] a) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252-12262; b) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090-3098.

- [107] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen : organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Elsevier, Spektrum, Akad. Verl., München; Heidelberg, **2004**.
- [108] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**.
- [109] J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16782-16785.
- [110] a) K. Takaki, T. Kamata, Y. Miura, T. Shishido, K. Takehira, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3891-3895; b) W. Xie, H. Hu, C. Cui, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11303-11306.
- [111] a) S. Itagaki, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9269-9271; b) T. Tsuchimoto, Y. Iketani, M. Sekine, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9500-9504.
- [112] C. D. F. Konigs, M. F. Muller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506-1508.
- [113] A. J. M. Miller, J. E. Bercaw, *Chem. Commun.* **2010**, *46*.
- [114] a) D. J. Harrison, D. R. Edwards, R. McDonald, L. Rosenberg, *Dalt. Trans.* **2008**, *0*, 3401-3411; b) P. T. K. Lee, M. K. Skjel, L. Rosenberg, *Organometallics* **2013**.
- [115] A. Haas, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1066-1075.
- [116] 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*, 2176-2179.
- [117] C. Palau, Y. Berchadsky, F. Chalier, J.-P. Finet, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 158-163.
- [118] L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Ona-Burgos, K. Kaupmees, M. Lokov, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**.
- [119] a) J. Xiang, E.-X. Sun, C.-X. Lian, W.-C. Yuan, J. Zhu, Q. Wang, J. Deng, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4609-4620; b) M. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4029-4035; c) P. Kumar, R. K. Pandey, M. S. Bodas, M. K. Dongare, *Synlett* **2001**, *2001*, 0206-0209; d) J. L. Herrmann, M. H. Berger, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1544-1549; e) K. Griesbaum, A. R. Bandyopadhyay, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 487-490; f) Z. Zhiguo, S. Peter, *Synthesis* **2007**, *2007*, 2559-2564.
- [120] S. Schweizer, J.-M. Becht, C. Le Drian, *Adv. Synth. Cat.* **2007**, *349*, 1150-1158.
- [121] S. Sugiyama, Y. Aoki, K. Ishii, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2847-2856.
- [122] C. Bolm, T. Focken, G. Raabe, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1733-1746.
- [123] S.-Y. Chang, W.-T. Jiaang, C.-D. Cherng, K.-H. Tang, C.-H. Huang, Y.-M. Tsai, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9089-9098.
- [124] D. C. Harrowven, D. D. Pascoe, D. Demurtas, H. O. Bourne, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1247-1248.