

Entwicklung neuer katalytischer Reaktionen mit frustrierten Lewispaaren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich
genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker Sergej Tamke
aus Omsk, Russland

Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Frank Breher

Korreferent: Prof. Dr. Jan Paradies

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2016

Gewidmet meiner Familie und meinen Freunden

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. Oktober 2012 bis 09. März 2016 am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT) und im Department Chemie der Universität Paderborn unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Jan Paradies angefertigt.

1 Inhaltsverzeichnis

2	EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND.....	3
2.1	Einleitung.....	3
2.2	Frustrierte Lewispaare.....	4
2.2.1	Die Reaktivität frustrierter Lewispaare.....	4
2.2.2	FLP-katalysierte Hydrierung.....	8
2.2.3	Aktivierung von Hydrosilanen und katalytische Hydrosilylierung.....	13
2.2.4	Reaktionen von FLPs mit Olefinen und Alkinen.....	16
3	FORSCHUNGSFRAGE UND ZIEL DER ARBEIT	20
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	22
4.1	Vorwort.....	22
4.2	Die FLP-katalysierte Reduktion von Pentafulvenen.....	22
4.2.1	Allgemeines.....	22
4.2.2	FLP-katalysierte Hydrosilylierung von Fulvenen.....	23
4.2.3	Hydrierung und Protodesilylierung von Allylsilanen.....	27
4.2.4	FLP- und Hydrosilan vermittelte Reduktion von Dimethylfulven.....	30
4.2.5	B(C ₆ F ₅) ₃ -katalysierte Doppelbindungsisomerisierung.....	30
4.2.6	Mechanistische Untersuchungen.....	31
4.2.7	Zusammenfassung und Diskussion.....	34
4.2.8	Fazit.....	40
4.3	Die metallfreie dehydrierende <i>Si-N</i> -Kupplung.....	41
4.3.1	Allgemeines.....	41
4.3.2	Untersuchung der Reaktivität und Reaktionsspektrum.....	42
4.3.3	Reduktive <i>N</i> -Silylierung von Indolen.....	47
4.3.4	Mechanistische Untersuchungen zur reduktiven <i>N</i> -Silylierung von Indolen.....	48
4.3.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	51
4.3.6	Fazit.....	54
4.4	Die FLP-katalysierte Zyklisomerisierung von 1,5-Eninen.....	55
4.4.1	Allgemeines.....	55
4.4.2	Addition und Carboborierung.....	56
4.4.3	Einfluss der Lewisbase und Protodeborylierung.....	58
4.4.4	Katalytische Zyklisomerisierung.....	64
4.4.5	Experimentelle Untersuchungen des Reaktionsmechanismus.....	68
4.4.6	DFT-Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus.....	74
4.4.7	Zusammenfassung und Diskussion.....	77
4.4.8	Fazit.....	80

5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	81
	Ausblick	84
6	EXPERIMENTAL PART	85
6.1	General Information	85
6.1.1	Synthesis and techniques	85
6.1.2	Reagents and materials	85
6.1.3	Characterization	86
6.2	Synthesis, catalysis and characterization	88
6.2.1	FLP-catalyzed reduction of pentafulvenes.....	88
6.2.2	B(C ₆ F ₅) ₃ mediated <i>Si-N</i> couplings	97
6.2.3	FLP catalyzed enyne cycloisomerization.....	108
6.3	Crytallographic Data.....	129
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	132
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	134

2 Einleitung und Kenntnisstand

2.1 Einleitung

Vor dem Hintergrund der wachsenden Rohstoffknappheit und Umweltschädigung stellt die Entwicklung effizienter, ökonomischer sowie umweltschonender chemischer Prozesse eine der größten Herausforderungen der Chemie im 21. Jahrhundert dar.^[1] Das Konzept der „nachhaltigen Chemie“ ist dabei eng mit der Entwicklung neuer katalytischer Prozesse verbunden.^[2] Aus diesem Grund verläuft der größte Teil aller großtechnischen Prozesse heute unter Einsatz von Katalysatoren, welche jedoch häufig auf Übergangsmetallen basieren. Auf Grund der Kosten und Toxizität vieler Übergangsmetalle sowie deren Anreicherung in der Natur ist der Einsatz von Übergangsmetallen als Katalysatoren als problematisch anzusehen.^[3] Aus diesem Grund ist die Erforschung metallfreier Katalysatoren von elementarer Bedeutung. Durch diverse Arbeitsgruppen wurden bereits wichtige Arbeiten im Bereich der Organokatalyse geleistet.^[4] So wurde u.a. erstmals eine metallfreie (asymmetrische) Hydrierung ermöglicht.^[5] Anders als bei den meisten Übergangsmetall-katalysierten Hydrierungen mit H₂ muss hierbei jedoch auf H₂-Surrogate wie Dihydropyridine zurückgegriffen werden. Die entstehenden Pyridinderivate müssen nach der Reaktion umständlich vom Produkt separiert werden. Der einfache Einsatz von Wasserstoffgas als Reduktionsmittel war bis vor kurzem über metallfreie Katalyse nicht möglich. Ein Durchbruch gelang STEPHAN 2006 durch die Entdeckung der Reaktivität der frustrierten Lewispaare (FLPs). Diese Systeme sind in der Lage, analog zu Übergangsmetallen Wasserstoff reversibel zu spalten und für katalytische Hydrierung nutzbar zu machen. Seit der Entdeckung dieser Reaktivität ist die FLP-Chemie in den Fokus aktueller Forschung gerückt und hat seither stetig zu neuen Entwicklungen geführt.^[6]

2.2 Frustrierte Lewispaare

2.2.1 Die Reaktivität frustrierter Lewispaare

Durch G. N. LEWIS wurde 1923 das noch heute gültige Prinzip formuliert, wonach Basen als Elektronenpaardonoren und Säuren als Elektronenpaarakzeptoren fungieren.^[7] Eine Lewisbase zeichnet sich durch ein energetisch hoch liegendes höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) aus (Abbildung 1). Dem gegenüber besitzt eine Lewissäure ein niedrig liegendes niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO). Aus diesem Grund reagiert ein Lewis-Säure-Base-Paar (kurz: Lewispaar) unter Ausbildung einer dativen Bindung zu einem klassischen Lewis-Säure-Base-Addukt (kurz: Lewisaddukt). Durch die räumliche Abschirmung der reaktiven Zentren von Lewissäure und -Base kann eine Adduktbildung jedoch unterdrückt werden. Im Fall einer solchen sterischen „Frustration“ bleibt die intrinsische Reaktivität der Lewisbase und Lewissäure in Lösung erhalten. Im Verlauf des letzten Jahrhunderts wurde eine solche Frustration an verschiedenen Lewispaaren beobachtet, dennoch wurde erst 2006 von STEPHAN *et al.* demonstriert, dass solche „frustrierten Lewispaare“ (FLP) zu nicht-klassischer Reaktivität befähigt sind.

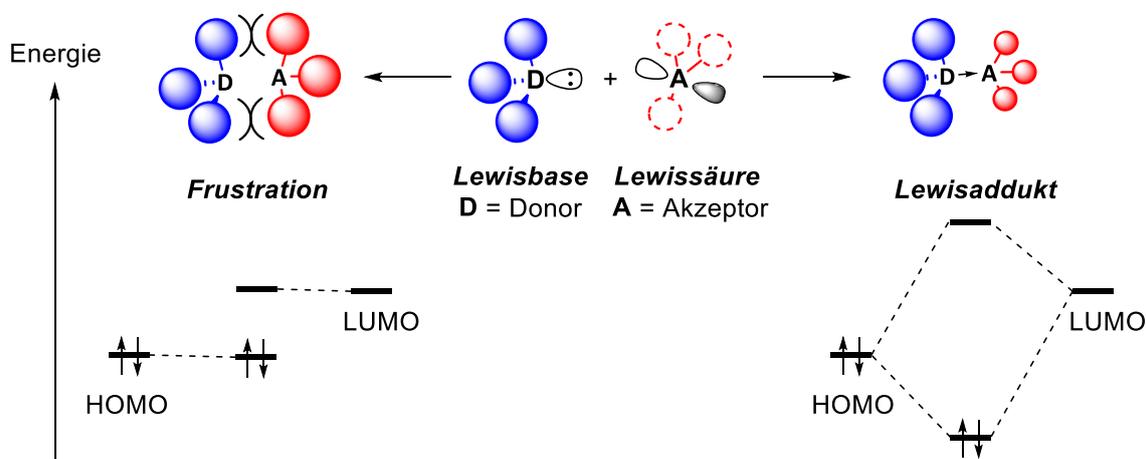
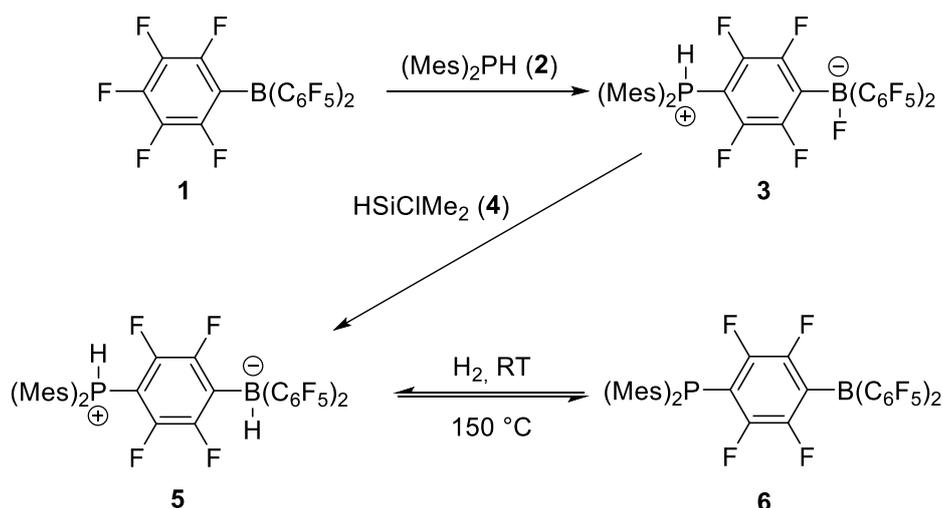


Abbildung 1: Prinzip der Bildung sterisch frustrierter Lewispaare.

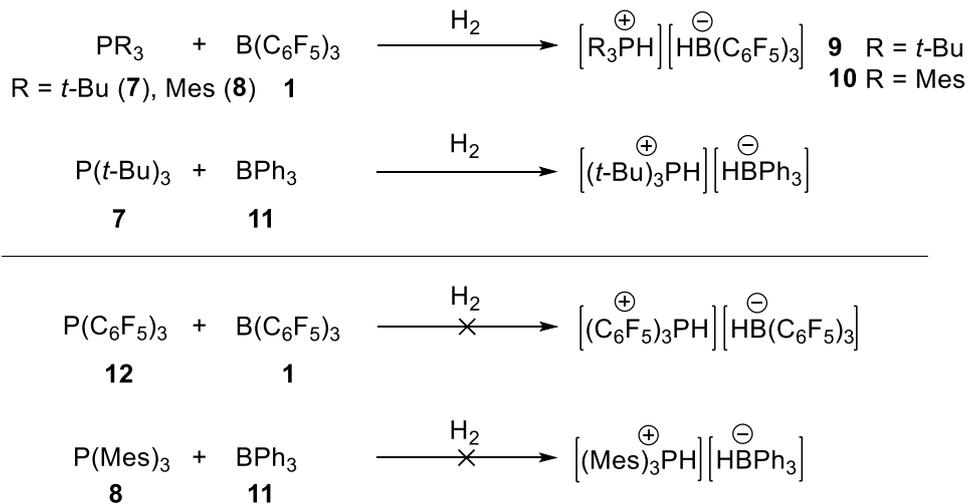
Die Reaktion der Boran-Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) mit Dimesitylphosphan (**2**) führt über eine nukleophile aromatische Substitution zum verbrückten Zwitterion **3** (Schema 1).^[8] Die Reaktion dieser Verbindung mit dem Hydrosilan **4** liefert das Phosphonium-Hydridoborat **5**. Obwohl in dieser zwitterionischen Verbindung ein Hydridoborat und eine Brønstedsäure zeitgleich vorliegen, wird eine Freisetzung von molekularem Wasserstoff (H_2) unter Bildung des Phosphanoborans **6** erst bei Temperaturen oberhalb von $150\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Darüber

hinaus reagiert das Phosphanoboran **6** unter Wasserstoffatmosphäre (4 bar) bei Raumtemperatur wieder zurück zum Phosphonium-Hydridoborat **5**. Aufgrund der sperrigen Mesityl- und C_6F_5 -Reste wird keine Ausbildung eines Lewisaddukts zwischen zwei Molekülen beobachtet. Hiermit konnte STEPHAN erstmals zeigen, dass ein frustriertes Lewispaar in der Lage ist, H_2 reversibel zu spalten.

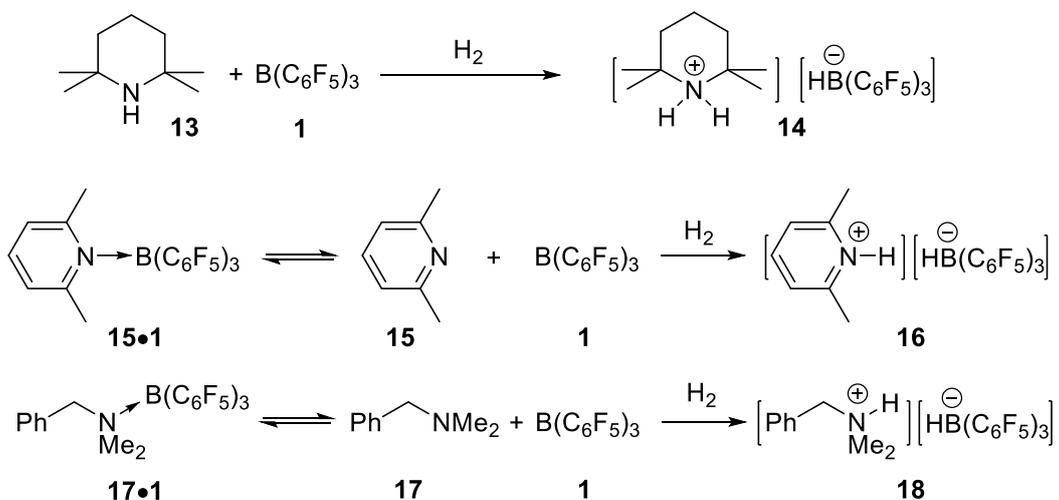


Schema 1: Erste reversible metallfreie H_2 -Aktivierung nach STEPHAN.

In der Folgezeit wurde diese Reaktivität anhand verschiedener intramolekularer FLP-Systeme demonstriert.^[9] Von STEPHAN wurde gezeigt, dass auch intermolekulare frustrierte Lewispaare, bestehend aus dem Boran $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und verschiedenen Phosphanen, in der Lage sind, H_2 heterolytisch zu spalten (Schema 2).^[10] Die FLPs, bestehend aus $P(t-Bu)_3$ (**7**) oder $P(Mes)_3$ (**8**) und **1**, reagieren unter Wasserstoffatmosphäre zu den entsprechenden Phosphonium-Hydridoborat-Salzen (**9** und **10**). Eine Rückreaktion unter Freisetzung von H_2 findet jedoch auch bei hoher Temperatur nicht statt. Mit der schwächeren Lewisäure BPh_3 (**11**) und dem Phosphan $P(t-Bu)_3$ (**9**) erfolgt zwar noch eine langsame H_2 -Aktivierung, das FLP, bestehend aus BPh_3 (**11**) und dem weniger basischen $PMes_3$ (**8**), reagiert dagegen nicht mit H_2 . Auch das FLP, bestehend aus der sehr schwachen Lewisbase $P(C_6F_5)_3$ (**12**) und $B(C_6F_5)_3$ (**1**), geht keine Reaktion mit H_2 ein. Die gegebenen Beispiele demonstrieren Limitierungen der H_2 -Aktivierung durch FLPs. Die Lewisbase und die Lewisäure müssen eine gewisse Mindestbasizität bzw. Mindestacidität aufweisen, um H_2 spalten zu können. Eine Kombination aus sehr starken Lewisäuren und Lewisbasen führt hingegen dazu, dass die H_2 -Spaltungsreaktion irreversibel ist.

Schema 2: H₂-Aktivierung durch intermolekulare FLPs.

Nicht nur FLPs, basierend auf Phosphanen und Boranen, sind reaktiv gegenüber H₂. Auch FLPs, in welchen Amine die Lewisbase darstellen, sind in der Lage, Wasserstoff heterolytisch zu spalten (Schema 3).^[11] Das Amin 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (**13**, TMP) bildet mit **1** ein FLP und spaltet bei Raumtemperatur irreversibel Wasserstoff unter Bildung von Ammonium-Hydridoboratsalz **14**. Die Lewispaare, bestehend aus 2,6-Lutidin (**15**) oder *N,N*-Dimethylbenzylamin (**17**) und B(C₆F₅)₃ (**1**), liegen zwar bei Raumtemperatur als schwache Lewisaddukte (**15•1**; **17•1**) vor, dennoch reagieren diese unter Wasserstoffatmosphäre zu den Ammonium-Hydridoboraten **16** und **18**.^[12] Diese Beispiele belegen, dass eine absolute Separation der Lewisbase und Lewisäure in Lösung kein notwendiges Kriterium für die Reaktivität von FLPs ist.

Schema 3: H₂-Aktivierung mit Aminen und B(C₆F₅)₃ (**1**).

Kurz nach der Entdeckung lag der Fokus auf einer theoretischen Beschreibung der H_2 -Aktivierung durch FLPs. *In-Silico*-Studien sagen eine Präorganisation der Lewisäure (LS) und der Lewisbase (LB) in Lösung zu einem sogenannten *Encounter Complex* (EC) voraus (Abbildung 2).^[13] Die Reaktion eines FLPs mit einem H_2 -Molekül ist somit formal eine quasi-bimolekulare Reaktion.

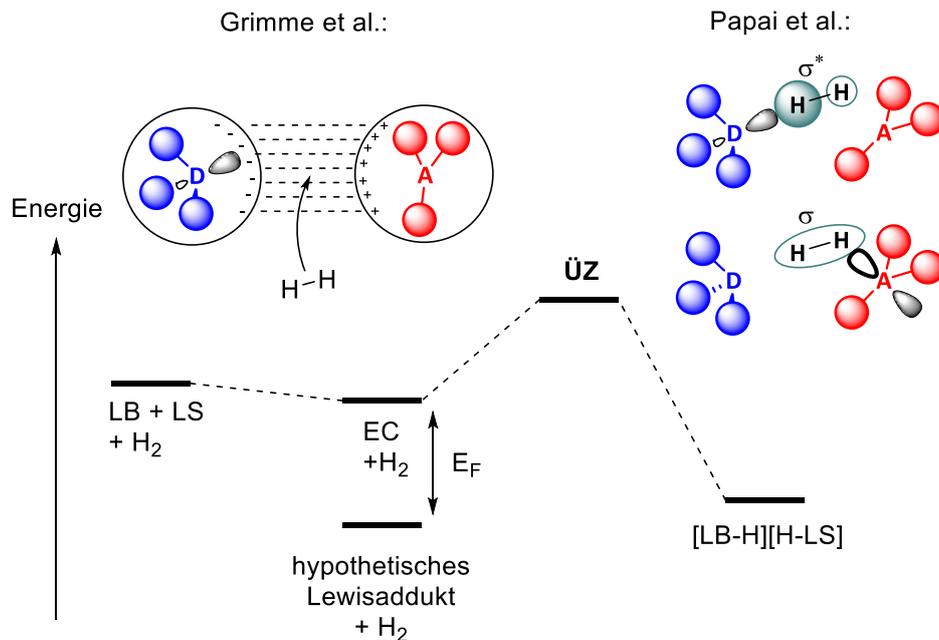


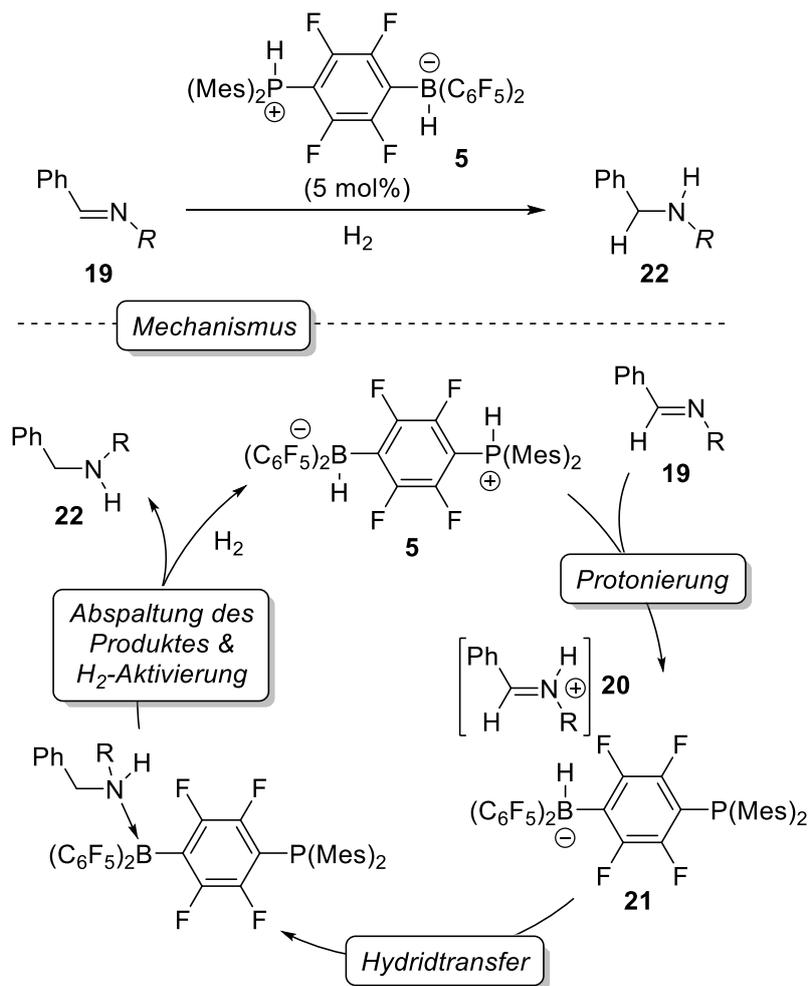
Abbildung 2: Theoretische Betrachtung der H_2 -Aktivierung durch FLPs

Der *Encounter Complex*, welcher hauptsächlich über Dispersionswechselwirkungen der Reste entsteht,^[14] durchläuft bei der Reaktion mit einem H_2 -Molekül nur einen Übergangszustand ($\ddot{U}Z$) zu den Produkten der H_2 -Aktivierung. Durch die sterische Frustration des Lewispaars wird die Aktivierungsenergie der H_2 -Spaltung, verglichen mit einer Reaktion ausgehend vom theoretischen Lewisaddukt, verringert. Diese energetische Destabilisierung entspricht der sog. Frustrationsenergie E_F . Über die Herkunft der Aktivierungsbarriere des Übergangszustandes herrscht indes nach wie vor Uneinigkeit. Zwei Modelle werden in der Literatur diskutiert.^[15] Das Modell von PAPAÍ beschreibt einen orbitalbasierten Elektronentransfer. Hierbei wird Elektronendichte aus dem bindenden $\sigma(HH)$ -MO durch das freie Orbital der Lewisäure aufgenommen und zeitgleich Elektronendichte von der Lewisbase in das antibindende $\sigma^*(HH)$ -MO transferiert. Die Aktivierungsbarriere resultiert hierbei aus der Spaltung der H-H-Bindung. Dem gegenüber beschreibt GRIMME ein Modell, in welchem das FLP ein elektrostatisches Feld aufspannt. Die Aktivierungsbarriere ergibt sich hier aus dem

Eintritt des H₂-Moleküls in dieses elektrische Feld.^[16] Die nachfolgende Spaltung der H-H-Bindung durch das FLP ist nach GRIMME dagegen quasi barrierefrei.

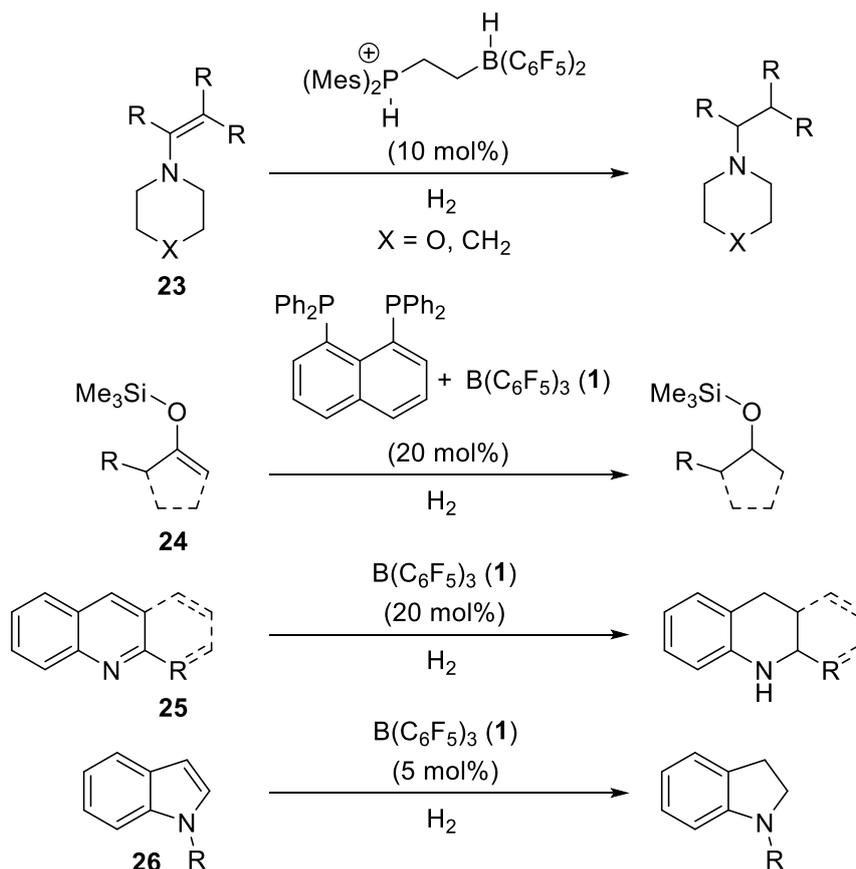
2.2.2 FLP-katalysierte Hydrierung

Die reversible Aktivierung von Wasserstoff stellt die Grundvoraussetzung für Hydrierungsreaktionen mit H₂ dar. Dies führte schon kurz nach der Entdeckung der reversiblen H₂-Spaltung durch FLPs zur ersten metallfrei katalysierten Hydrierung von Iminen unter Verwendung von Wasserstoff (Schema 4).^[17] Die Reaktion verläuft, nach der Aktivierung von H₂ durch das FLP, zunächst über eine Protonierung des Imins (**19**) durch das Phosphonium-Ion. Das hierdurch entstehende Iminium-Kation (**20**) wird anschließend durch das Hydridoborat-Anion **21** zum Amin reduziert. Über eine nachfolgende Freisetzung des Produktes **22** wird das FLP **6** regeneriert, welches mit H₂ erneut zum Phosphonium-Hydridoborat **5** reagieren kann.



Schema 4: FLP-katalysierte Hydrierung von Iminen.

Das Spektrum an Verbindungsklassen in der FLP-katalysierten Hydrierung wurde nachfolgend um Enamine (**23**),^[18] Silylenolether (**24**)^[19] sowie *N*-Heterozyklen wie Chinolin- (**25**) oder Indolderivate (**26**)^[20] erweitert (Schema 5). Im Fall der *N*-Heterozyklen fungiert das Substrat selbst als Lewisbase, womit die Hydrierung durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) katalysiert wird.

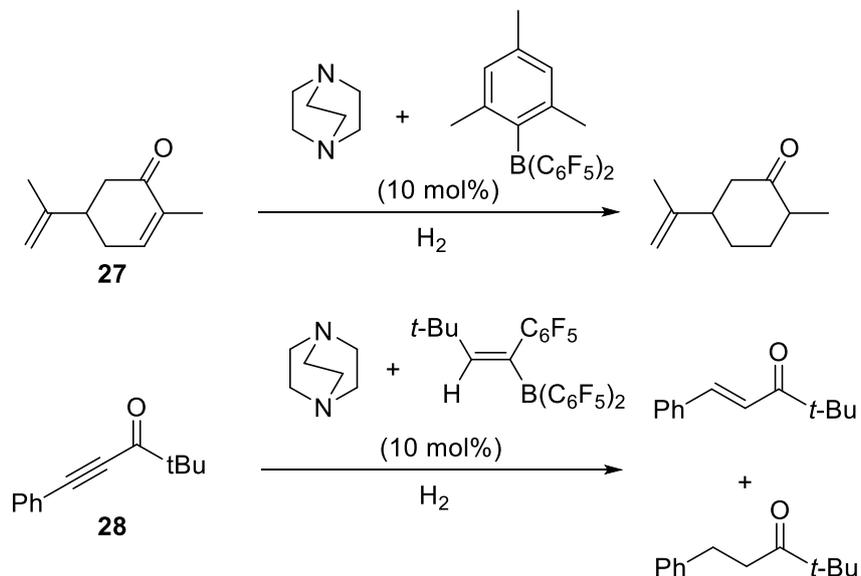


Schema 5: Beispiele für FLP-katalysierte Hydrierungen.

Die Anwendungsbreite der FLP-katalysierten Hydrierungen blieb zunächst auf Grund zweier Problematiken eingeschränkt:

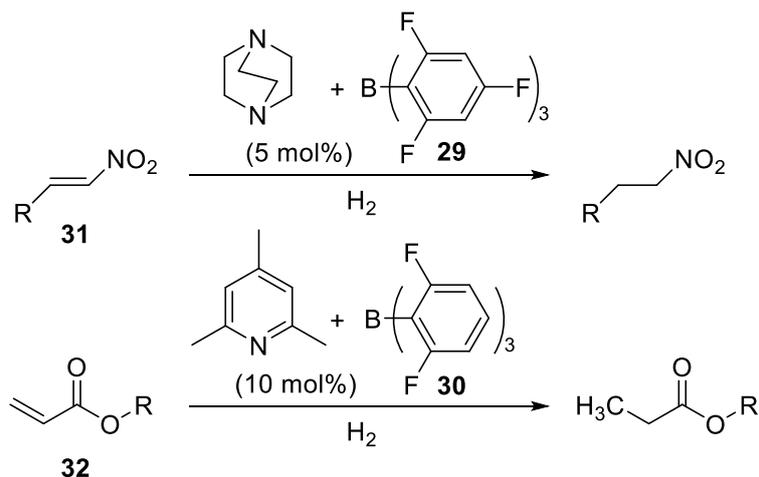
1. Die zur H_2 -Aktivierung verwendeten Phosphane und Amine bilden auf Grund ihrer hohen Basizität nur schwache korrespondierende Brønstedsäuren aus. Da aber der Protonierungsschritt als essentiell für die nachfolgende Übertragung des Hydrids angenommen wird, muss die Doppelbindung stark polarisiert sein.
2. Starke Donor-Gruppen am Substrat (z.B. Carbonyle) desaktivieren durch Adduktbildung die Lewisäure und müssen daher durch sterisch anspruchsvolle Reste abgeschirmt werden.

Durch sterische Modifikation der Lewisäure wurde durch PAPAÍ und anschließend durch ERKER erstmals die Toleranz gegenüber Carbonylgruppen erhöht.^[21] Durch die höhere räumliche Abschirmung des verwendeten Borans wurde die FLP-katalysierte Hydrierung von α,β -ungesättigten Ketonen (**27**) und Alkinonen (**28**) ermöglicht (Schema 6).



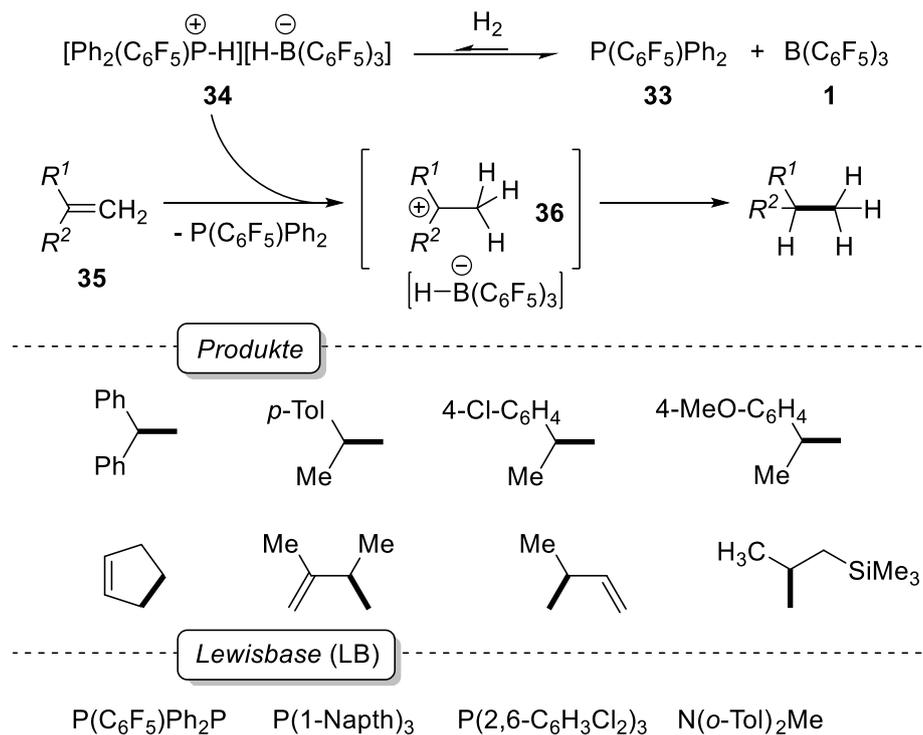
Schema 6: FLP-katalysierte Hydrierung von Enonen und Inonen.

Ein anderer Weg zur Erhöhung der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurde durch GREB *et al.* und durch ALCARAZO *et al.* über die elektronische Modulation der Lewisäure demonstriert.^[22] Die Borane $\text{B}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3$ (**29**) und $\text{B}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_3$ (**30**) bilden im Vergleich zu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit lewisbasischen Funktionalitäten schwächere Addukte aus. Die FLPs, welche sich aus den Lewisäuren **29** oder **30** und einer Amin-Lewisbase zusammensetzen, sind daher u.a. effiziente Katalysatoren für die Hydrierung von Nitroolefinen (**31**) und Acrylaten (**32**) (Schema 7).



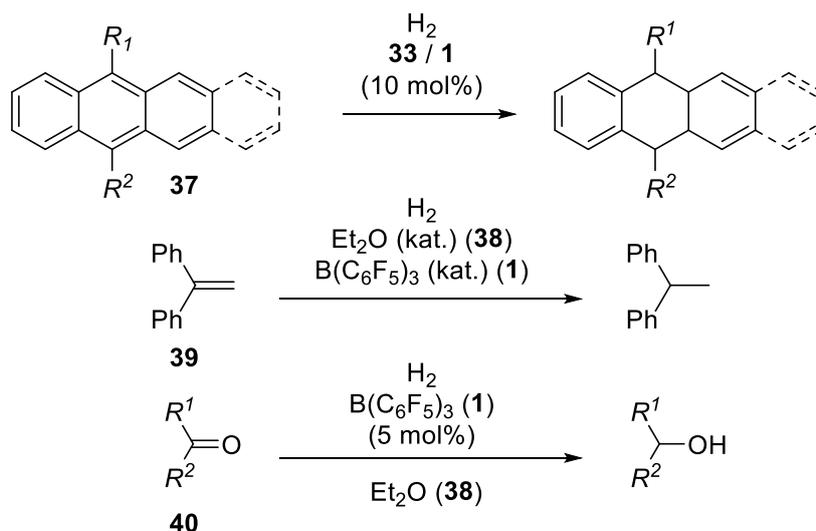
Schema 7: FLP-katalysierte Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten.

Die Hydrierung von Olefinen, welche keine polarisierenden elektronenziehenden oder elektronenschiebenden funktionellen Gruppen tragen, wurde erstmals durch GREB *et al.* beschrieben.^[23] Die FLPs, bestehend aus dem Boran $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und schwach basischen Phosphanen oder Aminen, sind Katalysatoren für die Hydrierung von Styrolderivaten, Dienen und Allylsilanen mit H_2 (Schema 8). Die als Katalysator verwendeten FLPs bilden unter H_2 -Atmosphäre ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht mit den Wasserstoffaktivierungsprodukten aus, welches auf Grund der geringen Lewisbasizität der Amine oder Phosphane bei Raumtemperatur auf Seiten der freien Lewissäure und -base liegt. So wird beispielsweise für das FLP $P(C_6F_5)Ph_2$ (**33**)/**1** das H_2 -Aktivierungsprodukt **34** erst unterhalb von -60 °C detektiert. Es liegt somit bei Raumtemperatur nur eine sehr geringe Menge an Phosphonium-Hydridoborat **34** in Lösung vor. Das $[(C_6F_5)Ph_2P-H]^+$ -Kation ist jedoch eine sehr starke Brønstedsäure und damit in der Lage ein unpolares Olefin (**35**) zu protonieren. Das hierdurch erzeugte Carbokation **36** wird anschließend über einen irreversiblen Hydridtransfer reduziert, wodurch das Gleichgewicht der H_2 -Aktivierung zu Gunsten des H_2 -Aktivierungsproduktes verschoben wird. Diese Arbeit machte erstmals deutlich, dass eine FLP-katalysierte Hydrierung nicht zwingend mit der Detektion der H_2 -Aktivierungsprodukte einhergeht („transiente Wasserstoffaktivierung“), und eröffnete damit den Weg zur Nutzung schwacher Lewisbasen in der FLP-Chemie.



Schema 8: FLP-katalysierte Hydrierung unpolarer Olefine.

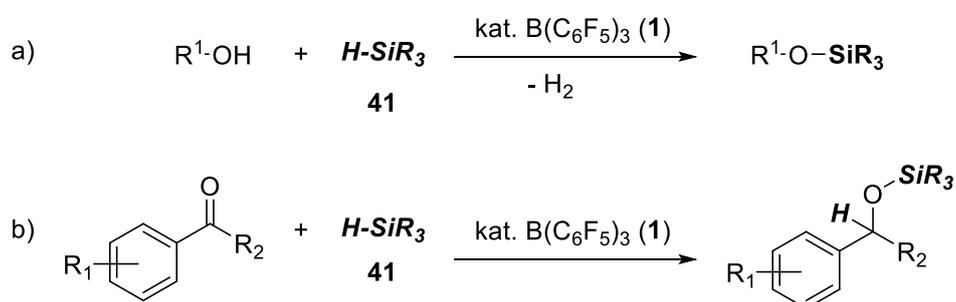
Diesem Konzept folgend wurde von STEPHAN demonstriert, dass mit dem FLP **33/1** die katalytische Reduktion von polyzyklischen kondensierten Aromaten (**37**) mit H_2 gelingt.^[24] Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass selbst Diethylether (**38**) als Lewisbase in der FLP-katalysierten Hydrierung von 1,1-Diphenylethylen^[25] (**39**) und Ketonen (**40**)^[26] mit H_2 verwendet werden kann (Schema 9).



Schema 9: FLP-katalysierte Hydrierung von kondensierten Aromaten; Verwendung von Diethylether in FLP-katalysierter Hydrierung.

2.2.3 Aktivierung von Hydrosilanen und katalytische Hydrosilylierung

Schon einige Zeit vor der Entdeckung der frustrierten Lewispaare wurde in einer Reihe von Studien die Reaktivität der Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) untersucht.^[27] Durch PIERs wurde demonstriert, dass das Boran **1** in der Lage ist Hydrosilane ($HSiR_3$, **41**) für nachfolgende Reaktionen zu aktivieren.^[28] Mit dieser Methode können Alkohole metallfrei in Silylether überführt werden (Schema 10, a).^[29] Darüber hinaus katalysiert **1** die Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen (Schema 10, b).^[30]



Schema 10: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Silylierung von Alkoholen und Hydrosilylierung von Carbonylen.

Nachfolgend wurde demonstriert, dass auch Imine^[31], α,β -ungesättigte Ketone^[32] und selbst unpolare Olefine^[33] über diese Methode hydrosilyliert werden. Der Mechanismus der Reaktion verläuft über eine Polarisierung der Si-H-Bindung durch die Lewisäure (Abbildung 3).^[34] Hierdurch wird ein nukleophiler Angriff am Silan durch das Substrat ermöglicht unter Bildung des Kations **42** und des Hydridoborat-Anions **43**. Die anschließende Übertragung des Hydrid-Anions setzt das Produkt (**44**) frei und regeneriert dabei die Lewisäure **1**.

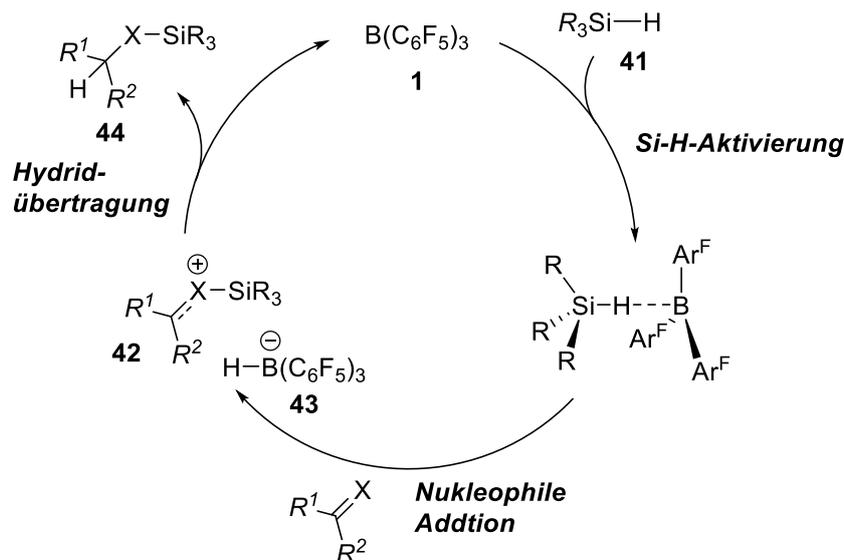


Abbildung 3: Vereinfacht dargestellter Mechanismus der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrosilylierung.

Über die Wahl eines chiralen Hydrosilans konnte OESTREICH anhand der Inversion der Konfiguration am Si-Zentrum den S_N -Mechanismus bestätigen.^[35] Erst kürzlich wurde zudem durch PIERS erstmals das Zwischenprodukt der Hydrosilanaktivierung in Form des Lewisaddukts **45**, ausgehend von einem Hydrosilan und einem antiaromatischen Borol, isoliert und röntgenkristallografisch charakterisiert (Abbildung 4).^[36]

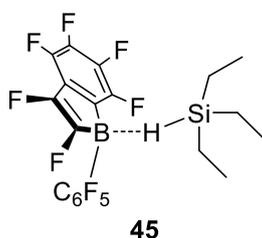
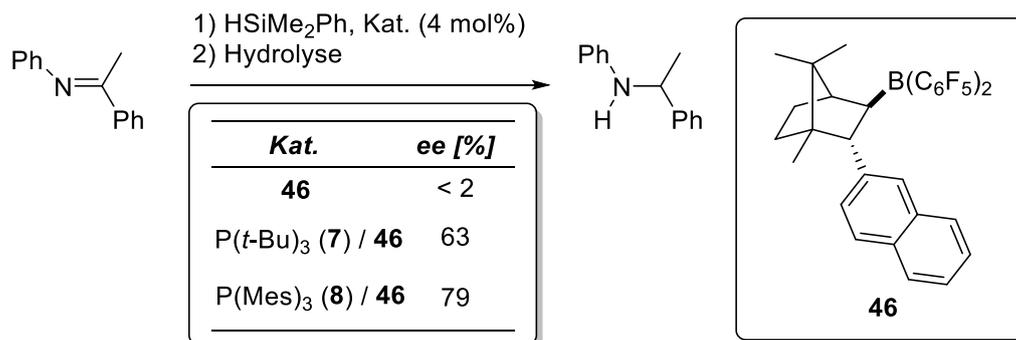


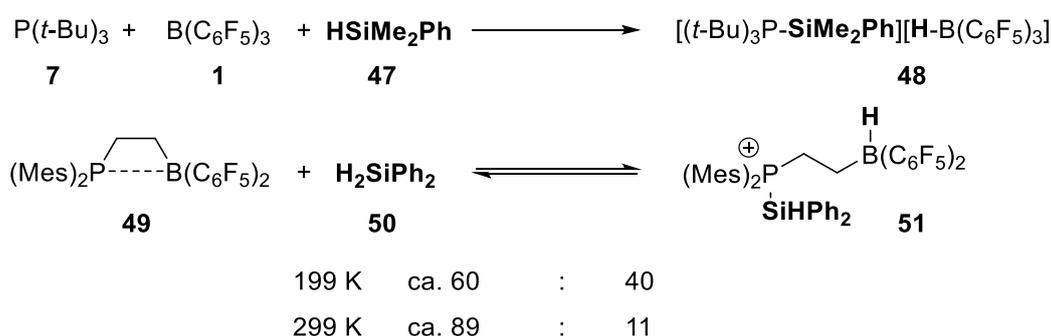
Abbildung 4: Boran-Hydrosilan-Addukt nach PIERS.

Für die Verwendung von FLPs in der Aktivierung von Hydrosilanen existieren nur wenige Beispiele. Durch KLANKERMAYER wurde gezeigt, dass FLPs in der Lage sind, Imine enantioselektiv katalytisch zu hydrosilylieren (Schema 11). Die Verwendung des chiralen Borans **46** als Katalysator resultiert nur in racemischem Produkt. Erst durch die Anwesenheit einer Phosphan-Lewisbase ($P(t-Bu)_3$ (**7**) oder $P(Mes)_3$ (**8**)) erfolgt eine enantioselektive Hydrosilylierung.^[37]



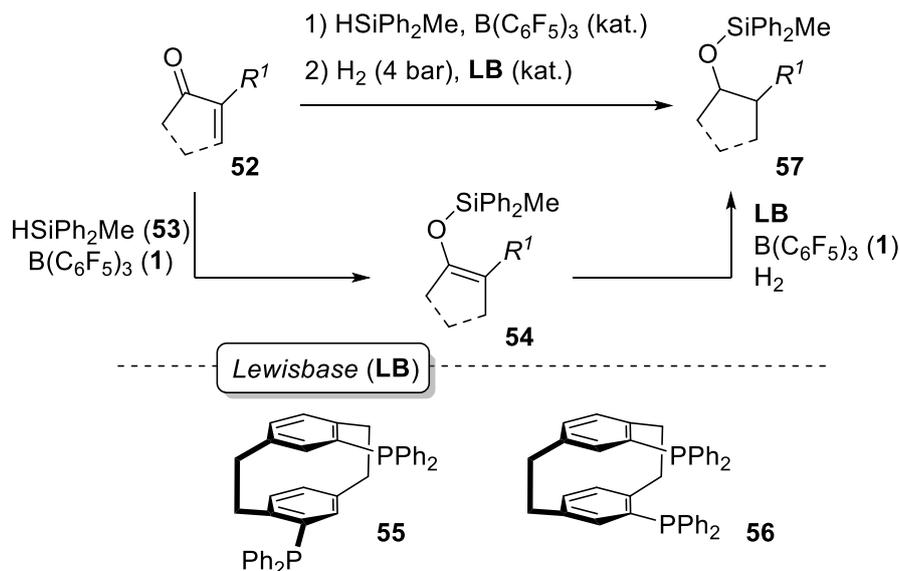
Schema 11: Enantioselektive FLP-katalysierte Hydrosilylierung.

Analog zur Reaktion mit H₂ können FLPs Hydrosilane heterolytisch spalten. Das FLP, bestehend aus P(*t*-Bu)₃ (**7**) und B(C₆F₅)₃ (**1**), reagiert mit HSiMe₂Ph (**47**) irreversibel zum Silylphosphonium-Hydridoborat **48**.^[37] Hingegen resultiert die Reaktion des intramolekularen FLPs **49** mit dem kleineren Hydrosilan Ph₂SiH₂ (**50**) in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen dem freien FLP und dem Silylphosphonium-Hydridoborat **51** (Schema 12).^[38]



Schema 12: Heterolytische Spaltung von Hydrosilanen durch FLPs.

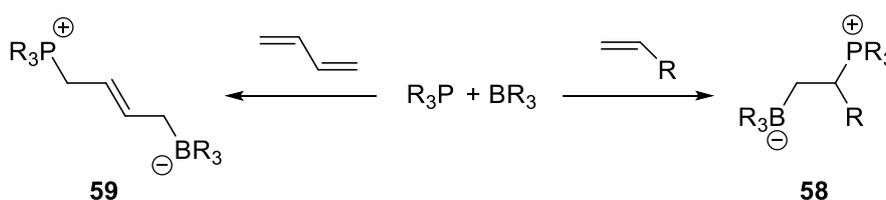
Durch GREB *et al.* wurde demonstriert, dass B(C₆F₅)₃-katalysierte Hydrosilylierungen und FLP-katalysierte Hydrierungen auch geschickt zu Dominoreaktionen verknüpft werden können (Schema 13).^[39] Die B(C₆F₅)₃-katalysierte Hydrosilylierung von α,β-ungesättigten Ketonen (**52**) mit HSiPh₂Me (**53**) liefert Silylenolether (**54**) als Produkte. Durch anschließende Zugabe katalytischer Mengen einer Bisphosphan-Lewisbase (**55** oder **56**) erfolgt unter H₂-Atmosphäre (4 bar) die Reduktion zu den gesättigten Silylethern (**57**).



Schema 13: Domino-Hydrosilylierung-Hydrierung von Enonen.

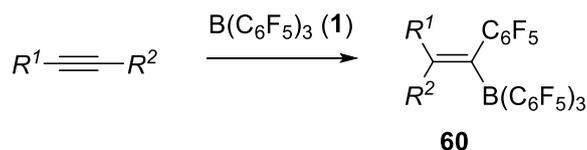
2.2.4 Reaktionen von FLPs mit Olefinen und Alkinen

Im Verlauf der letzten Jahre wurde neben der Reaktion mit Wasserstoff und Hydrosilanen die Reaktivität von FLPs auf eine Vielzahl von anderen kleinen Molekülen und funktionellen Gruppen erweitert. So reagieren FLPs mit SO_2 ^[40], N_2O ^[41], CO ^[42] und CO_2 ^[12b, 43] unter Addition der Lewisbase und Lewisäure. Auch die Addition an eine C-C-Mehrfachbindung ist mit einem FLP möglich. So verläuft die Reaktion von Olefinen mit FLPs unter 1,2-Addition zum Phosphonium-Alkylborat **58**,^[44] die Reaktion mit einem 1,3-Dien liefert dagegen das Produkt einer 1,4-Addition (**59**) (Schema 14).^[45]



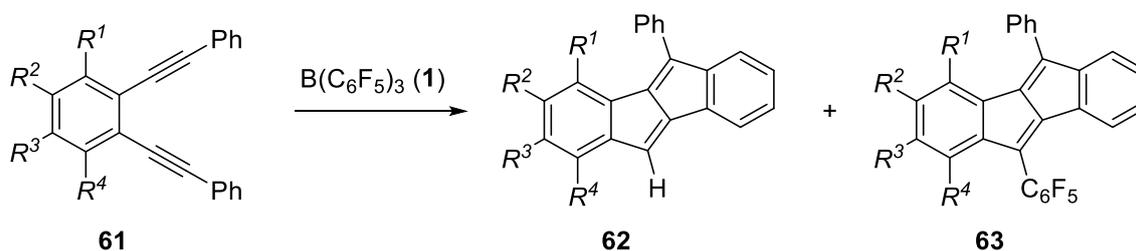
Schema 14: Reaktion von FLPs mit Olefinen und Dienen.

Vor allem die Reaktivität von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) und FLPs gegenüber Alkinen wurde in den letzten Jahren verstärkt untersucht. Die Lewisäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) reagiert mit terminalen und internen Alkinen unter 1,1-Carboborierung und Umlagerung zu Alkenylboranen als Produkten (**60**) (Schema 15).^[21c, 46]

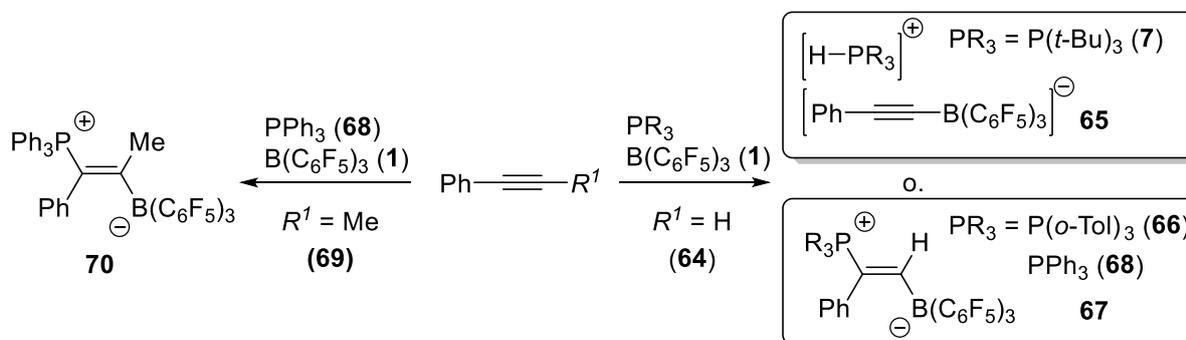


Schema 15: 1,1-Carbaborierung von Alkinen.

Die Reaktion von 1,2-Bis(phenylethynyl)benzolen (**61**) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) liefert Dibenzopentalenderivate (**62** und **63**) als Produkte (Schema 16).^[47] Abhängig von der Substitution des Grundgerüsts werden zusätzlich Pentafluorphenyl-substituierte Dibenzopentalene (**63**) erhalten.

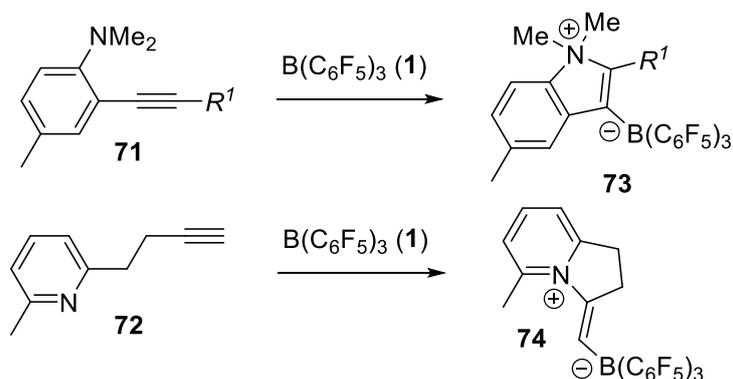
Schema 16: Reaktion von 1,2-Bis(phenylethynyl)benzolen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Terminale Alkine durchlaufen mit FLPs in der Regel einen von zwei möglichen Reaktionswegen (Schema 17, rechts).^[48] So reagiert Phenylacetylen (**64**) mit Boran **1** und der sperrigen Lewisbase $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (**7**) unter Deprotonierung des Alkins und einer Adduktbildung zwischen dem entstehenden Phenylacetylid-Anion und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Produkt: **65**). Die Reaktion mit FLPs, bestehend aus sterisch weniger anspruchsvoller Lewisbasen wie $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (**66**)/**1**, favorisiert dagegen das Produkt einer 1,2-Addition (**67**). Die Addition an interne Alkine erfordert ebenfalls die Verwendung sterisch weniger anspruchsvoller Lewisbasen (Schema 17, links). So reagiert das Lewisaddukt, bestehend aus PPh_3 (**68**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**), mit 1-Propinylbenzol (**69**) selektiv zum Phosphonium-Alkenylborat **70**.



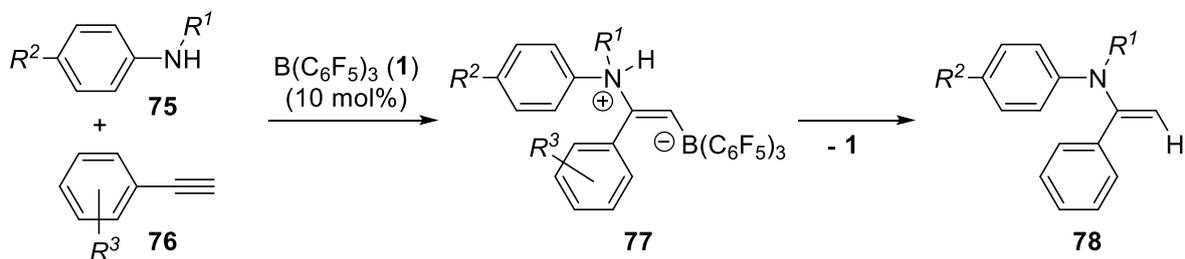
Schema 17: Reaktion von FLPs mit Alkinen.

Analoge Reaktionen wurden auch mit Lewispaaren, bestehend aus **1** und Aminen, Iminen und sogar Thioethern, demonstriert.^[49] Eine intramolekulare Variante der Reaktion mit N/B-basierten FLPs wurde von STEPHAN und ERKER vorgestellt.^[50] Hierbei reagieren die Pyridin- oder Anilinderivate **71** und **72** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) in einer intramolekularen Ringschlussreaktion unter Bildung der zwitterionischen Heterozyklen **73** und **74** (Schema 18).



Schema 18: Intramolekulare Additionen von N/B-FLPs an Alkine.

Erst kürzlich wurde von STEPHAN demonstriert, dass die intermolekulare Reaktion von Arylaminen (**75**) und $B(C_6F_5)_3$ (**1**) mit terminalen Alkinen (**76**) zur Hydroaminierung führt (Schema 19).^[51] Die Reaktion verläuft auch mit katalytischen Mengen an $B(C_6F_5)_3$ (**1**). Der Schlüssel zur Regeneration des Borans stellt dabei eine Protodeborylierungsreaktion des Ammonium-Alkenylborats **77** dar, welches über 1,2-Addition des Arylamins **75** und des Borans **1** an das Alkin **76** gebildet wird. Als Produkte werden *N*-Aryl-Enamine (**78**) erhalten. Mit diesem Beispiel demonstriert STEPHAN erstmals eine katalytische Reaktion, die auf der Reaktivität von FLPs gegenüber Alkinen basiert.



Schema 19: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydroaminierung von terminalen Alkinen.

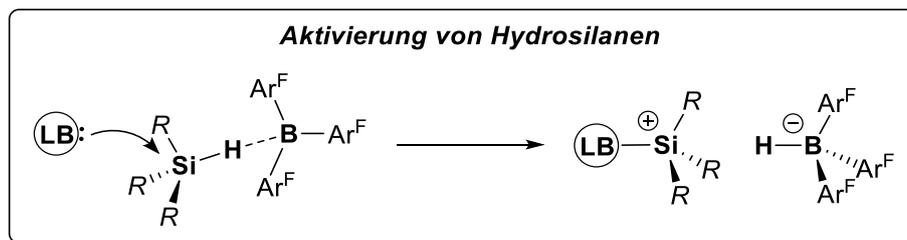
Frustrierte Lewispaare sind nach vor wie ein junges Forschungsgebiet, welches jedoch in den letzten Jahren rasant gewachsen ist. In einer Vielzahl von Studien sind neue Reaktivitäten demonstriert worden. Zeitgleich wurde durch physikochemische Untersuchungen ein klareres Verständnis von bereits bekannten FLP-Reaktionen ermöglicht. All dies offenbart, dass das synthetische und katalytische Potenzial von FLPs durch die Entwicklung neuer Reaktionen sowie die Weiterentwicklung von bekannten Konzepten noch nicht ansatzweise ausgeschöpft ist.

3 Forschungsfrage und Ziel der Arbeit

Die Reaktionen, welche bis *dato* durch frustrierte Lewispaare katalysiert werden, basieren auf den drei grundlegenden Aktivierungsmechanismen von Wasserstoff H₂, Hydrosilan HSiR₃ und C-C-Dreifachbindungen. Obwohl in den letzten Jahren viele Vorarbeiten hierzu geleistet wurden, ist das Potential dieser FLP-Katalysen noch unausgeschöpft. Aus diesem Grund setzt sich diese Dissertation mit folgender Frage auseinander:

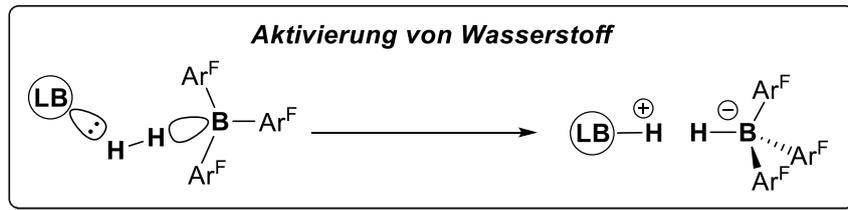
Wie können die Aktivierungsmechanismen Frustrierter-Lewispaar-katalysierter Reaktionen weiterentwickelt und verknüpft werden, um neue katalytische Reaktivitäten zu erschließen?

1) Aktivierung von Hydrosilanen HSiR₃



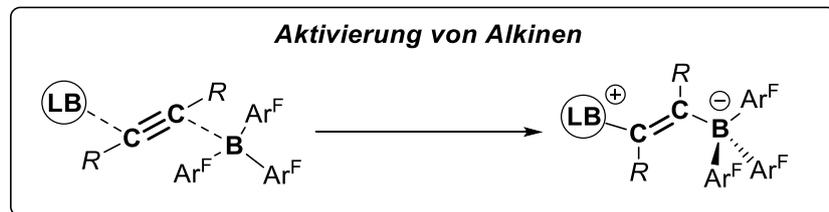
Trotz zahlreicher Vorarbeiten im Bereich der Hydrosilanaktivierung durch lewisacide Borane existieren bis heute wenige Studien, welche sich mit dem Einsatz von FLPs als Hydrosilylierungskatalysatoren beschäftigen. Dabei wurde bereits demonstriert, dass die Anwesenheit einer Phosphan-Lewisbase zu einer Veränderung der Reaktivität führt. Aus diesem Grund sollte im Rahmen dieser Arbeit die katalytische Nutzung von Hydrosilanen durch FLPs untersucht werden. Das Ziel dieser Untersuchungen ist die Erschließung neuer katalytischer Reduktionen, welche durch alleinige Verwendung eines Borans als Katalysator nicht erreicht werden können.

2) Aktivierung von *molekularem Wasserstoff* H_2



Seit ihrer Entdeckung wurde die Aktivierung von H_2 durch FLPs und die Anwendung in der katalytischen Hydrierung stetig weiterentwickelt. Zwar wurde durch Modulation der Lewisbasen und Lewissäuren das Substratspektrum erweitert, der Fokus lag hierbei jedoch auf einer Erhöhung der Toleranz gegenüber Heteroatomnucleophilen. Ein Schwerpunkt dieser Dissertation liegt aus diesem Grund auf der katalytischen metallfreien Reduktion von reaktiven Olefinen. Des Weiteren soll untersucht werden, wie die Aktivierungsmechanismen von Hydrosilanen und molekularem Wasserstoff zu neuen Reaktivitäten verknüpft werden können.

3) Aktivierung von *C-C-Dreifachbindungen*



Erst vor kurzem wurde durch STEPHAN anhand der Hydroaminierung gezeigt, dass auch die Aktivierung von Alkinen für FLP-katalysierte Transformationen genutzt werden kann. Diese Erkenntnis eröffnet eine Vielzahl neuer Möglichkeiten, frustrierte Lewispaare über die Reduktion von Doppelbindungen hinaus als Katalysatoren nutzbar zu machen. Ein Ziel dieser Dissertation ist deswegen die Erschließung neuer metallfreier Katalysen, basierend auf der FLP-Aktivierung von Alkinen.

4 Diskussion der Ergebnisse

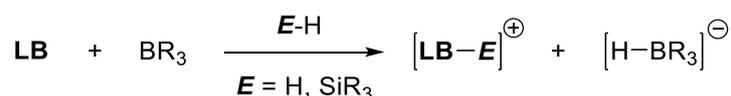
4.1 Vorwort

Die nachfolgenden Kapitel 4.2, 4.3 und 4.4 gliedern sich in drei Themenbereiche. Innerhalb dieser Unterkapitel werden zunächst die experimentellen Ergebnisse präsentiert. Anschließend werden die Mechanismen der Reaktionen basierend auf mechanistischen Experimenten formuliert. Abschließend erfolgt für jedes Unterkapitel eine Zusammenfassung, in welcher die Ergebnisse vor dem Hintergrund der Literatur diskutiert werden.

4.2 Die FLP-katalysierte Reduktion von Pentafulvenen

4.2.1 Allgemeines

Wie einleitend vorgestellt sind frustrierte Lewispaare effiziente Katalysatoren für die Reduktion einer Vielzahl ungesättigter Verbindungen. Grundlage dieser Fähigkeit stellt die heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff (H_2) oder Hydrosilanen dar. Im Fall von Boranen (BR_3) als Lewisäuren verläuft die Reaktion unter Bildung eines Hydridoborat-Anions (Schema 20). Dieses dient anschließend durch die Übertragung eines Hydrid-Anions auf eine aktivierte Doppelbindung als Reduktionsmittel.



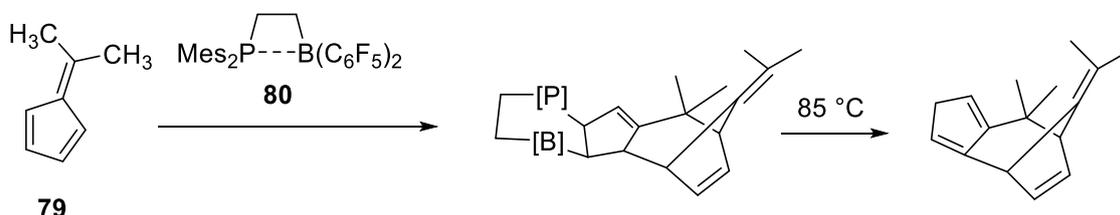
Schema 20: Aktivierung von H_2 oder einem Hydrosilan durch eine Lewisbase und ein Boran.

Ein Grundproblem, welches früh ins Zentrum der Untersuchungen rückte, ist die mangelnde Toleranz des Borans $B(C_6F_5)_3$ (**1**) gegenüber funktionellen Gruppen. Wegen der Ausbildung von Lewisaddukten mit Heteroatomnukleophilen blieb daher die erfolgreiche katalytische Reduktion vieler Verbindungen zunächst verwehrt. Die nachfolgende Erforschung sterisch und elektronisch modifizierter Lewisäuren^[22b, 52] oder die Anpassung der Lewisbasen^[26a] führte zu einer enormen Erweiterung des Substratspektrums auf eine Vielzahl von Verbindungen wie Enonen, Acrylaten und seit kurzem auch Ketonen.

Während der Fokus sich jedoch auf Heteroatomnukleophile richtet, ist die Toleranz gegenüber reaktiven C-Nukleophilen noch weitgehend unerforscht. Eine Substanzklasse, welche in diese Kategorie fällt, sind Pentafulvene.^[53] Diese zyklischen Triolefine reagieren bereitwillig in Zykloadditionen und Polymerisationen, stellen zugleich aber auch einfach zugängliche

Bausteine zur Funktionalisierung dar.^[54] Während die vollständige Reduktion dieser Verbindungen durch heterogene Pd-Katalysatoren erreicht werden kann,^[55] ist für die selektive Reduktion einer bestimmten Doppelbindung einzig eine Vorarbeit durch BRUBAKER unter Verwendung eines Pd-Komplexes bekannt.^[56] Eine selektive metallfreie Methode existiert bis *dato* jedoch nicht.

Dabei ist die Reaktivität von FLPs gegenüber Fulvenen nicht gänzlich unerforscht. Durch ERKER *et al.* wurde beschrieben, dass 6,6-Dimethylfulven (**79**) mit dem intramolekularen FLP **80** unter Addition an eine Doppelbindung und [6+4]-Cycloaddition reagiert (Schema 21). Als Produkte werden Di- oder Trimere des Dimethylfulvens erhalten.^[57]

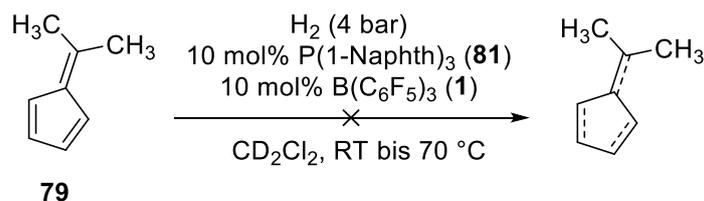


Schema 21: FLP-induzierte [6+4]-Cycloaddition von Dimethylfulven.

Eine selektive Reduktion über Hydrierung oder Hydrosilylierung schafft die Grundlage für weitere Transformationen dieser einfach zugänglichen Bausteine. Die Erforschung einer FLP-katalysierten Reduktion von Pentafulvenen ist aus diesem Grund hochinteressant und stellt den Gegenstand des nachfolgenden Kapitels dar.

4.2.2 FLP-katalysierte Hydrosilylierung von Fulvenen

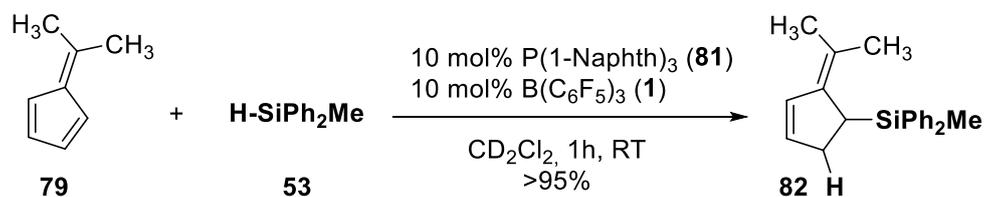
In ersten Experimenten wurde die FLP-katalysierte Hydrierung von 6,6-Dimethylfulven (**79**) mit H₂ untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die direkte Hydrierung unselektiv verläuft. Die Umsetzung von Fulven **79** mit 10 mol% des FLPs P(1-Naphth)₃ (**81**)/ B(C₆F₅)₃ (**1**) unter H₂-Atmosphäre (4 bar) liefert ein komplexes Gemisch aus Cycloadditions- und Hydrierungsprodukten (Schema 22). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70 °C resultiert zusätzlich in der Bildung von oligomeren Nebenprodukten.



Schema 22: Untersuchung der FLP-katalysierten Hydrierung von 6,6-Dimethylfulven (**79**).

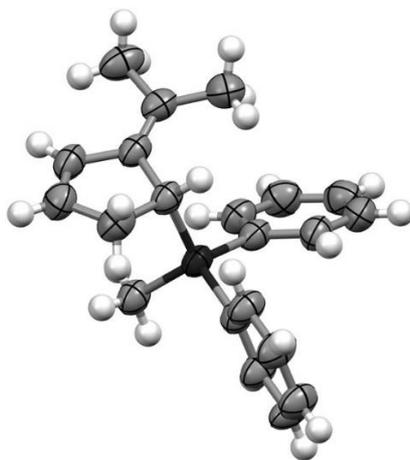
Nachfolgende Untersuchungen haben gezeigt, dass das Fulven sehr reaktiv gegenüber der Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) ist. Die basenfreie Reaktion von **79** mit 10 mol% an Boran **1** führt bereits bei Raumtemperatur schnell zu vollständigem Umsatz des Fulvens unter Bildung eines schwarzen Niederschlags. Das 1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weist stark verbreiterte Signale auf, welche den Produkten einer Oligomerisierung zugeordnet werden. Die Anwesenheit der Lewisbase $P(Naphth)_3$ (**81**) scheint diese Reaktion zwar bei Raumtemperatur zu unterdrücken, eine selektive Hydrierung wird jedoch nicht erzielt.

In Anbetracht dieser Ergebnisse wurde anschließend die Reaktion des Fulvens mit einem Hydrosilan untersucht. Hierfür wurde das Fulven **79** mit 1 Äquivalent an Dimethylphenylsilan (**53**) und 10 mol% an $B(C_6F_5)_3$ (**1**) in Abwesenheit einer Base umgesetzt. Die Reaktion liefert erneut ein komplexes Gemisch, welches in diesem Fall aus Hydrosilylierungs- und Oligomerisierungsprodukten besteht. Die Verwendung eines FLPs als Hydrosilylierungskatalysator verläuft dagegen hochselektiv (Schema 23). Die Reaktion mit 10 mol% des frustrierten Lewispaars bestehend aus $P(1-Naphth)_3$ (**81**)/ $B(C_6F_5)_3$ (**1**) liefert bereits nach 1 h bei Raumtemperatur das Allylsilan **82** in hoher Ausbeute (> 95%).

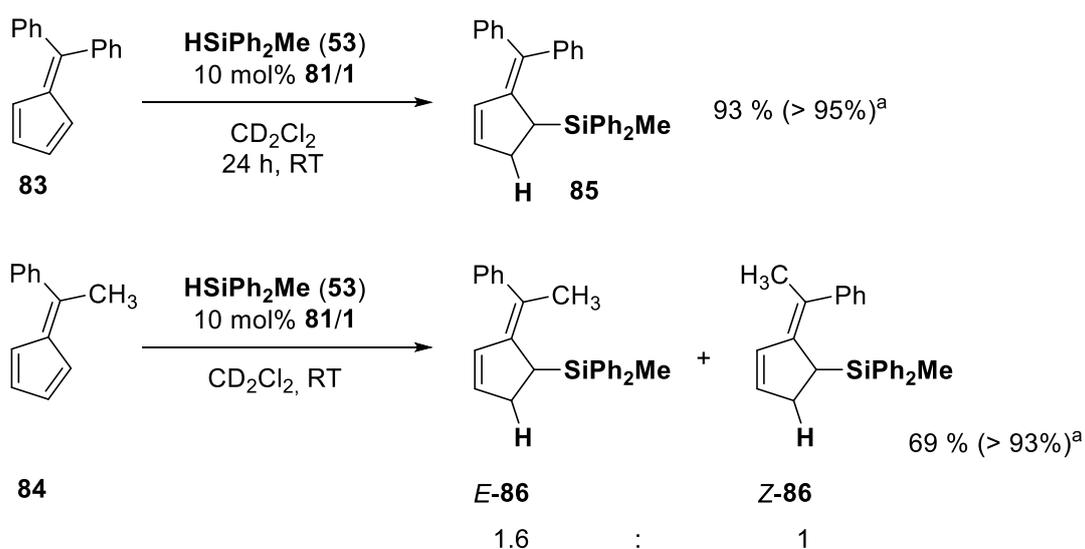


Schema 23: Hydrosilylierung von 6,6-Dimethylfulven (**79**). Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol Fulven in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

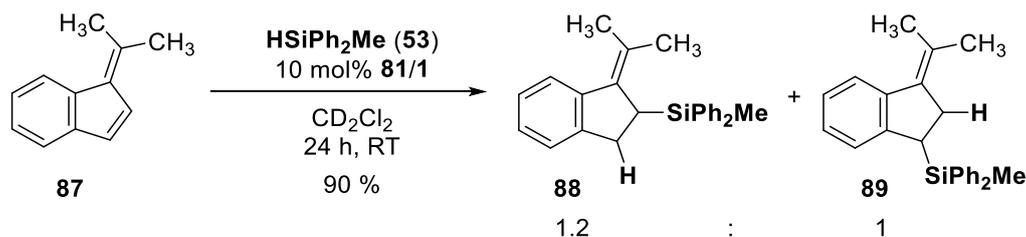
Die Hydrosilylierung verläuft selektiv an der C2-C3-Doppelbindung des 6,6-Dimethylfulvens (**79**). Die Struktur der Verbindung wurde über NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse verifiziert (Abbildung 5). Die Oligomerisierungs- oder Zykoadditionsprodukte werden nicht detektiert.

Abbildung 5: Kristallstruktur des Allylsilans **82**.

Nachfolgend wurde das Substratspektrum der Reaktion untersucht. Hierfür wurden verschiedene Fulvene unter analogen Bedingungen mit HSiPh_2Me (**53**) und dem FLP $\text{P}(1\text{-Naphth})_3$ (**81**)/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) umgesetzt. Die arylsubstituierten Derivate 6,6-Diphenylfulven (**83**) und 6-Methyl-6-Phenylfulven (**84**) wurden unter analogen Bedingungen und in hohen Ausbeuten umgesetzt (Schema 24). Die Reaktion verläuft auch in diesen Fällen mit bemerkenswerter Selektivität für die 2,3-Hydrosilylierung. Die Reaktion des unsymmetrisch substituierten Fulvens **84** liefert dabei ein Gemisch an (*E*)-**86** : (*Z*)-**86** im Verhältnis 1.6 : 1. Die Reaktion des verwandten 6,6-Dimethylbenzofulvens (**87**) verläuft ebenfalls mit hohen Ausbeuten, jedoch unter verringerter Regioselektivität. Die Hydrosilylierung liefert das Allylsilan **88** sowie das Homoallylsilan **89** in einem Verhältnis von 1.2 : 1 (Schema 25).

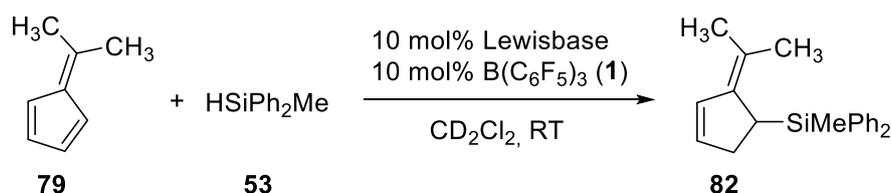


Schema 24: Hydrosilylierung der arylsubstituierten Fulvenen **83** und **84**. ^a NMR-Ausbeute bestimmt über das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 als interner Standard.



Schema 25: Hydrosilylierung von Dimethylbenzofulven (**87**). Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol an Benzofulven in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Anhand der Ergebnisse wurde demonstriert, dass eine Lewisbase essentiell für die selektive Hydrosilylierung ist. Es wurde anschließend untersucht, wie sich die spezifischen Eigenschaften der Lewisbase auf die Hydrosilylierung auswirken. Für diese Untersuchung wurde die Reaktion von Fulven **79** und HSiPh_2Me (**53**) mit FLPs bestehend aus einer Auswahl an Phosphan- und Aminobasen und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) durchgeführt (Tabelle 1).



Eintrag	Lewisbase	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1	$\text{P}(\text{1-Naphth})_3$ (81)	1	>95
2	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (7)	78	0
3	$\text{P}(\text{Mes})_3$ (8)	24	>95 (79 %) ^a
4	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ph}_2$ (33)	0.5	>95
5	PhNMe_2 (90)	24	>95
6	$(\text{1-Naphth})\text{NMe}_2$ (91)	1	>95
7	$(p\text{-Tol})_2\text{NMe}$ (92)	1	<5

Tabelle 1: Hydrosilylierung von Dimethylfulven (**79**) mit unterschiedlichen FLPs. Die Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Fulven in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 . ^a Isolierte Ausbeute.

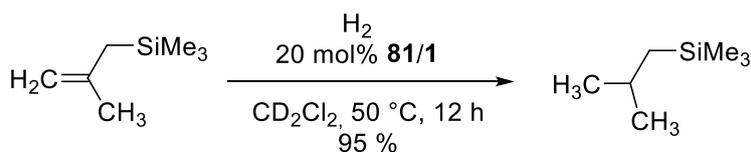
Mit dem FLP bestehend aus der Lewisbase $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (**7**) und **1** wird selbst bei längerer Reaktionszeit (78 h) keine Hydrosilylierung des Fulvens **79** beobachtet (Tabelle 1, Eintrag 2). Bei Verwendung von Phosphanen geringerer Lewisbasizität erfolgt dagegen selektiv die Reaktion zu Allylsilan **82**. Die Reaktionsgeschwindigkeit variiert stark mit der Lewisbasizität des Phosphans. Während mit dem FLP, bestehend aus $\text{P}(\text{Mes})_3$ (**8**)/**1**, nach 24 h das Allylsilan

82 in 95 % Ausbeute gebildet wird (Eintrag 3), erfolgt die vollständige Hydrosilylierung durch das schwach lewisbasische $P(C_6F_5)_2$ **33** mit **1** bereits nach 30 min (Eintrag 4). Ein noch drastischerer Unterschied wird bei Anilinderivaten beobachtet. So reagiert bei Verwendung des Lewispaars *N,N*-Dimethylanilin (**90**)/**1** das Fulven vollständig zum Allylsilan **82** nach 24 h (Eintrag 5). Die vollständige Hydrosilylierung durch (1-Naphth) NMe_2 (**91**)/**1** erfolgt hingegen bereits innerhalb einer Stunde (Eintrag 6). Die Verwendung des schwach basischen Diarylamins (*p*-Tol) $_2NMe$ (**92**) als Lewisbase führt nicht mehr zu Hydrosilylierung, sondern favorisiert die Oligomerisierung durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (Eintrag 7).

Dies demonstriert, dass die Eigenschaften der Lewisbase für die Reaktion von Bedeutung sind. Mit sehr schwachen Lewisbasen wie (*p*-Tol) $_2NMe$ (**92**) oder starken Basen wie $P(t-Bu)_3$ (**7**) wird keine selektive Hydrosilylierung erreicht. Stattdessen muss sich Lewisbasenstärke zwischen diesen beiden Extremen bewegen, um die Hydrosilylierung effektiv zu katalysieren.

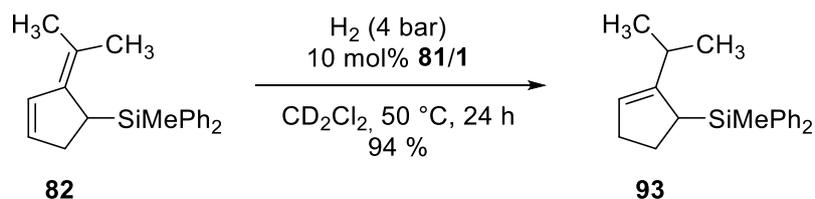
4.2.3 Hydrierung und Protodesilylierung von Allylsilanen

Die FLP-katalysierte Hydrosilylierung der Pentafulvene **79**, **83**, **84** und **87** liefert Allylsilane als Produkte. Vorarbeiten durch GREB zeigen, dass FLP, bestehend aus $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und schwachen Lewisbasen, geeignete Hydrierungskatalysatoren für diese Substratklasse sind (Schema 26).^[23] Das für die Hydrosilylierung verwendete Lewispaar $P(1-Naphth)_3$ (**81**)/**1** ist ein solches FLP und könnte somit auch als Katalysator zur Hydrierung eingesetzt werden.



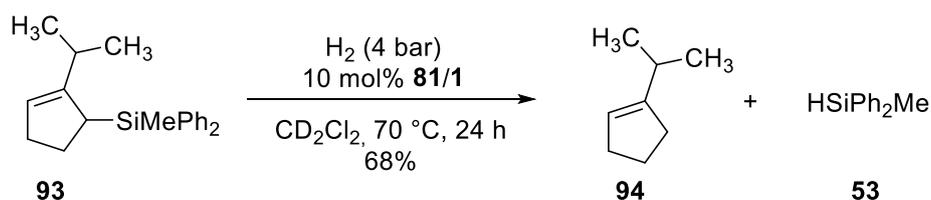
Schema 26: Hydrierung von Methallyltrimethylsilan nach GREB.^[23]

Aus diesem Grund wurde die katalytische Hydrierung der über Hydrosilylierung erhaltenen Allylsilane untersucht. In der Tat liefert die Reaktion des Allylsilans **82** mit H_2 und 10 mol% an FLP **81**/**1** selektiv das Cyclopentenylsilan **93** in 94%iger Ausbeute (Schema 27). Die Reaktion resultiert somit in einer 1,4-Hydrierung des Allylsilans **82**. Mechanistische Studien deuten darauf hin, dass während der Reaktion ein Doppelbindungsshift erfolgt (s. Abschnitt 4.2.6). Obwohl das Produkt **82** ebenfalls ein aktiviertes Allylsilan ist, findet eine weitergehende Hydrierung zum vollständig gesättigten Produkt nicht statt.



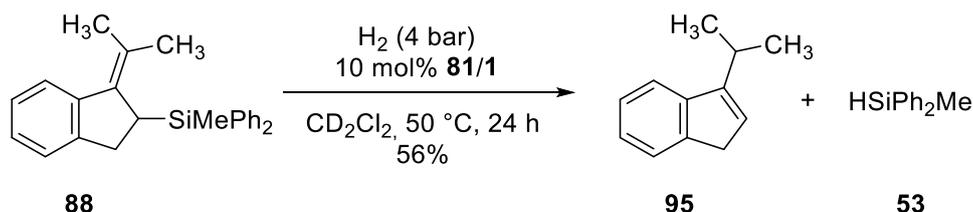
Schema 27: FLP-katalysierte Hydrierung des Allylsilans **82**. Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol an Allylsilan in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Diese Erkenntnisse machen eine sehr einfache Reaktionsführung als Dominoreaktion möglich,^[58] in welcher dasselbe Katalysatorsystem zunächst der Hydrosilylierung und anschließend der Hydrierung dient. Die Versuche, eine vollständige Hydrierung des Allylsilans durch Erhöhung der Temperatur zu erreichen, waren nicht erfolgreich. Überraschenderweise resultiert die Reaktion stattdessen in einer Abspaltung der Silylgruppe. Die Reaktion des Allylsilans **93** mit 10 mol% an FLP **81/1** unter Wasserstoffatmosphäre bei 70 °C liefert selektiv 1-Isopropyl-1-cyclopenten **94** und HSiPh_2Me **53** als Produkte (68 %, Schema 28).



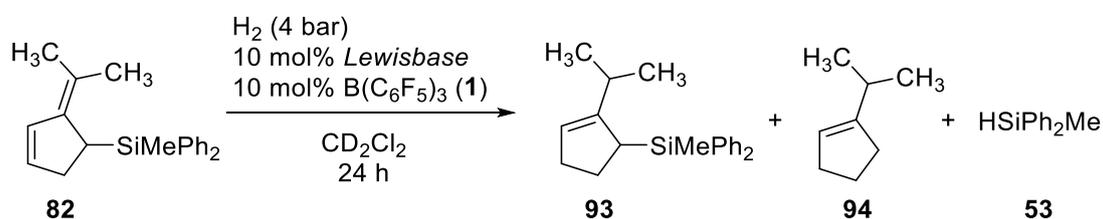
Schema 28: FLP-katalysierte Protodesilylierungsreaktion. Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol an Allylsilan **93** in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Eine analoge Reaktion erfolgt auch bei der Umsetzung von Allylsilan **88** unter Hydrierungsbedingungen. Die Reaktion des Gemisches, bestehend aus Allylsilan **88** und Homoallylsilan **89** mit 10 mol% **81/1** und H_2 (4 bar), liefert selektiv 3-Isopropylinden (**95**), einhergehend mit gleichen Anteilen an Hydrosilan **53** (Schema 29). Das Homoallylsilan **89** reagiert unter diesen Bedingungen nicht und bleibt in der Reaktionslösung erhalten. Nachfolgende Studien des Reaktionsmechanismus belegen, dass die Produkte über FLP-katalysierte Protodesilylierung mit H_2 gebildet werden (s. Abschnitt 4.2.6).



Schema 29: Protodesilylierung des Allylsilans **88**. Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol an Allylsilan **88** in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Um weitere Einblicke in die Hydrierungs- und Protodesilylierungsreaktion zu erhalten, wurde die Hydrierung von Allylsilan **82** mit FLPs, basierend auf Boran **1** und verschiedenen Lewisbasen, durchgeführt (Tabelle 2). Mit den elektronenreichen Phosphanen $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (**7**) oder $\text{P}(\text{Mes})_3$ (**8**) und **1** wird weder Hydrierung noch Protodesilylierung beobachtet (Einträge 1 und 2). Erst die Verwendung elektronenärmerer Basen führt zur Reduktion des Allylsilans - **82**. So katalysieren die FLPs **33/1** und **90/1** die Hydrierung zu Cyclopentenylsilan **93** bereits bei Raumtemperatur (Einträge 4 und 5). In beiden Fällen werden bei diesen Bedingungen auch größere Anteile des 1-Isopropyl-1-cyclopentens (**94**) und Hydrosilans **53** als bei Verwendung von $\text{P}(1\text{-Naphth})_3$ (**81**) erhalten; eine Erhöhung der Temperatur liefert hingegen ausschließlich die Protodesilylierungsprodukte.



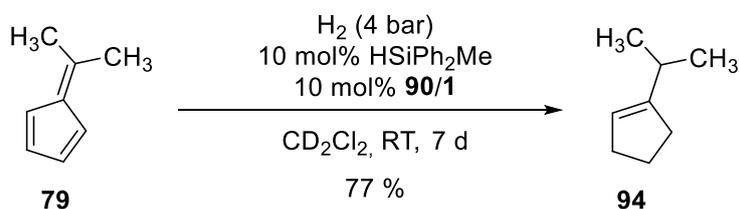
Eintrag	Lewisbase	T [°C]	Umsatz [%]	Verh. 93 : 94
1	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (7)	70	0	-
2	$\text{P}(\text{Mes})_3$ (8)	70	0	-
3	$\text{P}(1\text{-Naphth})_3$ (81)	50	>95	10.8 : 1
4	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (33)	RT	76	5.3 : 1
5	PhNMe_2 (90)	RT	68	7.5 : 1

Tabelle 2: Hydrierung und Protodesilylierung von **82** mit verschiedenen FLPs. Die Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Allylsilan (**82**) in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Die Experimente demonstrieren, dass durch Wahl des geeigneten FLPs und einfache Temperaturkontrolle gezielt die Hydrierung zum Allylsilan **83** oder eine Domino-Hydrierungs-Protodesilylierung zu 1-Isopropyl-1-cyclopenten (**94**) erreicht wird.

4.2.4 FLP- und Hydrosilan vermittelte Reduktion von Dimethylfulven

Durch die FLP-katalysierte Protodesilylierung mit H_2 wird das Hydrosilan **53** regeneriert. Diese Beobachtung stellt die Grundlage für die Nutzung von $HSiPh_2Me$ (**53**) als Co-Katalysator dar. Eine solche Reaktionsführung stellt hohe Anforderungen an die zu verwendende Lewisbase. Um eine Oligomerisierung zu verhindern, müssen alle Reaktionsschritte bei Raumtemperatur vermittelt werden können. Die Verwendung von Phosphanen als Lewisbasen resultiert zudem in einer verstärkten Bildung von Cycloadditionsprodukten. Aus diesen Gründen stellt das FLP aus *N,N*-Dimethylanilin (**90**) / $B(C_6F_5)_3$ (**1**) den geeigneten Katalysator dar. In der Tat liefert die Reaktion von 6,6-Dimethylfulven (**79**) mit 10 mol% **90/1** und 10 mol% $HSiPh_2Me$ (**53**) unter H_2 -Atmosphäre das Produkt **94** (Schema 30). Im Verlauf der Reaktion wird zunächst ein schneller Umsatz des Fulvens **F2** zu einem komplexen Gemisch beobachtet, welches sich aus Hydrosilylierungs- und möglichen Cycloadditionsprodukten zusammensetzt. Nach einer verlängerten Reaktionszeit von 7 Tagen wird 1-Isopropylcyclopenten (**94**) als Hauptprodukt in 77% Ausbeute erhalten.

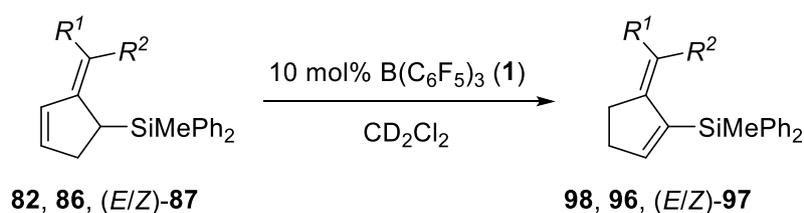


Schema 30: FLP-katalysierte und Hydrosilan-vermittelte Reduktion von 6,6-Dimethylfulven (**79**). Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol Fulven in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

4.2.5 $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Doppelbindungsisomerisierung

Im Gegensatz zur Reduktion des Allylsilans **82** wird eine katalytische Hydrierung der arylsubstituierten Allylsilane **85** und (*E/Z*)-**86** nicht erzielt. Bei Umsetzung dieser Verbindungen unter analogen Reaktionsbedingungen (10 mol% **81/1**, H_2 (4 bar), 50 °C) wird keine Reduktion der Doppelbindungen beobachtet. Stattdessen liefert die Reaktion das Vinylsilan **96** bzw. die (*E/Z*)-Isomere (*E/Z*)-**97** als Produkte. In der Folge wurde die Reaktion ohne eine Lewisbase und in Abwesenheit von Wasserstoffgas durchgeführt. Die Ergebnisse offenbaren, dass diese Isomerisierung allein durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) katalysiert wird (Tabelle 3). Das Allylsilan **85** wird in Anwesenheit von 10 mol% **1** in hohen Ausbeuten selektiv zum Vinylsilan **96** (> 95%) isomerisiert (Eintrag 1). Die selektive Umlagerung des (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomers des Allylsilans **86**

kann interessanterweise durch Steuerung der Reaktionstemperatur erreicht werden. Während das (*E*)-Isomer (*E*)-**86** schon bei Erwärmen auf 50 °C nach 24 h vollständig zu (*E*)-**97** isomerisiert (Eintrag 2), verbleibt (*Z*)-**86** bei diesen Bedingungen unreaktiv in Lösung. Die Erhöhung der Temperatur auf 70 °C und eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 92 Stunden liefert das Isomerisierungsprodukt (*Z*)-**97** in 78 % Ausbeute (Eintrag 3). Auch für das Dimethylallylsilan **82** resultiert das Erwärmen auf 70 °C in Anwesenheit von Boran **1** in der selektiven Isomerisierung zu Vinylsilan **98** (Eintrag 4).



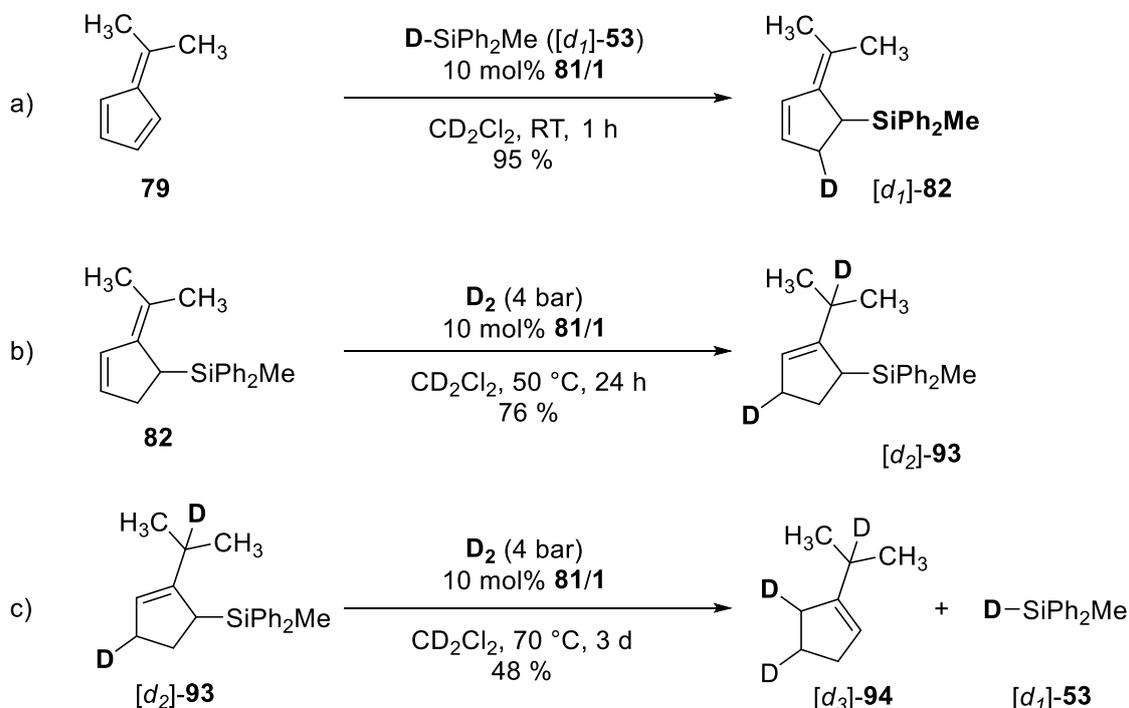
Eintrag	Edukte		Produkt	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
	R ¹	R ²				
1	Ph	Ph	96	70	48	>95
2	Ph	Me	(<i>E</i>)- 97	40	24	>95
3	Me	Ph	(<i>Z</i>)- 97	70	92	78
4	Me	Me	98	70	24	76

Tabelle 3: B(C₆F₅)₃-katalysierte Umlagerung zu Vinylsilanen. Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol Allylsilan in CD₂Cl₂ (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD₂Cl₂.

4.2.6 Mechanistische Untersuchungen

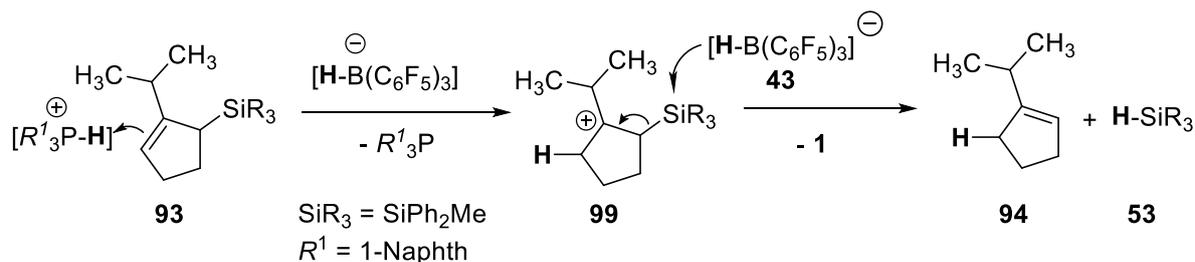
Um Einblicke in den Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung, Hydrierung und Protodesilylierung zu gewinnen, wurden Deuterierungsexperimente durchgeführt. Die Reaktion von 6,6-Dimethylfulven (**79**) mit dem Deuterosilan [*d*₁]-**53** und 10 mol% **81/1** liefert selektiv das Allylsilan [*d*₁]-**82** in 95 % Ausbeute (Schema 31, a). Dieses Ergebnis bestätigt erneut die C2-C3-Selektivität der Hydrosilylierung. Anschließend wurde der Fokus auf die Hydrierung des Allylsilans **82** gelegt. Hierfür wurde **82** mit 10 mol% an FLP **81/1** und Deuteriumgas **D**₂ (4 bar) bei 50 °C umgesetzt. Die Reaktion liefert selektiv das Deuteroallylsilan [*d*₂]-**93** als Produkt in 76 % Ausbeute (Schema 31, b). Die Positionen der Deuteriumatome im Produkt [*d*₂]-**93** unterstützen den Mechanismus einer 1,4-Hydrierung. Abschließend wurde die Protodesilylierung experimentell untersucht. Die Reaktion des deuterierten Allylsilans [*d*₂]-**93** unter D₂-Atmosphäre und 10 mol% an FLP **81/1** liefert das dreifach deuterierte

Isopropylcyclopentenderivat [d_3]-**94** und das Deuteriosilan [d_1]-**53** in 48 %iger Ausbeute (70 °C, 3 d). Das Deuteriumatom in 5-Position des Produktes lässt darauf schließen, dass die Reaktion über eine initiale Protonierung der Doppelbindung erfolgt (Schema 31, c).



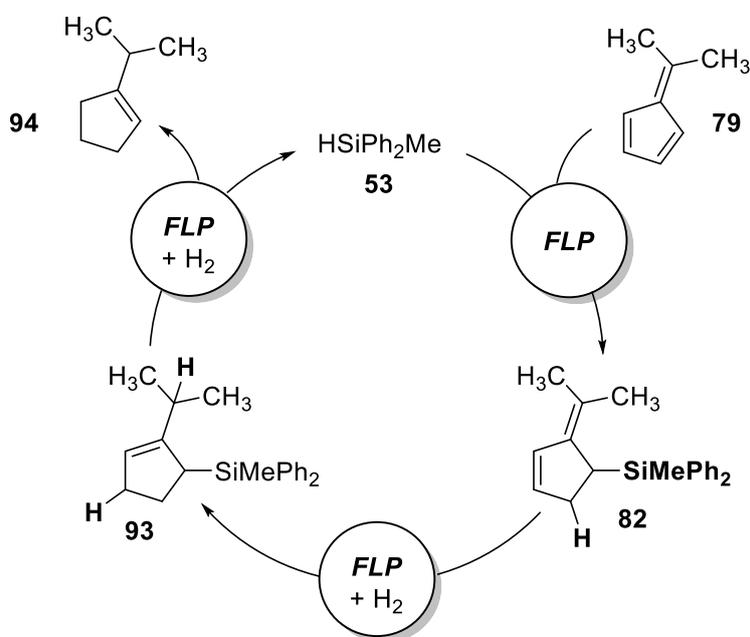
Schema 31: Untersuchung von Hydrosilylierung, Hydrierung und Protodesilylierung durch Deuterierungsexperimente. Die Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Fulven **79**, Allylsilan **82** oder Allylsilan [d_2]-**93** in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Aufbauend auf diesen Beobachtungen wird der Mechanismus der Protodesilylierung anhand der Reaktion von Allylsilan **93** mit FLP **81/1** und H_2 wie folgt erklärt (Schema 32). Nach heterolytischer Wasserstoffspaltung durch das FLP wird die Doppelbindung durch die Brønstedsäure $[\text{H-P}(1\text{-Naphth})_3]^+$ protoniert. Das tertiäre Carbokation **99** ist durch die Silylgruppe in β -Position stabilisiert^[59] und durch die Isopropylgruppe sterisch abgeschirmt. Diese Faktoren begünstigen die nukleophile Reaktion des Hydridoborats $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**43**) mit der Silylgruppe gegenüber einer Hydridübertragung auf das Carbokation. Unter Abspaltung des entstehenden Hydrosilans **53** wird das Produkt anschließend freigesetzt. Dabei kann der letzte Schritt auch als Konkurrenz der beiden Lewisäuren $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+$ (**100**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) um die Aufnahme eines H^- -Anions betrachtet werden. *Ab-initio*-Studien durch KROSSING zeigen hierbei, dass Silylium-Kationen deutlich stärkere Hydridionenaffinitäten (HIA) als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **F1** aufweisen.^[60] Beispielhaft wird dies am Vergleich der HIA eines $[\text{Me}_3\text{Si}^+]$ -Kations (958 kJ/mol) mit der HIA von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (497 kJ/mol) deutlich.



Schema 32: Oben: Vorgeschlagener Mechanismus für die FLP-katalysierte Protodesilylierung von Allylsilan **F5**. Unten: Formale Hydrid-Austauschreaktion zwischen einem $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+$ -Kation und einem Hydridoborat-Anion.

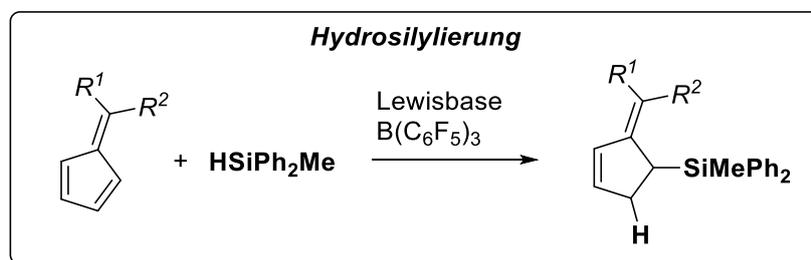
Die durchgeführten Experimente geben Aufschluss über den Mechanismus der FLP- und Hydrosilan-katalysierten Reduktion von 6,6-Dimethylfulven (**79**) (Schema 33): Die initiale Hydrosilylierung des Fulvens **79** durch das Boran **1** generiert das Allylsilan **82**. Dieses wird über eine FLP-katalysierte 1,4-Hydrierung mit H_2 zum Allylsilan **93** reduziert. Die erneute Reaktion mit einem Äquivalent an Onium-Hydridoborat führt zur Protodesilylierung, welche das Produkt **94** und das Hydrosilan **53** freisetzt. Das Hydrosilan und das FLP stehen nun für einen neuen katalytischen *Turnover* bereit.



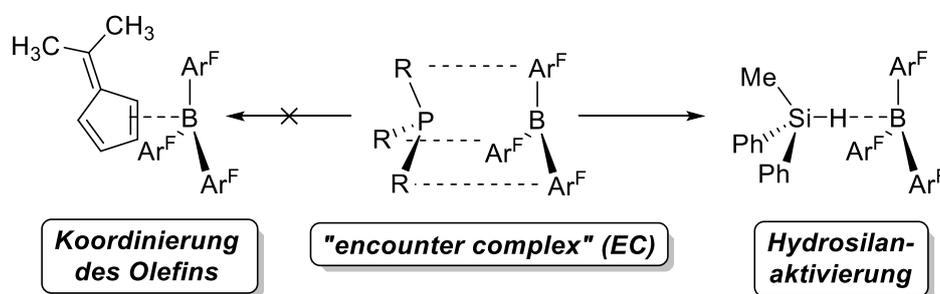
Schema 33: Vorgeschlagener Katalysezyklus für die FLP-katalysierte und Hydrosilan-vermittelte Hydrierung von Dimethylfulven **79** zu 1-Isopropylcyclopenten.

4.2.7 Zusammenfassung und Diskussion

Hydrosilylierung



Die Ergebnisse demonstrieren, dass FLPs effiziente Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Fulvenen und Dimethylbenzofulven darstellen. Die Reaktionen verlaufen bemerkenswert selektiv an der C2-C3-Doppelbindung. Des Weiteren offenbaren die Untersuchungen einen deutlichen Unterschied zwischen einer „FLP-katalysierten“ Hydrosilylierung und der Reaktion mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) als Katalysator. Durch die Anwesenheit einer Lewisbase wird die Toleranz gegenüber einer unerwünschten Oligomerisierung entscheidend erhöht. Die Eigenschaften der verwendeten Lewisbase wirken sich stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrosilylierung aus. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Studien von KLANKERMAYER, nach welchen die Geschwindigkeit der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrosilylierung von Iminen durch die Anwesenheit der Lewisbase $P(t-Bu)_3$ (**7**) oder $P(Mes)_3$ (**8**) entscheidend verringert wird.^[37] Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung stellt die schwache Koordination des Borans durch die Lewisbase dar. Die Ausbildung dieses „*Encounter Complex*“ (EC) in Lösung wurde durch *Ab-initio*-Studien für eine Reihe von FLPs vorgeschlagen und über NMR-Spektroskopie experimentell bestätigt (Schema 34).^[13b, 14]



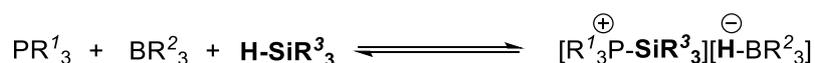
Schema 34: Bildung des "encounter complex" durch ein P/B-FLP gegenüber der Koordination des Fulvens oder des Hydrosilans.

Der EC wird durch dipolare und dispersive Wechselwirkungen der Reste an Lewisbase und Lewisäure gebildet und ist wesentlich schwächer als ein klassisches Lewis-Säure-Base-

Addukt. Er könnte jedoch eine schwächere Olefin-Boran-Präkoordination unterdrücken, welche vermutlich den ersten Schritt einer $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Oligomerisierung des Fulvens darstellt. Die Existenz eines solchen Olefin-Boran-Addukts wurde durch theoretische Studien vorausgesagt und experimentell durch STEPHAN bestätigt.^[61] Durch die Unterdrückung der Bildung des Olefin-Boran-Addukts wird die Aktivierung des Hydrosilans durch das Boran favorisiert. Der Austausch der Reste an der Lewisbase gegen elektronenarme Aromaten resultiert in einem schwächeren *Encounter Complex* und begünstigt zusätzlich die Aktivierung des Hydrosilans. Dies resultiert in einer Erhöhung der Hydrosilylierungsgeschwindigkeit bei Verwendung schwacher Lewisbasen. Gegen diese Erklärung sprechen allerdings Molekuldynamik-Simulationen durch PAPAÍ. Diese sagen voraus, dass im zeitlichen Mittel nur ein kleiner Teil des FLPs als *Encounter Complex* in Lösung vorliegt (2% für $P(t-Bu)_3$ (**7**) / $B(C_6F_5)_3$ (**1**) in Toluol).^[13d]

Eine weitere mögliche Erklärung für die experimentellen Beobachtungen stellt die Reaktion des FLPs mit dem anwesenden Hydrosilan dar (Schema 35). Durch Studien von KLANKERMAYER und ERKER wurde demonstriert, dass P/B-FLPs in der Lage sind Hydrosilane heterolytisch zu spalten.^[37-38] Die Stabilität der entstehenden Silylphosphonium-Hydridoborate ist dabei unter anderem abhängig von der Lewisbasizität des Phosphans. Für starke Lewisbasen wie $P(t-Bu)_3$ sollte daher das Gleichgewicht weiter auf Seiten des Silylphosphonium-Salzes liegen als für sehr schwache Basen wie $P(C_6F_5)_2Ph_2$. Die Verringerung der Hydrosilylierungsgeschwindigkeit bei Verwendung starker Lewisbasen bis hin zum Ausbleiben der Reaktion kann in diesem Fall über zwei mögliche Effekte erklärt werden:

1. Durch heterolytische Spaltung des Hydrosilans wird die Konzentration an freiem Silan und freier Lewissäure verringert.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer möglichen Übertragung des Silylium-Restes von einem $[R_3P-SiR^3_3]^+$ -Kation auf die Fulven-Doppelbindung sinkt mit steigender Lewisbasizität des Phosphans PR_3 .

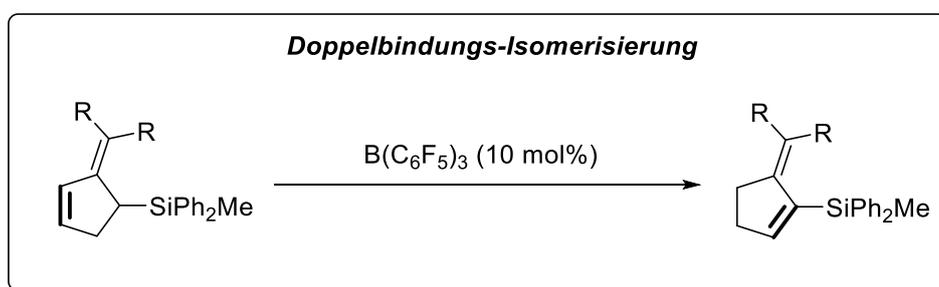


Schema 35: Reversible Spaltung von Hydrosilanen durch FLPs.

Die Silylphosphonium-Salze wurden jedoch über NMR-Spektroskopie nicht detektiert. Aus diesem Grund kann dieser Effekt nur über eine transiente Entstehung des $HSiR_3$ -

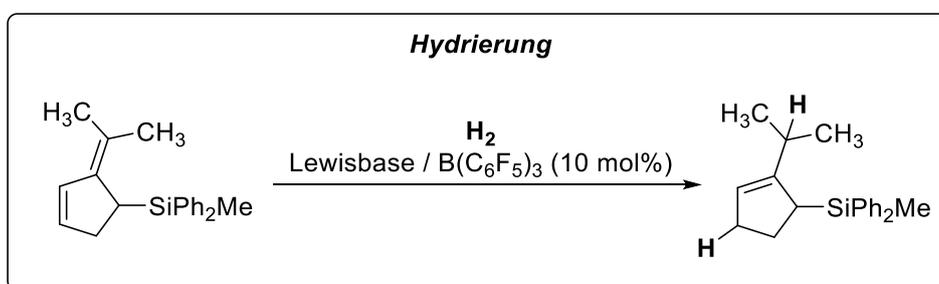
Spaltungsproduktes Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen. Zusätzlich wird eine Oligomerisierung auch ohne die Anwesenheit eines Hydrosilans unterdrückt. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint die Erklärung über die Bildung des *Encounter Complex* wahrscheinlicher. Es kann somit nicht zweifelsfrei geklärt werden, woraus der Reaktivitätsunterschied der FLPs in der Hydrosilylierung resultiert, jedoch bieten die Resultate neue experimentelle Anhaltspunkte, welche zu einem besseren Verständnis einer FLP-katalysierten Hydrosilylierung führen können.

Doppelbindungsisomerisierung



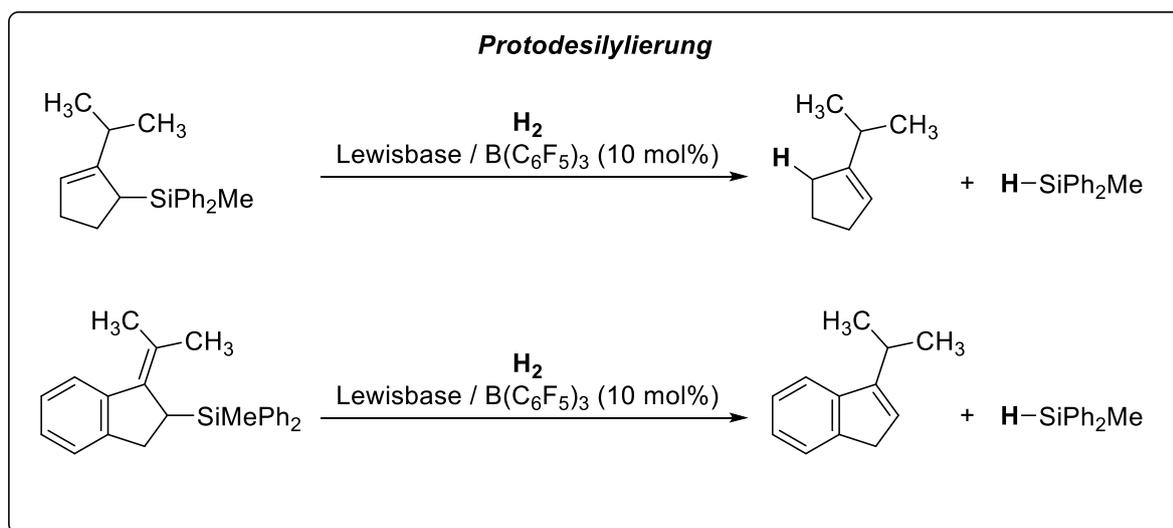
Die Allylsilane, welche über die vorgestellte Hydrosilylierung erhalten werden, reagieren mit katalytischen Mengen an $B(C_6F_5)_3$ unter einer Isomerisierung der Doppelbindung zu den entsprechenden Vinylsilanen. Die Isomerisierung von Doppelbindungen ist ein Schlüsselschritt in vielen Synthesen von komplexen organischen Molekülen.^[62] Häufig sind darüber hinaus Übergangsmetallkatalysatoren für eine solche Reaktion notwendig.^[63] Durch diese Ergebnisse wird erstmals demonstriert, dass $B(C_6F_5)_3$ ein effizienter Katalysator für die Isomerisierung von Allylsilanen zu Vinylsilanen ist.

Hydrierung und Protodesilylierung

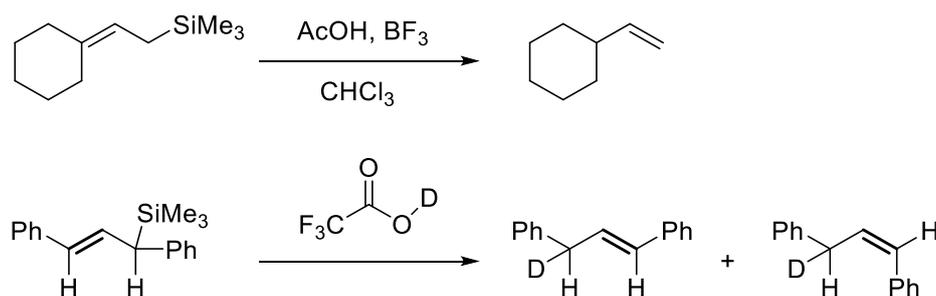


Das Allylsilan **82** kann mittels FLP-katalysierter Hydrierung mit H_2 reduziert werden. Die Reaktion erfolgt hierbei selektiv über eine 1,4-Hydrierung des Dien-Fragments. Dies wurde über Deuterierungsexperimente bestätigt und lässt den Schluss zu, dass während der Reaktion

eine Doppelbindungsmigration stattfindet. Eine 1,4-Addition von Wasserstoff ist für FLP-katalysierte Hydrierung bis *dato* nur anhand von Dienaminen demonstriert worden.^[64] Die Hydrierung klassischer 1,3-Diene wie Cyclopentadien oder Isopren liefert dagegen selektiv das 1,2-Hydrierungsprodukt.^[23] Da für die Hydrosilylierung und die Hydrierung derselbe FLP-Katalysator verwendet werden kann, ist eine sehr einfache Reaktionsführung als Dominoreaktion möglich. Eine solche FLP-katalysierte Domino-Hydrosilylierungs-Hydrierungs-Reaktion ist bisher nur mit Enonen als Ausgangssubstraten bekannt.^[39]

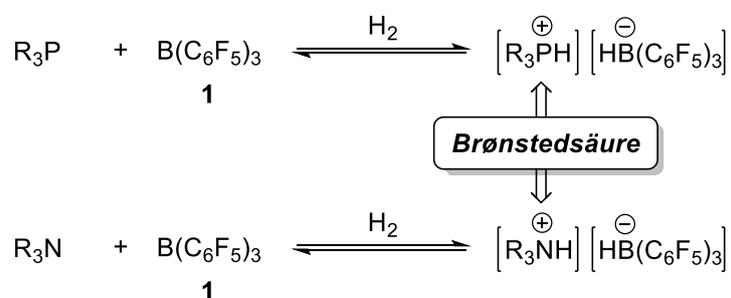


Des Weiteren wurde erstmals demonstriert, dass FLPs die Protodesilylierung von Allylsilanen katalysieren. Eine protolytische Abspaltung von Silyl-Gruppen in Allylstellung wurde u. A. durch FLEMING beschrieben (Schema 36), erfordert häufig jedoch die Verwendung von starken Oxosäuren, da hierbei das [R₃Si]⁺-Fragment als thermodynamisch stabile Siloxyverbindung abgefangen wird.^[65] Die Ergebnisse zeigen, dass basierend auf der FLP-Aktivierung von H₂ eine solche Reaktion auch über einfach durchführbare Hydrogenolyse erreicht wird. Hierbei dient das Hydridoborat als Nukleophil zur Abspaltung der Silylgruppe, was zu einem Hydrosilan als Produkt führt. Dieses Hydrosilan steht somit erneut für eine Reduktion bereit.



Schema 36: Beispiele für eine Protodesilylierung nach FLEMING und KUMADA.

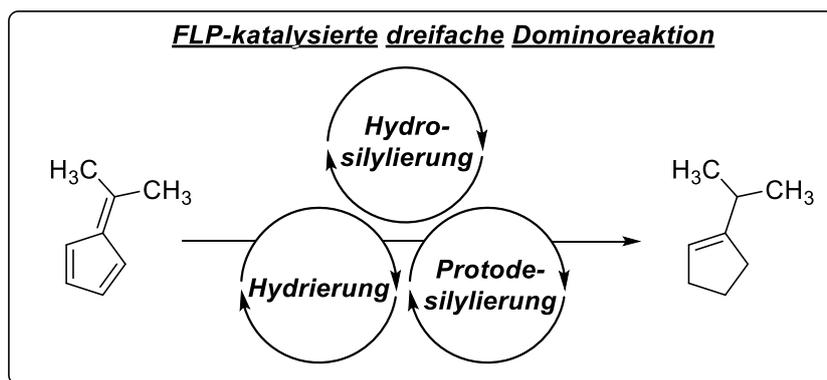
Über die Verwendung von FLPs, bestehend aus verschiedenen Amino- und Phosphanbasen und $B(C_6F_5)_3$, wurde demonstriert, dass die Natur der Lewisbase Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrierung und Protodesilylierung hat. Eine Erklärung hierfür liegt in der Brønstedsäurestärke des $[R_3PH]^+$ bzw. $[R_3NH]^+$ -Kations, welches bei der Wasserstoffaktivierung durch das entsprechende FLP gebildet wird (Tabelle 4). Auf Grund der geringen Brønstedacidität der Phosphonium-Ionen $[H-PR_3]^+$ ($R = t\text{-Bu}$ (**7**), Mes (**8**)) erfolgt für die FLPs **7/1** und **8/1** weder Hydrierung noch Protodesilylierung. Die Beobachtungen bezüglich der anderen FLPs können jedoch nicht einzig über den pK_s -Wert des entstehenden Phosphonium- bzw. Ammonium-Ions erklärt werden. So erfolgt die Hydrierung durch $P(1\text{-Naphth})_3$ (**81**) / $B(C_6F_5)_3$ (**1**) erst nach 24 h bei 50 °C. Die Protodesilylierung erfordert eine Temperaturerhöhung auf 70 °C. Der pK_s -Wert des $[HP(1\text{-Naphth})_3]^+$ -Kations wurde über phototitrimetrische Methoden durch LEITO zu 6.80 in MeCN bestimmt (Eintrag 2). Die Hydrierungsreaktion verläuft mit N,N -Dimethylanilin (**90**) / **1** und $P(C_6F_5)Ph_2$ (**33**) / **1** hingegen bereits bei Raumtemperatur. Eine Protodesilylierung erfolgt bei Verwendung dieser beiden FLPs schon bei 50 °C. Die pK_s -Werte der korrespondierten Säuren überspannen mit 12.20 für $[HNMePh_2]^+$ und 2.80 für $[HP(C_6F_5)Ph_2]^+$ jedoch einen sehr weiten Bereich, in welchem sich auch der pK_s -Wert von $[HP(1\text{-Naphth})_3]^+$ befindet (Einträge 1 und 3). Neben der Brønstedsäurestärke des korrespondierenden Phosphonium- bzw. Ammonium-Kations scheinen somit auch andere Eigenschaften der Lewisbase eine wichtige Rolle zu spielen. Für eine abschließende Klärung dieser Fragestellung sind zusätzliche Experimente bzgl. wichtiger Mechanismen wie der H_2 -Aktivierungs-geschwindigkeit durch die einzelnen FLPs notwendig. Dies bietet weiteren Raum für die Untersuchung dieser Reaktionen und für die Entwicklung neuer effizienterer Katalysatoren.



<i>Eintrag</i>	<i>Korresp. Base</i>	<i>pK_s (R₃PH⁺)</i>	
		<i>o. (R₃NH⁺)^a</i>	<i>Lit.</i>
1	PhNMe ₂ (90)	12.20	[66]
2	P(1-Naphth) ₃ (81)	6.80	[67]
3	P(C ₆ F ₅)Ph ₂ (33)	2.80	[67]

Tabelle 4: pK_s-Werte ausgewählter Ammonium- und Phosphonium-Kationen in MeCN nach LEITO.

Aufbauend auf den untersuchten Reaktionen wurde eine neue milde Reduktion von 6,6-Dimethylfulven (**79**) zu 1-Isopropyl-1-cyclopenten (**94**) entwickelt, welche allein durch FLP-katalysierte Hydrierung oder Hydrosilylierung nicht erzielt wird. Hierbei werden die Katalysezyklen bestehend aus Hydrosilylierung, Hydrierung und Protodesilylierung zu einer einzigen FLP-katalysierten Reaktion verknüpft, in welcher erstmals katalytische Mengen an Hydrosilan und molekularer Wasserstoff zeitgleich als Reduktionsmittel eingesetzt werden.



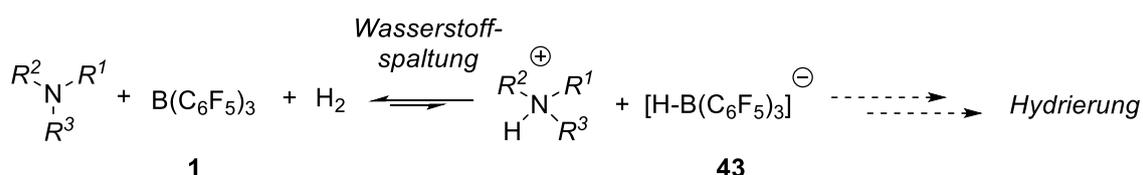
4.2.8 Fazit

Ausgehend von den Aktivierungsmechanismen von Hydrosilanen und Wasserstoff durch FLPs wurde die erste metallfrei katalysierte Reduktion von Pentafulvenen demonstriert. Anhand der Experimente wurde verdeutlicht, dass der Einsatz von FLP-Katalysatoren in der Hydrosilylierung auf Grund von hoher Toleranz gegenüber Oligomerisierung gegenüber der reinen Lewissäure im Vorteil ist. Die Verknüpfung dieser Hydrosilylierung mit FLP-katalysierter Hydrierung führt nicht nur zu einer einfach durchführbaren Dominoreaktion, sondern auch zur Entdeckung einer FLP-katalysierten reduktiven Spaltung von Allylsilanen. Die Untersuchung dieser Protodesilylierungsreaktion führte zur erstmaligen Kombination von drei FLP-Katalysezyklen zu einer katalytischen Reduktion. Hiermit wird eine milde und selektive Reduktion erreicht, die weder über Übergangsmetallkatalyse noch durch konventionelle FLP-vermittelte Hydrierung zugänglich ist.

4.3 Die metallfreie dehydrierende Si-N-Kupplung

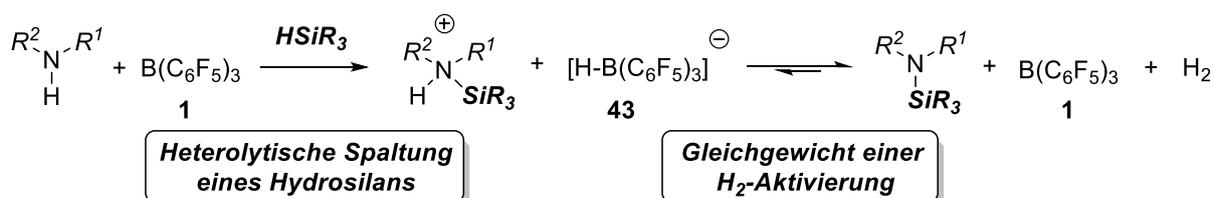
4.3.1 Allgemeines

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die beiden Katalysezyklen von FLP vermittelter Hydrosilylierung und Hydrierung in Dominoreduktionsreaktionen kombiniert werden können. Durch eine konzeptionelle Verknüpfung der beiden Aktivierungsmechanismen kann ebenfalls eine formale $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Oxidation erzielt werden. Als Ausgangspunkt hierfür dient das Konzept der „transienten Wasserstoffaktivierung“.^[23, 67] Nach diesem liegt das Gleichgewicht der H_2 -Spaltung für FLPs, bestehend aus $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und schwachen Lewisbasen, weit auf der Seite der freien Lewisäure und -base (Schema 37). Sollte das Produkt der H_2 -Aktivierung (Onium-Hydridoborat) jedoch über einen alternativen Weg gebildet werden, so sollte dieses unter schneller Freisetzung von H_2 reagieren.



Schema 37: Wasserstoffaktivierung und Hydrierung mit schwachen Aminobasen und $B(C_6F_5)_3$ (**1**).

Die Aktivierung von Hydrosilanen kann einen solchen Alternativweg darstellen. In Vorarbeiten von KLANKERMAYER und ERKER wurde gezeigt, dass P/B-FLPs mit Hydrosilanen unter Bildung des Silylphosphonium-Hydridoborats reagieren.^[37-38] Eine analoge Reaktion mit Aminen als Lewisbasen wurde bis *dato* noch nicht beschrieben. Das Produkt einer Hydrosilan-Spaltung durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und einem primären oder sekundären Amin R^1R^2NH entspricht formal dem Produkt einer Wasserstoffaktivierung durch ein Silylamin $R^1R^2N-SiR_3$ und $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (Schema 38). Für den Fall eines schwach basischen Amins würde diese Situation in einer Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten von freiem H_2 und dem Produkt einer *dehydrierenden Kupplung* resultieren.

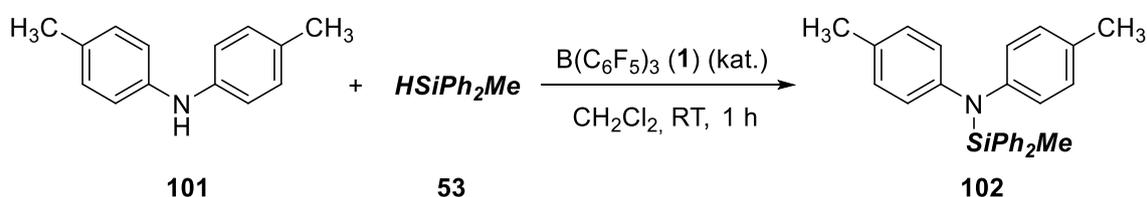


Schema 38: Si-N-Kupplung unter Freisetzung von Wasserstoff.

Die Effektivität einer solchen oxidativen Si-X-Kupplung wurde bis *dato* einzig in der Silylierung von Alkoholen und Thiolen ($X = O, S$) demonstriert.^[29, 68] Die dehydrierende Kupplung von Hydrosilanen mit Aminen liefert einen einfachen und atomökonomischen Zugang zu *N*-Silylaminen. Die konventionelle Darstellung von *N*-Silylaminen erfolgt dagegen über Deprotonierung des Amins und Addition an ein Chlorosilan.^[69] Diese Reaktionsführung ist nicht zuletzt wegen der Toxizität der Chlorosilane und der Notwendigkeit starker Basen problematisch. Durch verschiedene Arbeitsgruppen wurde die oxidative *Si-N*-Kupplung mit metallbasierten Katalysatoren erreicht;^[18, 70] eine metallfrei katalysierte Variante ist dagegen nicht bekannt. Ein metallfrei katalysierter Zugang zu *N*-Silylaminen unter Verwendung von gut zugänglichen Hydrosilanen ist daher von großem Interesse. Aus diesem Grund wurde eine $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte dehydrierende *Si-N*-Kupplung untersucht.

4.3.2 Untersuchung der Reaktivität und Reaktionsspektrum

In ersten Experimenten wurden Diarylamine als mögliche Nucleophile untersucht. Das Gemisch aus Di(*p*-tolyl)amin **101** mit $HSiPh_2Me$ (**53**) und 5 mol% an $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (Tabelle 5) reagiert bereits bei Raumtemperatur unter merklicher Gasentwicklung. Nach einer Stunde wird hierbei selektiv das *N*-Silylamin **102** als einziges Produkt erhalten (95 %, Eintrag 1). Ein Kontrollexperiment in Abwesenheit der Lewisäure **1** führt auch nach Erhöhung der Temperatur bis auf 90 °C zu keiner Reaktion von Amin mit Silan (Eintrag 4). Die Verringerung der Katalysatormenge auf 1 mol% resultiert nicht in einer merklich verringerten Reaktionsgeschwindigkeit und liefert das *N*-Silylamin **102** in guter Ausbeute (73 %) (Eintrag 2). Eine weitere Verringerung der Katalysatormenge auf 0.1 mol% führte dagegen zu keiner Reaktion (Eintrag 3).

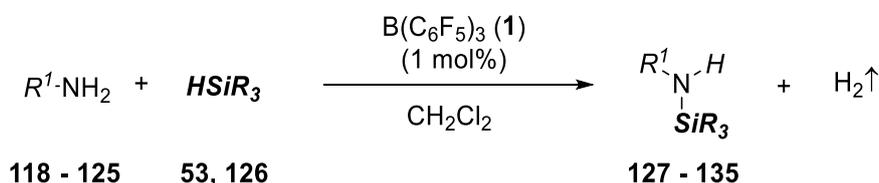


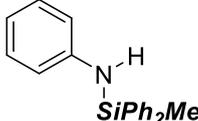
Eintrag	Kat. 1 [mol%]	Ausbeute an 102 [%]
1	5	95
2	1	73 ^a
3	0.1	0
4	0	0

Tabelle 5: B(C₆F₅)₃-katalysierte dehydrierende Silylierung von Di(*p*-tolyl)amin (**101**). Die Reaktion wurde mit 0.1 mmol Amin in CD₂Cl₂ (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD₂Cl₂.^a Reaktion im 1 mmol-Maßstab, 3 M in CH₂Cl₂; isolierte Ausbeute.

Anschließend wurde das Spektrum der Reaktion um weitere Diarylamine und Hydrosilane erweitert (Tabelle 6). Die oxidative Kupplung von HSiMe₂Ph **53** mit Diphenylamin (**104**), Carbazol (**105**) und 3-Ethylcarbazol (**106**) verläuft bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde vollständig und selektiv zu den entsprechenden *N*-Silylaminen in guten bis sehr guten Ausbeuten (**111**: 91 %, Eintrag 1; **112**: 97 %, Eintrag 2; **113**: 83 %, Eintrag 3). Die oxidative Kupplung von 2,7-Dibromcarbazol (**107**) benötigt eine verlängerte Reaktionszeit von 24 h und eine Erhöhung der Katalysatormenge auf 10 mol% **1** (**114**: 95 %, Eintrag 4). Vermutlich führt die geringere Nukleophilie desamins durch die elektronenziehenden Reste zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die *Si-N*-Kupplung mit anderen Hydrosilanen ist ebenfalls möglich. So liefert die Reaktion von HSiEt₃ (**109**) mit Carbazol (**105**) das *N*-Silylamin **115** in 95 % Ausbeute (Eintrag 5). Auch die Funktionalisierung von Disilanen wird anhand der zweifachen Kupplung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (**110**) mit 2 Äquivalenten an Di(*p*-tolyl)amin (**101**) erfolgreich demonstriert (Eintrag 6). Die zweifache *Si-N*-Kupplung von *N,N'*-Diphenyl-1,4-diaminobenzol (**108**) verläuft im 0.1-mmol-Maßstab in 95 % Ausbeute (Eintrag 7). Eine Vergrößerung des Reaktionsansatzes auf 2 mmol an **108** resultierte jedoch in einer Verringerung der Ausbeute an Produkt **115**. Auch ein erhöhter räumlicher Anspruch des Hydrosilans wird schlecht toleriert, so dass mit dem sperrigen Hydrosilan HSi(*i*Pr)₃ keine *Si-N*-Kupplung beobachtet wird.

Nachfolgend wurde untersucht, ob das Konzept der dehydrierenden *Si-N*-Kupplung auf Anilinderivate übertragbar ist. Diese weisen eine höhere Nucleophilie als Diarylamine auf, was zwar die Addition an das Silan erleichtert, jedoch auch in zunehmender Adduktbildung mit $B(C_6F_5)_3$ resultiert. Die *N*-Silylierung von Anilin (**118**) verläuft aus diesem Grund nicht bei Raumtemperatur. Eine Verlängerung der Reaktionszeit (72 h) und Erhöhung der Temperatur auf 70 °C liefert aber die selektive Umsetzung von Anilin (**118**) mit 1 Äquivalent an $HSiPh_2Me$ (**53**) und 1 mol% $B(C_6F_5)_3$ (**1**) zum *N*-Silylanilin **127** in einer sehr guten Ausbeute von 90 % (Tabelle 7, Eintrag 1). Auch *ortho*-alkylsubstituierte Aniline (2,6-Dimethylanilin (**119**), 2-*Tert*-Butylanilin (**120**)) werden unter analogen Bedingungen nach 48 h selektiv gekuppelt (**128**: 90 %, Eintrag 2; **129**: 93 %, Eintrag 3). Elektronenziehende Chlorosubstituenten werden in der Reaktion problemlos toleriert und führen zu einer merklichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. So werden die Produkte der Kupplungen von 2-Methyl-3-Chloranilin (**121**) und 2-Chloranilin (**122**) mit $HSiPh_2Me$ (**53**) bei 60 °C bereits nach 36 bzw. 24 Stunden in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (**130**: 97 %, Eintrag 3; **131**: 91 %, Eintrag 4). Die Kupplung von 2,6-Dichloro- (**123**) und 3,5-Bis(trifluormethyl)anilin (**124**) verläuft dagegen bereits bei Raumtemperatur und liefert **132** in 88 % (36 h, Eintrag 6) und **133** in 97 % Ausbeute (24 h, Eintrag 7). Auch die Kupplung von *N,N'*-Diaryldiaminen mit Hydrosilanen erfolgt unter analogen Bedingungen. So reagiert *N,N'*-Diphenylethyldiamin (**125**) mit 2 Äquivalenten an $HSiMePh_2$ (**53**) selektiv zum *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-disilylethyldiamin **134** (Eintrag 8). Die *Si-N*-Kupplung desselben Diamins mit 1 Äquivalent an $PhSiH_3$ (**126**) liefert selektiv den Heterozyklus **135** als Produkt (Eintrag 9). Diese Reaktion demonstriert, dass mehrfache Kupplung an einem Hydrosilanmolekül stattfindet, wenn dieses mehr als ein hydridisches Wasserstoffatom trägt.



<i>Eintrag</i>	<i>Zeit</i> [h]	<i>Temp.</i> [°C]	<i>Nr.</i>	<i>Produkt</i>	<i>Ausbeute</i> [%]
1	72	70	127		90 ^a

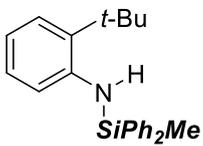
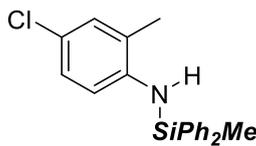
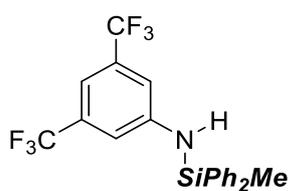
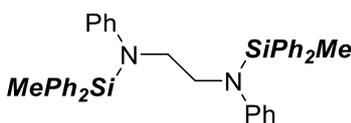
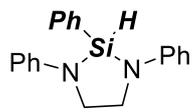
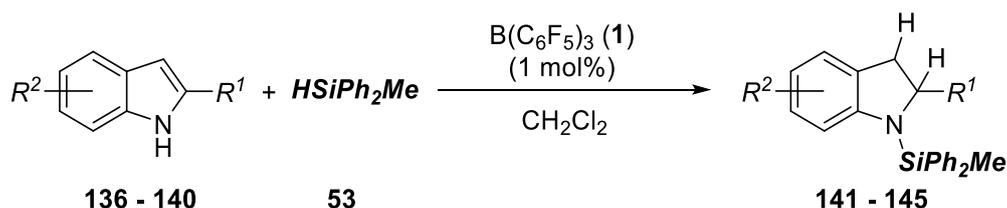
2	48	70	128		90
3	48	70	129		93
4	36	60	130		97
5	24	60	131		91
6	36	25	132		88
7	24	25	133		97
8	24	70	134		92 ^a
9	24	60	135		83

Tabelle 7: Dehydrierende *N*-Silylierung von Anilinen. Die Reaktion wurde mit 1.0 mmol an Amin in CH₂Cl₂ (3 M) durchgeführt. Ausbeuten nach Isolierung. ^a Reaktion mit 2 mol% B(C₆F₅)₃.

Die Ergebnisse zeigen, dass die **1** katalysierte dehydrierende *Si-N*-Kupplung auch für Anilinderivate in ausgezeichneter Selektivität und Ausbeute verläuft. Auf Grund der Ausbildung von *N-B*-Lewisaddukten erfordert die Reaktion eine Erhöhung der Temperatur. Elektronenziehende Substituenten am Amin setzen die Nukleophilie herab und erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit.

4.3.3 Reduktive *N*-Silylierung von Indolen

Anschließend wurde die oxidative Kupplung von Hydrosilanen mit *N*-Heterozyklen untersucht. Während mit Pyrrol keine Reaktion beobachtet wird, reagieren Indole unter Erhöhung der Reaktionstemperatur. Anstatt einer Freisetzung von Wasserstoff liefert die Reaktion von Indolen jedoch in allen Fällen *N*-Silylindoline als Produkte (Tabelle 8). So wird bei der Kupplung von Indol **136** mit HSiPh_2Me **53** das *N*-Silylindolin **141** in 46 % Ausbeute nach 72 h erhalten (46 %, Eintrag 1). Auch 2-Methylindol (**137**) und 2,3-Dimethylindol (**138**) reagieren selektiv zu den entsprechenden Indolinen **142** und **143** (Einträge 2 und 3). Die Reaktion verläuft für 2,3-Dimethylindolin (**138**) unter hoher Diastereoselektivität und liefert das Produkt **143** in einem Diastereomerenverhältnis von *cis* : *trans* = 10 : 1. Die reduktive *Si-N*-Kupplung von 2-Phenylindol **139** und 5-Chlorindol **140** zum *N*-Silyl-2-Phenylindolin **144** bzw. *N*-Silyl-5-Chlorindolin **145** verläuft ebenfalls in sehr guter Ausbeute von 96 % und 77 % (Einträge 4 und 5).



Eintrag	Zeit [h]	Temp. [°C]	Nr.	Produkt	Ausbeute [%]
1	72	70	141		46 ^a
2	48	70	142		81
3	48	70	143		50 (d. r. <i>cis</i> : <i>trans</i> 10:1)
4	36	60	144		96

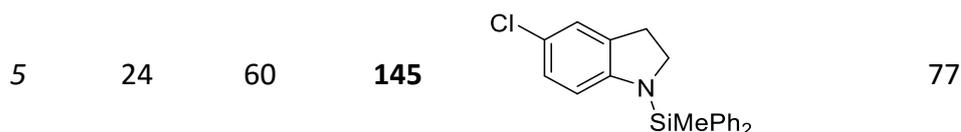
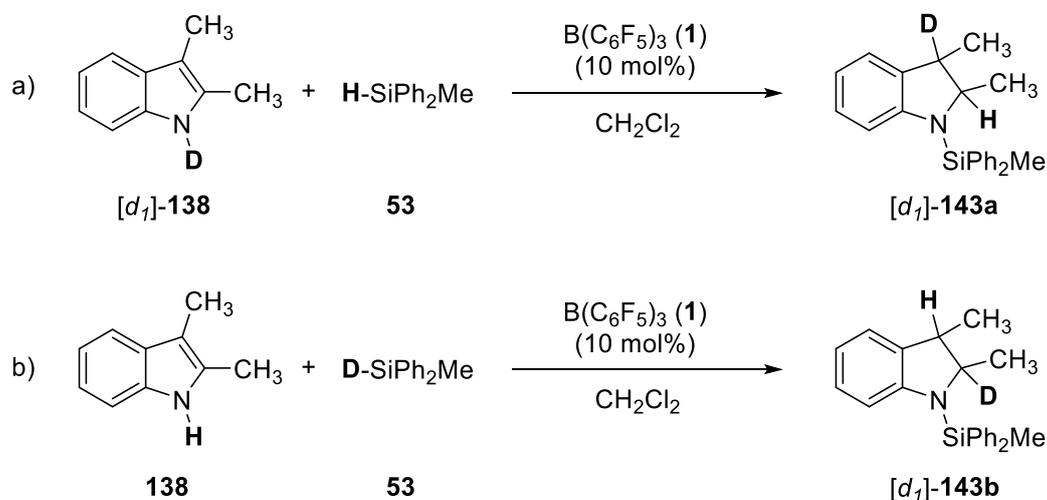


Tabelle 8: Reduktive Silylierung von Indolen. Die Reaktion wurde mit 1.0 mmol an Indol in CH_2Cl_2 (3 M) durchgeführt. Ausbeuten nach Isolierung. ^a Reaktion im 0.1 mmol-Maßstab mit 10 mol% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 3 M in CD_2Cl_2 . Ausbeuten wurden per ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

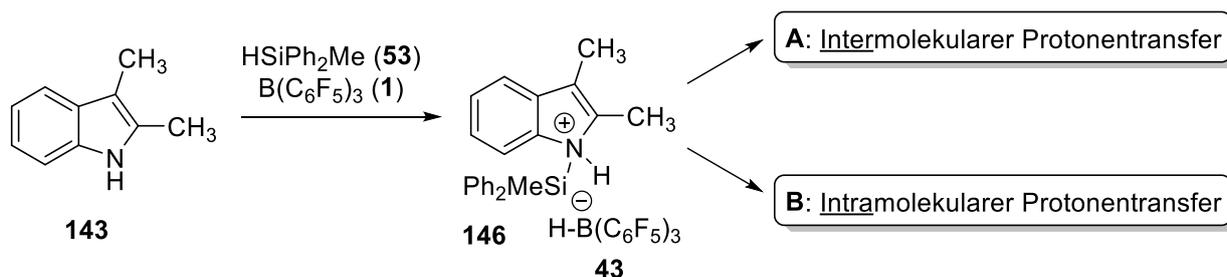
4.3.4 Mechanistische Untersuchungen zur reduktiven *N*-Silylierung von Indolen

Nachfolgend wurde der Mechanismus der reduktiven Silylierung von Indolen über Deuterierungsexperimente untersucht. Hierfür wurde zunächst das an 1-Position deuterierte 2,3-Dimethylindol [d_1]-**138** mit 1 Äquivalent an Hydrosilan **53** und 10 mol% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) umgesetzt (Schema 39, a). Die Reaktion liefert das an 3-Position deuterierte *N*-Silyl-2,3-Dimethylindolin [d_1]-**143a** als Produkt in 90% Ausbeute. Die Reaktion von 2,3-Dimethylindol mit dem Deuteriosilan [d_1]-**53** liefert dagegen das an 2-Position deuterierte *N*-Silylindolin [d_1]-**143b** (Schema 39, b).

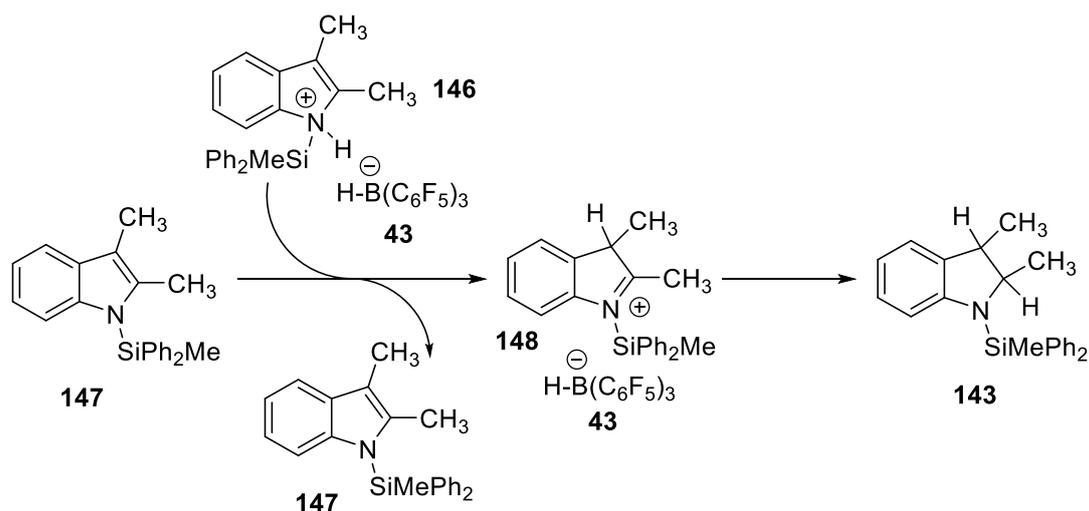


Schema 39: Deuterierungsexperimente zur reduktiven Silylierung von Indolen. Die Reaktionen wurden im 0.1 mmol Maßstab in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Diese Experimente zeigen, dass das Proton in 1-Position der Ausgangsverbindung 2,3-Dimethylindol (**138**) sich nach der Reaktion an der 3-Position des *N*-Silylindolins **143** befindet. Dem gegenüber entspricht das H-Atom an 2-Position des *N*-Silylindolins **143** dem Hydrid des eingesetzten Hydrosilans **53**. Diese Ergebnisse lassen auf zwei mögliche Reaktionswege, ausgehend von der nukleophilen Reaktion des Indols mit dem Hydrosilan zum *N*-Silylindolium Kation **146** und dem Hydridoborat-Anion **43**, schließen:

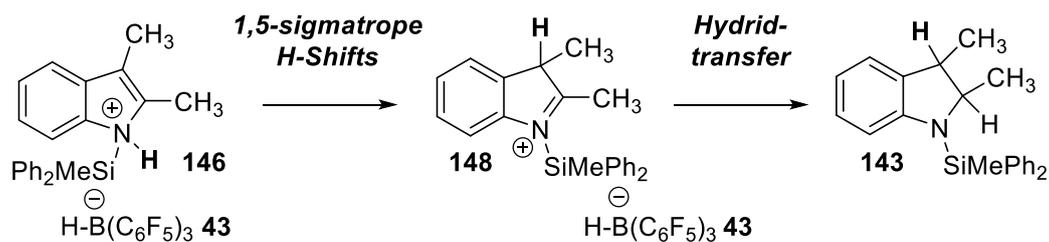


a) *Intermolekularer Protonentransfer*: Das *N*-Silylindolium-Kation **146** ist auf Grund seiner hohen Brønstedacidität dazu in der Lage, sein Proton auf die Doppelbindung eines zweiten Indols **143** oder *N*-Silylindols **147** zu übertragen (Schema 40). Das entstehende *N*-Silyliminium-Kation **148** wird anschließend durch das Hydridoborat **43** zum *N*-Silylindolin **143** reduziert.



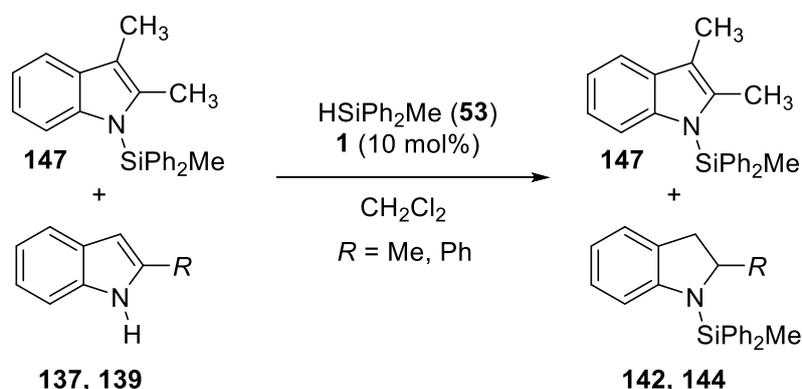
Schema 40: Möglicher intermolekularer Mechanismus der reduktiven *N*-Silylierung von Indolen.

b) *Intramolekularer Protonentransfer*: Das *N*-Silylindolium-Kation **146** durchläuft eine Serie von 1,5-sigmatropen *H*-Shifts zum *N*-Silyliminium-Kation **147** und wird anschließend durch das Hydridoborat **43** reduziert (Schema 41).



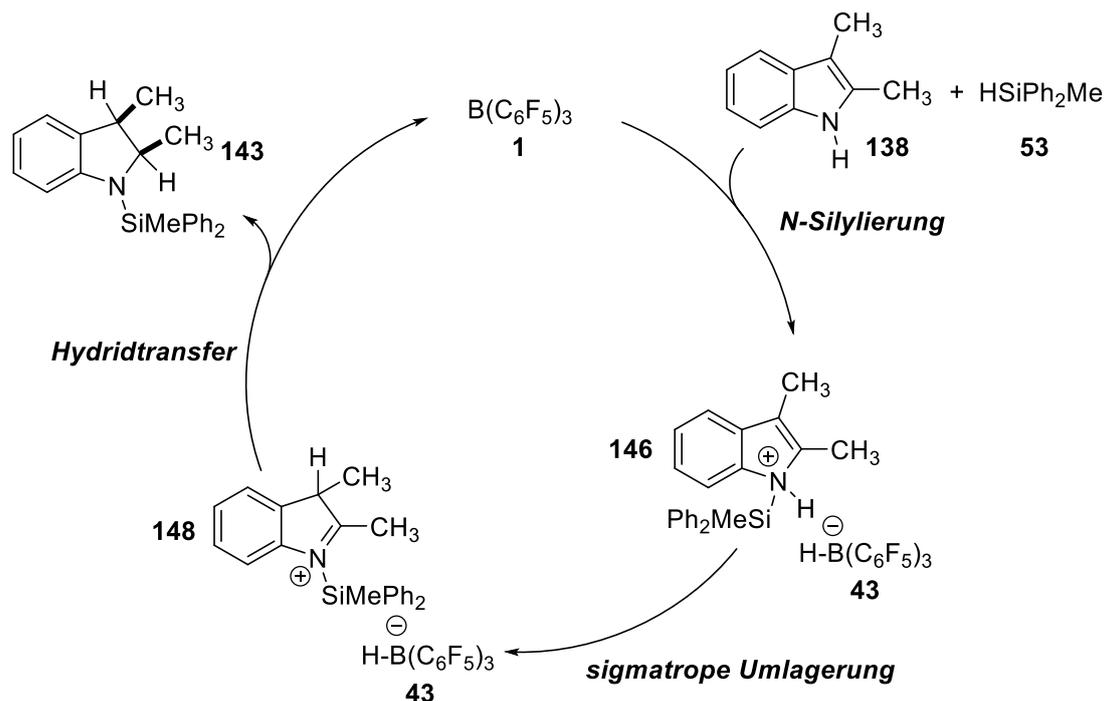
Schema 41: Möglicher intramolekularer Mechanismus der reduktiven *N*-Silylierung von Indolen.

Um zu überprüfen, welcher der beiden Mechanismen eher dem realen Reaktionsverlauf entspricht, wurde die reduktive *N*-Silylierung von 2-Methylindol (**137**) und 2-Phenylindol (**139**) unter Anwesenheit von *N*-(Diphenylmethylsilyl)-2,3-Dimethylindol (**147**) durchgeführt (Schema 42). Im Falle eines intermolekularen Mechanismus nach Modell A müsste zumindest teilweise das Reduktionsprodukt *N*-(Diphenylmethylsilyl)-2,3-Dimethylindolin (**143**) entstehen. Die Reaktion von 2-Methylindol (**137**) mit HSiPh₂Me (**53**) und 10 mol% B(C₆F₅)₃ unter Anwesenheit von 1 Äquivalent des *N*-Silylindols **147** liefert ausschließlich *N*-(Diphenylmethylsilyl)-2-Methylindolin **142**. Auch bei der analogen Reaktion von 2-Phenylindol (**139**) wird einzig das *N*-(Diphenylmethylsilyl)-2-Phenylindolin (**144**) gebildet. Eine Reduktion des *N*-(Diphenylmethylsilyl)-2,3-Dimethylindols (**147**) findet dagegen in beiden Fällen nur in Spuren statt.



Schema 42: Experiment zur möglichen Transferhydrierung. Die Reaktionen wurden im 0.1 mmol Maßstab in CD₂Cl₂ (0.5 ml, 0.2 M) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD₂Cl₂.

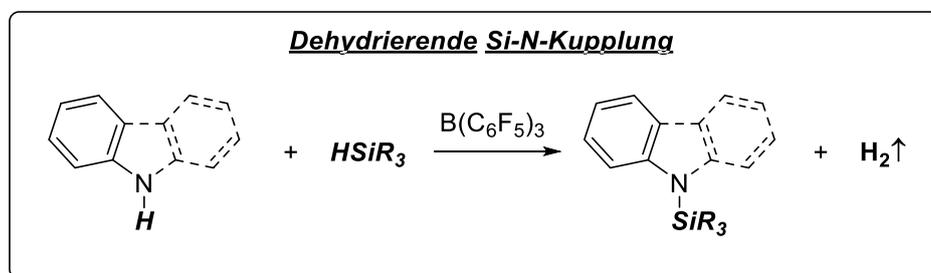
Dieses Experiment legt nahe, dass die Reaktion nicht über einen intermolekularen Protonentransfer und stattdessen über eine Serie von sigmatropen 1,5-Shifts verläuft. Gestützt durch die Experimente wird der Mechanismus der reduktiven *N*-Silylierung von Indolen anhand der Reaktion 2,3-Dimethylindol (**138**) mit HSiPh₂Me (**53**) und **1** wie folgt formuliert (Schema 43): Über Aktivierung des Hydrosilans durch B(C₆F₅)₃ (**1**) und nukleophilen Angriff durch das Indol **138** entsteht das *N*-Silylindolium-Kation **146** und das [H-B(C₆F₅)₃]-Anion (**53**). Dieses reagiert in einer sigmatropen Umlagerung zum *N*-Silyliminium-Kation **148**, welches anschließend durch das Hydridoborat **53** zum *N*-Silylindolin **143** reduziert wird.



Schema 43: Mechanismus der reduktiven N-Silylierung von Indolen.

4.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

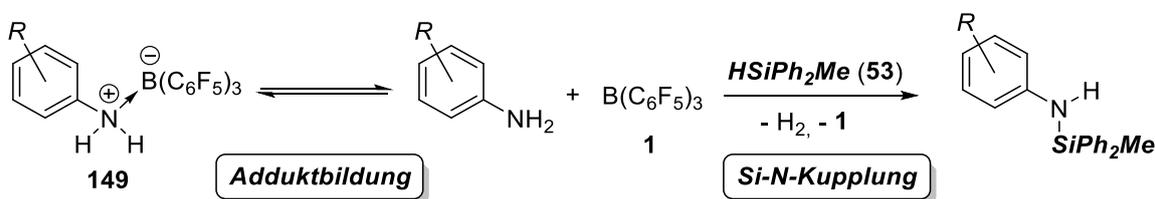
Dehydrierende Si-N-Kupplung von Diarylaminen und Anilinen



Die Ergebnisse demonstrieren, dass $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ ein effizienter Katalysator für die oxidative Kupplung von Aminen und Hydrosilanen ist. Die vollständige Reaktion der meisten Diarylamine erfolgt bereits innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur. Hingegen wird die Kupplung von elektronenreichen Anilinderivaten erst nach Erhöhung der Reaktions-temperatur erreicht. Elektronenziehende Substituenten am Aromaten erhöhen dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Beobachtungen können durch zwei Effekte erklärt werden, welche beide in Korrelation mit elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Anilinderivats stehen:

1. Stärke des Addukts zwischen Anilin und $B(C_6F_5)_3$

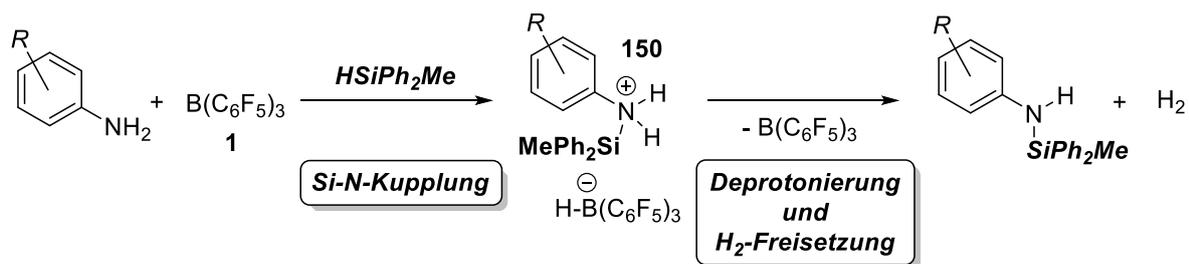
Die eingesetzten Aniline weisen nur eine geringe sterische Abschirmung auf und sind bessere Nucleophile als Diarylamine. Dies resultiert in der Entstehung eines N/B-Lewisaddukts **149** zwischen dem Anilin und der Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ (Schema 44). Durch Erhöhung der Temperatur wird das Gleichgewicht der Adduktbildung zu Gunsten der freien Lewisäure und dem freien Amin verschoben,^[13b] wodurch die *Si-N*-Kupplung ermöglicht wird. Durch elektronenziehende Substituenten wird die Nucleophilie desamins herabgesetzt, was in einem schwächeren N/B-Addukt resultiert und die Reaktionsgeschwindigkeit der *Si-N*-Kupplung erhöht.



Schema 44: Adduktbildung von Anilinen und $B(C_6F_5)_3$.

2. Basizität des Amins und Acidität des korrespondierenden Silylammonium-Kations

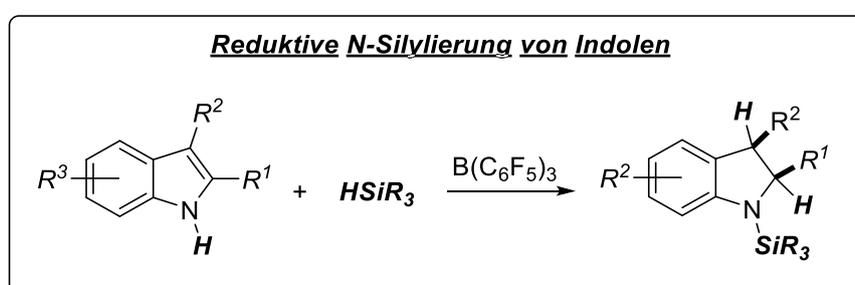
Eine weitere Begründung liegt in der Stabilität des Silylammonium-Kations **150**, welches nach dem *Si-N*-Kupplungsschritt gebildet wird (Tabelle 9). Durch elektronenziehende Reste am Anilingrundgerüst wird die Brønstedsäurestärke des Silylammonium-Kations **150** erhöht, was in einer schnelleren Protonierung des Hydridoborats und der Freisetzung von Wasserstoff resultiert. Hierbei können die Brønstedaciditäten der Silylammonium-Kationen relativ zueinander über Vergleich der pK_s -Werte der korrespondierenden Anilinium-Kationen ($[ArNH_3]^+$) abgeschätzt werden. Hierdurch wird deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der *N*-Silylierung mit der Brønstedsäurestärke des Anilinium-Kations des korrespondierenden eingesetzten Anilinderivats korreliert. Anilin (**118**) und 2,6-Dimethylanilin (**119**), welche schwachsaure Anilinium-Kationen bilden (Einträge 1 und 2), reagieren langsamer als die chlorierten Anilinderivate **122** und **123**, welche starke korrespondierende Säuren ausbilden (Eintrag 3 und 4). Aus diesem Grund erfolgt die Reaktion für 2,6-Dichloranilin und Diphenylamin, welche korrespondierende Anilinium-Kationen vergleichbarer Brønstedsäurestärke ausbilden, bereits bei Raumtemperatur.



Eintrag	Amin	pK_s (ArNH_3^+) ^[66]
1	(119)	14.13
2	(118)	10.62
3	(122)	7.86
4	(123)	5.06
5	(104)	5.97

Tabelle 9: pK_s -Werte der korrespondierenden Ammonium-Kationen der Anilinderivate in MeCN.

Reduktive Kupplung von Indolen



Des Weiteren wurde demonstriert, dass die $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Reaktion von Indolen mit HSiPh_2Me selektiv zu *N*-Silylindolinen führt. Die konventionelle Darstellung dieser Verbindungen erfolgt häufig in einer zweistufigen Reaktion ausgehend, vom leichter

zugänglichen Indol. Dieses muss vor oder nach der *N*-Silylierung zum entsprechenden Indolin reduziert werden.^[71] Hierfür ist oft ein großer Überschuss an Borhydriden als Reduktionsmittel notwendig. Eine reduktive *N*-Silylierung ist bislang katalytisch nur durch OESTREICH mit einem Ruthenium-Katalysator beschrieben.^[70h] Eine $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Reduktion von Indolen mit Hydrosilanen wurde durch ZHANG vorgestellt, liefert jedoch direkt die Indoline als Produkte und beschränkt sich auf Indol und *N*-Methylindol als Substrate.^[70e] Aus diesen Gesichtspunkten heraus ist die Erschließung einer neuen Synthese von *N*-Silylindolinen hochinteressant.

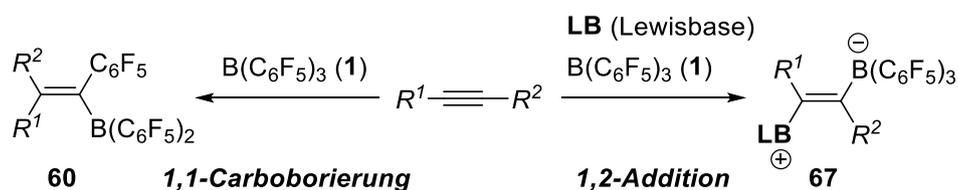
4.3.6 Fazit

Zusammenfassend wird erstmals die metallfrei katalysierte dehydrierende Kupplung von Aminen mit Hydrosilanen zu *N*-Silylaminen vorgestellt. Die Reaktion verläuft für eine große Bandbreite an (Di)Arylaminen und Hydrosilanen in sehr guten Selektivitäten und Ausbeuten. Dabei bildet molekularer Wasserstoff H_2 das einzige Nebenprodukt. Die Ergebnisse demonstrieren, dass die Aktivierung von Hydrosilan einen einfachen Zugang zu Silylaminen bildet, ohne den Einsatz von Metallkatalysatoren oder die Verwendung von toxischen Chlorosilanen. Für Indole liefert die Reaktion unter analogen Bedingungen *N*-Silylindoline. Eine solche metallfrei katalytische reduktive *N*-Silylierung ist bis *dato* nur mit Ruthenium-Katalysatoren beschrieben und stellt eine neue metallfrei katalysierte Alternative für die Darstellung dieser Verbindungsklasse dar. Insgesamt führte die konzeptuelle Verknüpfung der bekannten FLP-Aktivierungsmechanismen (H_2 -Aktivierung und Hydrosilanaktivierung) somit zur Erschließung neuartiger Reaktivität.

4.4 Die FLP-katalysierte Zyklusisomerisierung von 1,5-Eninen

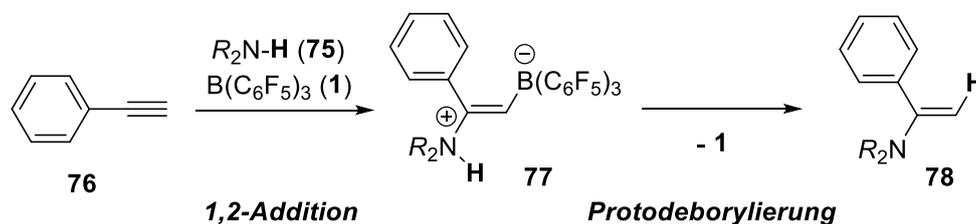
4.4.1 Allgemeines

Frustrierte Lewispaare und die Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) können auf unterschiedliche Weisen mit C-C-Dreifachbindungen reagieren. Die Reaktion von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) mit einem Alkin verläuft ohne die Anwesenheit einer Lewisbase häufig unter irreversiblen Transfer einer C_6F_5 -Gruppe zum Alkenylboran **60** (Schema 45, links).^[21c, 46] Die Reaktion eines Lewispaares mit einem Alkin führt hingegen zur 1,2-Addition an die Dreifachbindung (Schema 45, rechts).^[48] Das erhaltene Alkenylborat (**67**) ist in der Regel jedoch sehr unreaktiv, wodurch dieser Aktivierungsmechanismus noch bis vor kurzem nicht für eine katalytische Anwendung genutzt werden konnte.



Schema 45: Reaktivität von Alkinen gegenüber $B(C_6F_5)_3$ (links) und Lewispaaren (rechts).

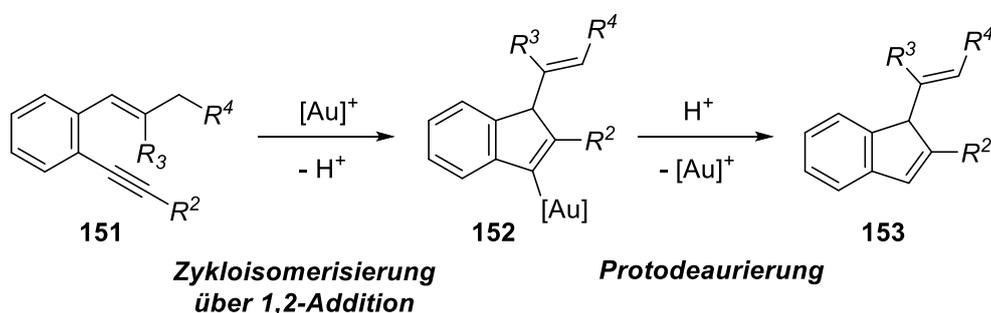
Diese Problematik wurde erstmals durch STEPHAN *et al.* bei der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydroaminierung von terminalen Alkinen gelöst (Schema 46).^[51] Die Reaktion verläuft über die vorgestellte 1,2-Addition durch das Lewispaar an das Alkin. Den Schlüsselschritt zum katalytischen *Turnover* stellt eine Protodeborylierung durch das entstehende Ammonium-Ion dar. Hierbei wird selektiv die Bor-Alkenkohlenstoffbindung durch Protolyse gespalten und die Lewisäure **1** freigesetzt.



Schema 46: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydroaminierung terminaler Alkine.

Die Reaktion weist große Ähnlichkeit zur Gold(I)-katalysierten Zyklusisomerisierung^[72] von 1-Alken-5-Alkinen (**151**) (nachfolgend: 1,5-Enine) auf (Schema 47).^[73] Diese erfolgt über Au(I)-induzierte Zyklisierung zum 3-aurierten Indenderivat (**152**). Auch in diesem Fall ermöglicht

eine Protolysereaktion (Protodeaurierung) die Regeneration des Au-Katalysators unter Bildung des Produktes **153**.

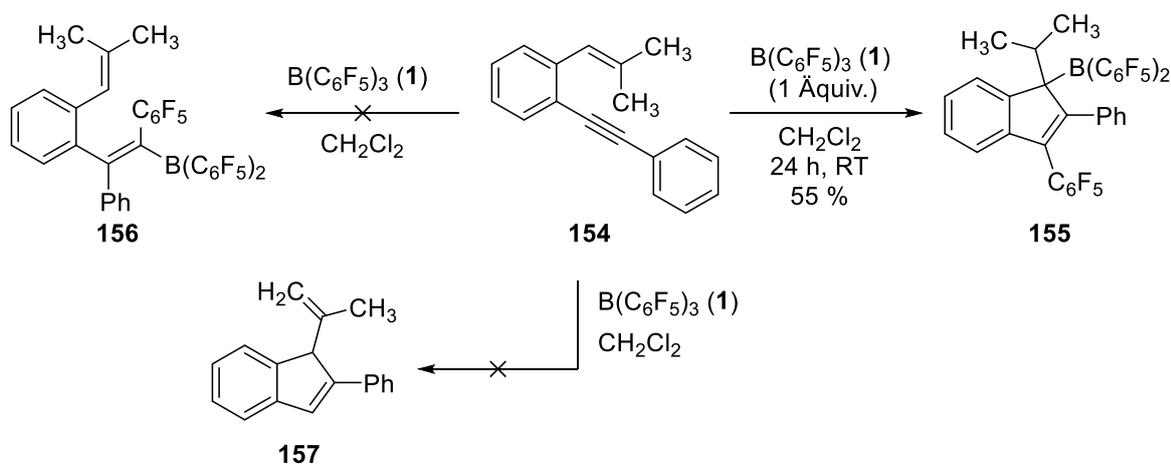


Schema 47: Gold(I)-katalysierte Zykloisomerisierung von 1,5-Eninen.

Die Ähnlichkeit beider Reaktionsmechanismen legt die Vermutung nahe, dass eine solche Reaktion auch mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) oder frustrierten Lewispaaren möglich sein könnte. Die Untersuchungen dieser Reaktion stellen den Gegenstand des nachfolgenden Kapitels dar.

4.4.2 Addition und Carboborierung

In ersten Experimenten wurde die Reaktivität von **1** gegenüber einem 1,5-Enin untersucht. Als Substrat wurde hierfür 2-(*Isobutenyl*)tolan (**154**) gewählt, da die Gold(I)-katalysierte Zykloisomerisierung dieser Verbindung bereits eingehend erforscht wurde. Die Reaktion von **154** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) liefert das Indenderivat **155** als Hauptprodukt in 55 %iger Ausbeute (Schema 48, rechts). Das 1,1-Carboborierungsprodukt **156** (Schema 48, links) oder das Zykloisomerisierungsprodukt **157** (Schema 48, unten) werden dagegen nicht gebildet.



Schema 48: Reaktion von 2-(*Isobutenyl*)tolan (**154**) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**).

Die Struktur des Produktes **155** wurde zweifelsfrei durch NMR Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse verifiziert (Abbildung 6). Die chemische Verschiebung des Signals im

^{11}B -NMR Spektrum ($\delta = 68.9$ ppm (s) in CD_2Cl_2) stimmt mit denen literaturbekannter Verbindungen mit einer $\text{R-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Struktur (R = aliphatischer Rest) überein.^[46a] Die Summe der Bor-Kohlenstoff-Bindungswinkel in der Kristallstruktur beträgt 359° und bestätigt die Bildung des trigonalen Borzentrums. Des Weiteren wird durch den C-C-Bindungsabstand zwischen den Atomen C8 und C9 ($1.355(2)$ Å) das Indengerüst verifiziert (typischer Bindungsabstand in Indenen entspr. 1.350 Å).^[74]

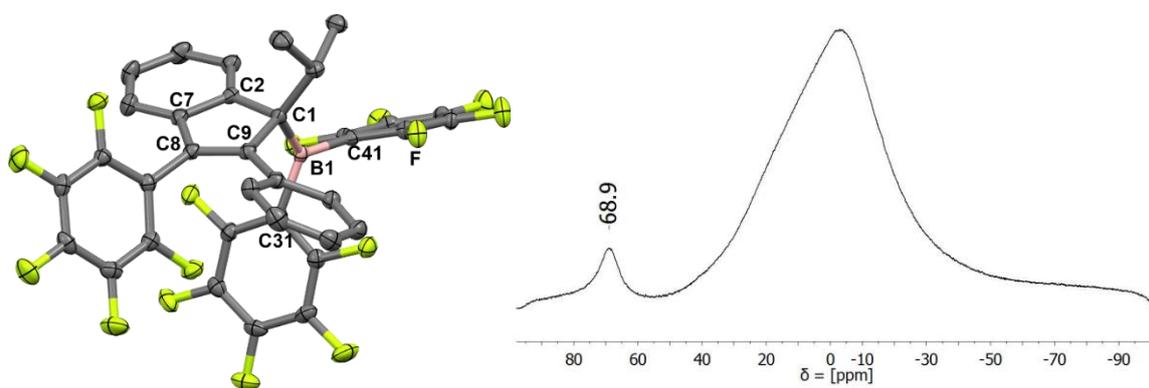
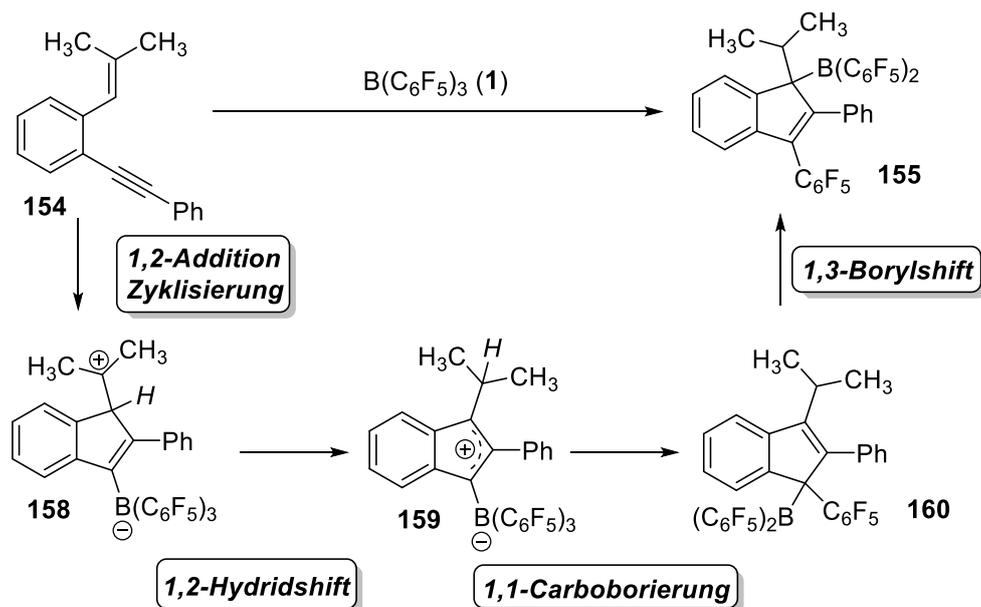


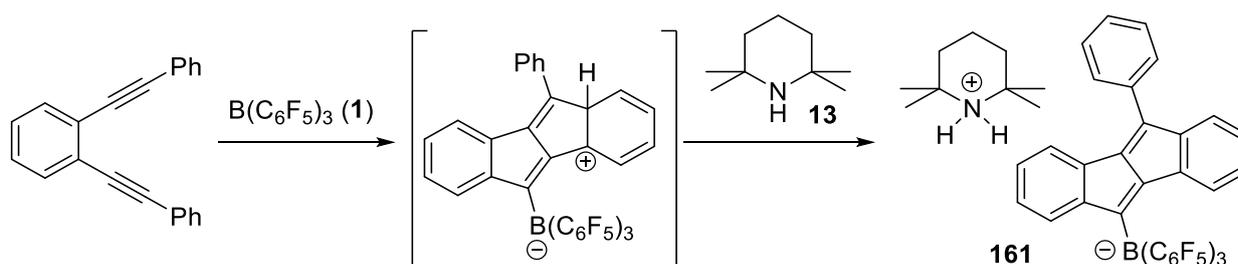
Abbildung 6: Kristallstruktur und ^{11}B -NMR Spektrum der Verbindung **155**. (Zusätzlich zu sehen ist das Signal des Borosilikats des NMR-Röhrchens.)

Gestützt von DFT-Berechnung durch GRIMME *et al.* (s. Abschnitt 4.4.6) wird der Mechanismus der Reaktion wie folgt formuliert (Schema 49): Durch elektrophile Reaktion des Borans **1** mit dem Alkin **154** erfolgt eine 5-Endo-Dig-Zyklisierung zum Carbokation **158**. Dieses reagiert unter 1,2-Hydridshift zum Zwitterion **159**. Durch die nukleophile Übertragung einer C_6F_5 -Einheit auf den Ring wird anschließend das Carboborierungsprodukt **160** erhalten. Dieses durchläuft abschließend einen 1,3-Borylshift zum geminal alkylierten Boran **155**.



Schema 49: Mechanismus der Reaktion zum Indenylboran **155**.

Die Reaktion demonstriert, dass die Zyklisierung von 2-(Isobutenyl)tolan (**154**) durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) induziert wird. Der Reaktionsverlauf weist darüber hinaus Ähnlichkeit zur Umsetzung von 1,2-Bis(phenylethynyl)benzol (**61**) mit **1** zu Dibenzopentalenderivaten durch ERKER *et al.* auf.^[47] Dabei wurde gezeigt, dass eine Carboborierung durch Anwesenheit von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (**13**, nachfolgend: TMP) unter Bildung des Ammoniumborates **161** unterdrückt wird (Schema 50). Aus diesem Grund wurde die Reaktion von **154** mit FLPs untersucht.

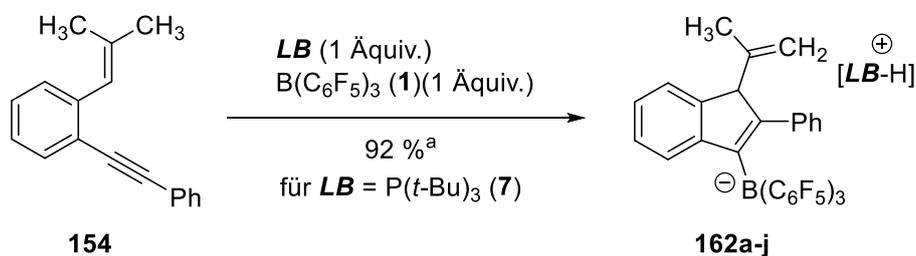


Schema 50: $B(C_6F_5)_3$ -induzierte Zyklisierung von 1,2-Bis(phenylethynyl)benzol nach ERKER.^[47]

4.4.3 Einfluss der Lewisbase und Protodeborylierung

Um den Einfluss einer Lewisbase auf die Zyklisierung von 2-(Isobutenyl)tolan (**154**) zu untersuchen, wurde die Reaktion mit Lewispaaren, bestehend aus $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und einer Auswahl von Phosphanen und Aminen, durchgeführt. Die äquimolare Umsetzung von **154** mit dem FLP $P(t-Bu)_3$ (**7**)/**1** liefert nach 1 Stunde bei Raumtemperatur das *H*-Phosphonium-

Boratsalz **162a** (92 %) als einziges Produkt (Tabelle 10, Eintrag 1). Analog werden die Phosphoniumborate **162b**, **162c**, **162e** und **162g** bei Verwendung der Phosphane PMes_3 (**8**), $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (**66**), $\text{P}(1\text{-Naphth})_3$ (**81**) und $\text{P}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{Ph}$ (**164**) (Einträge 2, 3, 5 und 7) und die entsprechenden Ammoniumborate **162h**, **162i** und **162j** für TMP (**13**), 2,6-Lutidin (**15**) und *N,N*-Dimethylanilin (**90**) gebildet (Einträge 9, 10 und 11). Das Produkt der Carboborierungs-Umlagerungskaskade **155** wird bei Verwendung dieser Lewisbasen nicht gebildet. Einzig für die sehr schwachen Basen $\text{P}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Ph}$ (**164**) und NPh_2Me (**166**) erfolgt keine Reaktion zu dem korrespondierenden Oniumborat **162** (Einträge 8 und 12). Stattdessen werden substantielle Mengen an Indenylboran **155** und nicht näher analysierten Nebenprodukten gebildet.



Eintrag	Lewisbase	Bildung von			
		162 ?	155 ?		
Phosphane	1	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (7) ^a	✓	162a	✗
	2	$\text{P}(\text{Mes})_3$ (8)	✓	162b	✗
	3	$\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (66)	✓	162c	✗
	4	PPh_3 (68)	✓	162d	✗
	5	$\text{P}(1\text{-Naphth})_3$ (81)	✓	162e	✗
	6	$\text{P}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{Ph}_2$ (163)	✓	162f	✗
	7	$\text{P}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{Ph}$ (164)	✓	162g	✗
	8	$\text{P}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Ph}$ (165)	✗	--	✓
Amine	9	TMP (13)	✓	162h	✗
	10	2,6-Lutidin (15)	✓	162i	✗
	11	NMe_2Ph (90)	✓	162j	✗

12 NPh₂Me (166)

x

--

✓

Tabelle 10: Reaktion von 2-(Isobutenyl)tolan (**154**) mit frustrierten Lewispaaren. Die Reaktionen wurden mit 0.1 mmol 2-(Isobutenyl)tolan (**154**) in CD₂Cl₂ (0.5 ml, 0.2 M) mit 1 Äquiv. an Lewisbase und B(C₆F₅)₃ (**1**) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD₂Cl₂. ^a Isolierte Ausbeute.

Die Struktur der Verbindung **162** wurde anhand des Tris(*tert*-butyl)phosphoniumsalzes **162a** über ³¹P- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse verifiziert (Abbildung 7). Die Summe der Bindungswinkel in der Kristallstruktur bestätigt die tetragonale Koordination des Boratoms. Zusätzlich entspricht die chemische Verschiebung des ¹¹B-NMR-Signals (-15.72 ppm, s) denen bekannter Verbindungen mit R-B(C₆F₅)₃⁻ Einheit (R = aliphatischer, aromatischer oder olefinischer Kohlenstoffrest). Die Verschiebung des Signals im ³¹P-NMR Spektrum (60.9 ppm, d) liegt im Bereich bekannter [HP(*t*-Bu)₃]⁺-Salze und weist eine Kopplungskonstante von ¹J_{P-H} = 426 Hz auf.

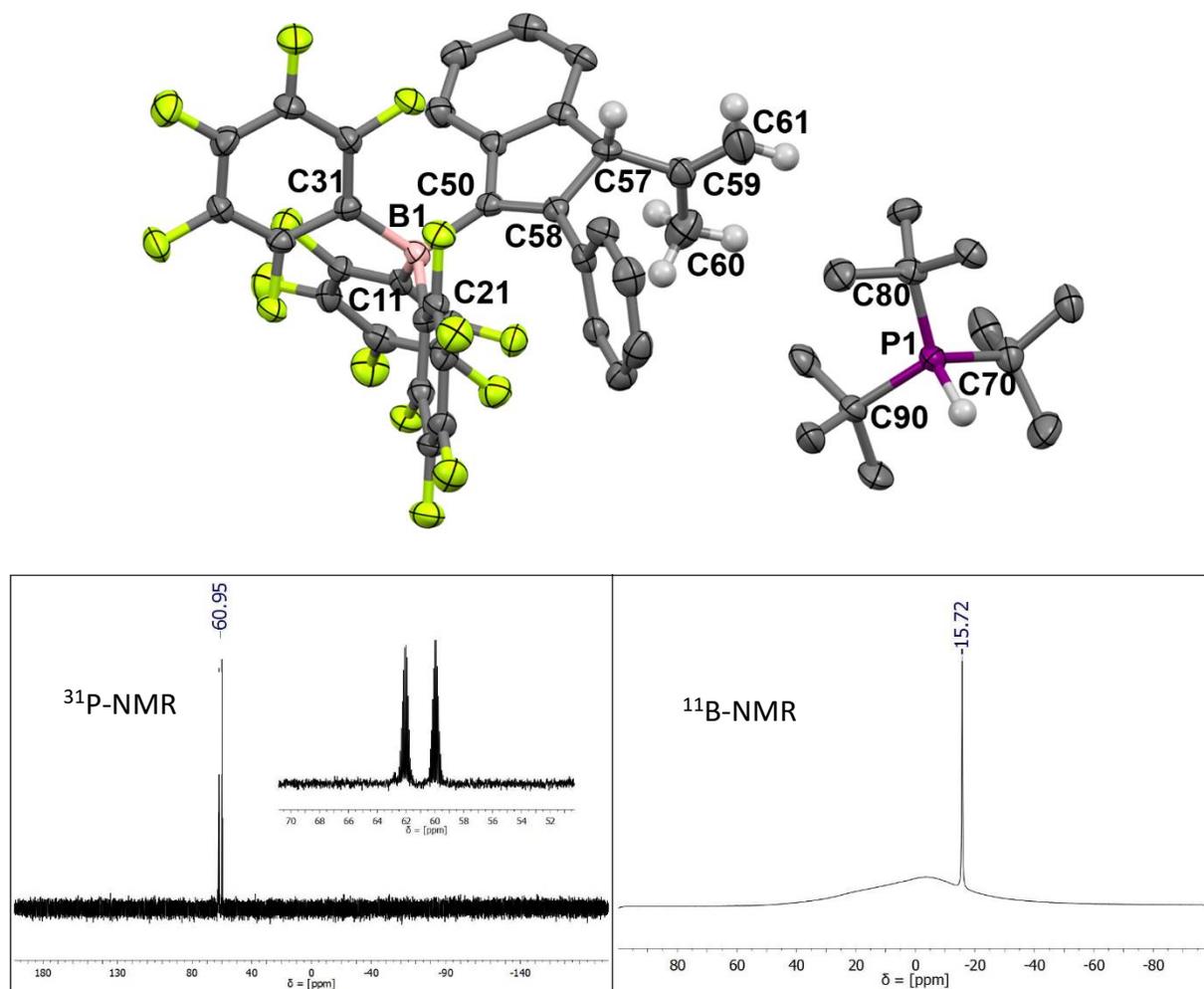
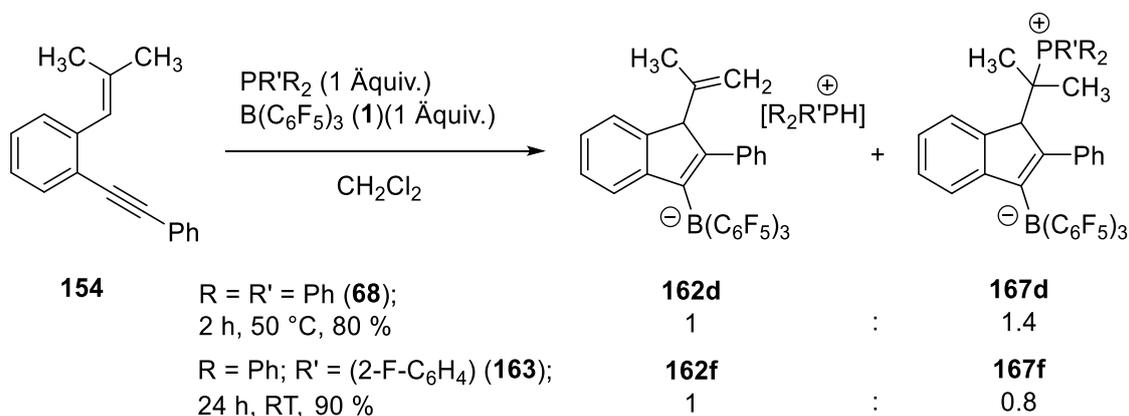


Abbildung 7: Kristallstruktur, ³¹P- und ¹¹B-NMR-Spektrum der Phosphoniumborats **162a**.

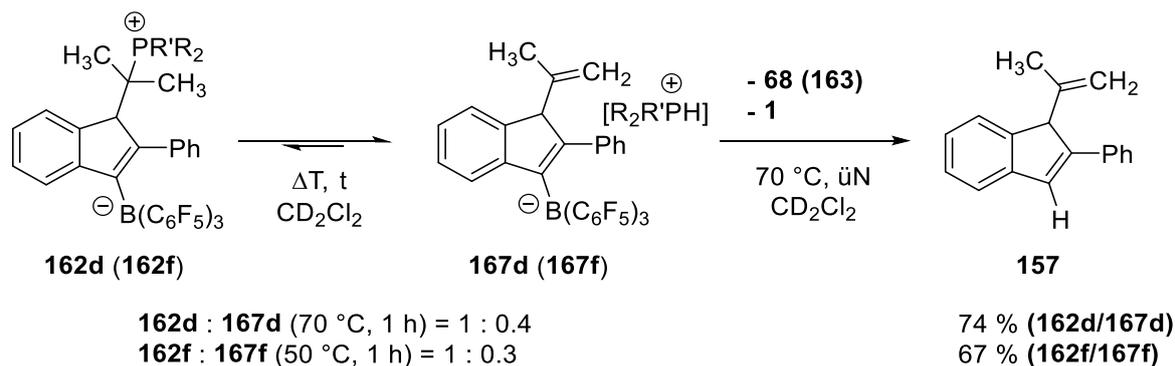
Einen Sonderfall stellen die Reaktionen unter Beteiligung der Phosphane PPh_3 (**68**) und $\text{P}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{Ph}_2$ (**163**) dar (Tabelle 10, Einträge 4 und 6). Diese Lewisbasen bilden wegen ihres geringeren sterischen Anspruches mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ klassische Addukte (**68•1** und **163•1**), welche jedoch schon bei moderater Temperaturerhöhung in die freie Base und Säure übergehen (Schema 51). Eine Reaktion von Enin **154** mit dem Lewisaddukt **68•1** wird erst oberhalb von $50\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet; für das Addukt mit dem *ortho*-fluorierten Phosphan **163•1** erfolgt eine Reaktion zwar bereits bei Raumtemperatur, jedoch erst nach 24 h mit quantitativem Umsatz (Schema 51). Die Reaktionen liefern in beiden Fällen binäre Produktgemische, welche aus den *H*-Phosphoniumboraten **162d** und **162f** und den *C*-Phosphoniumboraten **167d** und **167f** bestehen. Letztere werden über Addition der freien Phosphane an die Carbokation-Zwischenstufe **158** gebildet (Vgl. Schema 49).



Schema 51: Reaktion von 2-(*Isobutenyl*)tolan (**22**) mit kleineren Phosphanen und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Das Verhältnis der mit PPh_3 (**68**) erhaltenen Produkte beträgt **162d** : **167d** = 1 : 1.4 und liegt auf Seiten des *C*-Phosphoniumborats **162d**. Für $\text{P}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{Ph}_2$ (**163**) erhält man ein Produktverhältnis von **162f** : **167f** = 1 : 0.8, was vor allem durch den leicht erhöhten räumlichen Anspruch des Phosphans erklärt werden kann. Die Produkte wurden anhand ihrer ^1H -, ^{31}P (^1H)- und ^{11}B -NMR-Spektren charakterisiert. Aufgrund von Diastereotopie erscheinen die Methylsignale der Additionsprodukte **162d** und **162f** im ^1H -NMR Spektrum als zwei Dubletts (**162d**: 1.35 ppm, d, $^3J_{\text{P-H}} = 18.3\text{ Hz}$ und 1.07 ppm, d, $^3J_{\text{P-H}} = 20.3\text{ Hz}$). Die Verschiebungen der ^{31}P -NMR Signale liegen im Bereich literaturbekannter Alkylphosphonium-Verbindungen (**167d**: 35.99 ppm; **167f**: 36.12 ppm) und *H*-Phosphoniumsalze (**167d**: 7.63 ppm, **162f**: -1.08 ppm, bs) der entsprechenden Phosphane. ^[67, 75] Die ^{11}B -NMR-Spektren der Gemische weisen jeweils nur ein Signal auf und sind fast identisch mit dem Spektrum von **162a** (**162d/167d**: -15.75 ppm, s; **162f/167f**: -15.74 ppm, s).

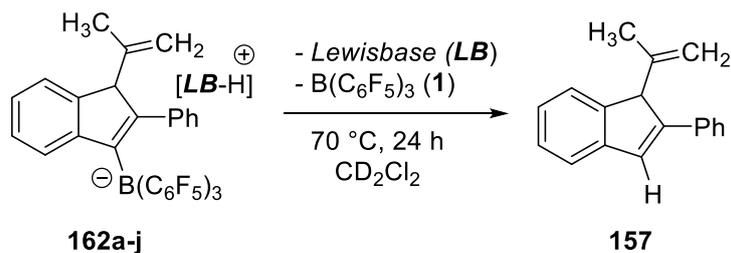
Das Erwärmen der Produktgemische (70 °C für **162d/167d** bzw. 50 °C für **162f/167f**) resultiert in einer Änderung der Verhältnisse zu Gunsten der *H*-Phosphoniumsalze **162d** und **162f** (Schema 52). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die beiden Verbindungen in einem Gleichgewicht zueinander stehen. Die beobachtete Verschiebung zu **162d** und **162f** resultiert aus dem höheren Entropiebeitrag der *H*-Phosphoniumsalze zur freien Enthalpie. Die Bildung von **162d/f** bei erhöhten Temperaturen ist daher thermodynamisch begünstigt.



Schema 52: Gleichgewicht zwischen *H*- und *C*-Phosphoniumboraten und Protodeborylierung.

Neben dieser Änderung der Produktverhältnisse führt die kurzzeitige Erhöhung der Temperatur in beiden Fällen bereits zu spurenweiser Bildung von 2-Phenyl-1-(prop-1-en-2-yl)inden **157**, welches das Produkt einer Protodeborylierung darstellt. Eine verlängerte Reaktionszeit (über Nacht) bei 70 °C resultiert für **162d/167d** in der Bildung von **157** in 74% Ausbeute (67% für **162f/167f**) und äquimolaren Mengen an Lewisaddukt **68•1** (resp. **163•1**).

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde eine mögliche Protodeborylierung der Oniumboratsalze **162a-j** durch Temperaturerhöhung untersucht. Das Erwärmen auf 70 °C resultiert für die Borate mit [(*t*-Bu)₃P-H]⁺ (**162a**), [(Mes)₃P-H]⁺ (**162b**) und [TMP-H]⁺-Kation (**162h**) in keiner Reaktion (Tabelle 11, Einträge 1, 2 und 8). Erstaunlicherweise wird auch für die brønstedacideren Derivate mit [(*o*-Tol)₃P-H]⁺ (**162c**, Eintrag 3), [(1-Naphth)₃P-H]⁺ (**162e**, Eintrag 5), [(2-C₆H₄F)₂PhP-H]⁺ (**162g**, Eintrag 7), [Lut-H]⁺ (**162i**, Eintrag 9) und [PhMeN-H]⁺-Kation (**162j**, Eintrag 10) das Protodeborylierungsprodukt **157** nur in Spuren gebildet. Stattdessen werden komplexe Produktgemische erhalten, die neben dem Indenylboran **155** auch nicht näher analysierte Nebenprodukte enthalten.



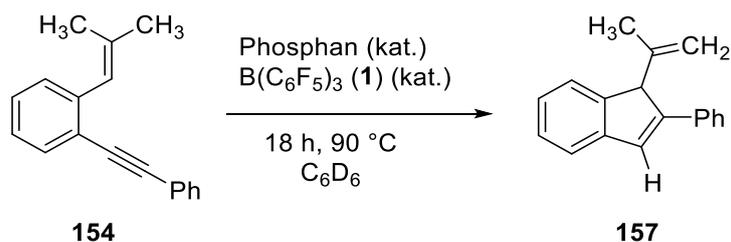
			<i>Bildung von</i>	
<i>Eintrag</i>	<i>Lewisbase (LB)</i>	<i>Nr.</i>	<i>157 ?</i>	
<i>Phosphane</i>	1	$\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (7)	162a	✗
	2	$\text{P}(\text{Mes})_3$ (8)	162b	✗
	3	$\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (66)	162c	Spuren
	4	PPh_3 (68)	162d	✓
	5	$\text{P}(\text{1-Naphth})_3$ (81)	162e	Spuren
	6	$\text{P}(\text{2-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{Ph}_2$ (163)	162f	✓
	7	$\text{P}(\text{2-C}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{Ph}$ (164)	162g	Spuren
<i>Amine</i>	8	TMP (13)	162h	✗
	9	2,6-Lutidin (15)	162i	Spuren
	10	NMe_2Ph (90)	162j	Spuren

Tabelle 11: Reaktion der Oniumborate **162a-j** bei erhöhter Temperatur. Die Reaktionen wurden mit 0.1 mmol an Oniumborat in CD_2Cl_2 (0.5 ml, 0.2 M) bei 70 °C durchgeführt. Die Reaktionen wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachverfolgt. Als interner Standard diente das Restprotonensignal von CD_2Cl_2 .

Diese Ergebnisse zeigen, dass frustrierte Lewispaare die Zyklusomerisierung von 2-(Isobutenyl)tolan (**154**) induzieren. Durch die Verwendung der geeigneten Lewisbase wird zudem die Protodeborylierung erreicht. Die Regeneration des Lewispaars stellt das Fundament für eine FLP-katalysierte Zyklusomerisierung dar, welche nachfolgend untersucht wurde.

4.4.4 Katalytische Zyklusomerisierung

Nachfolgend wurde die Eignung der Lewisaddukte $[\text{Ph}_3\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**68•1**) und $[\text{Ph}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**163•1**) als Katalysatoren für die Zyklusomerisierung untersucht. Hierfür wurde die Reaktion von Enin **154** mit 5, 10 und 20 mol% an entsprechendem Lewispaar durchgeführt (Tabelle 12). Um eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, wurde Benzol als Lösungsmittel gewählt und die Reaktion bei 90 °C durchgeführt.

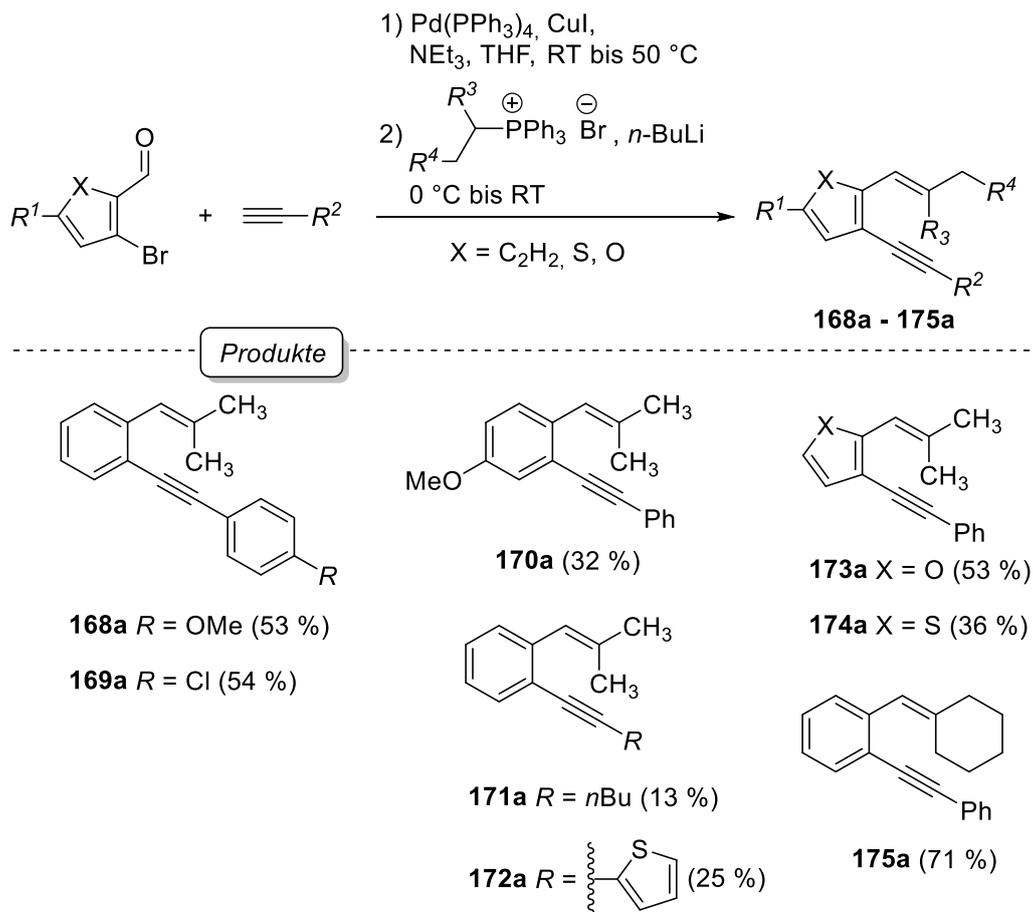


Eintrag	Phosphan (kat. [mol %])	Ausbeute 157 [%]
1	68 (5)	24
2	68 (10)	57
3	68 (20)	85
4	163 (10)	36

Tabelle 12: Katalytische Zyklusomerisierung von 2-(Isobutenyl)tolan (**154**). Die Reaktionen wurden mit 0.1 mmol 2-(Isobutenyl)tolan (**154**) in C_6D_6 (0.5 ml, 0.2 M) mit 5, 10 oder 20 mol% an Lewisbase und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durchgeführt. Die Ausbeuten wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente Hexamethylbenzol.

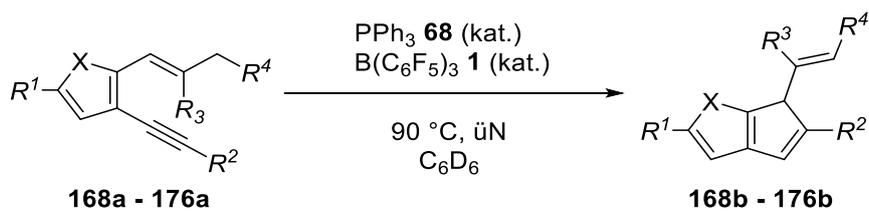
In der Tat wird unter Verwendung von 5 mol% an $[\text{Ph}_3\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**68•1**) selektiv 24 % an **157** erhalten (Eintrag 1). Eine Verdoppelung an Katalysatormenge auf 10 mol% führt bereits zu einer Ausbeutesteigerung auf 57 % (Eintrag 2). Mit 20 mol% an **68•1** wird das Zyklusomerisierungsprodukt in einer sehr guten Ausbeute von 85 % erhalten (Eintrag 3). Die Verwendung von 10 mol% des Lewisaddukts $[\text{Ph}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**163•1**) resultiert dagegen in geringerer Ausbeute an **157** (36 %, Eintrag 4). Das Lewispaar aus PPh_3 (**68**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) stellt somit das effektivere Katalysatorsystem für die Zyklusomerisierung von Enin **157** dar.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen, wurde die Reaktion hinsichtlich ihres Substratspektrums untersucht. Hierfür wurde zunächst eine Reihe verschiedener 1,5-Enine dargestellt (Schema 53). Die Synthese dieser Verbindungen gelingt über eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplung, ausgehend von kommerziell erhältlichen 2-Formyl-3-Bromaromaten und einer anschließenden WITTIG-Olefinierung mit den entsprechenden Alkylphosphoniumbromiden.



Schema 53: Darstellung von 1,5-Eninen.

Nachfolgend wurden die dargestellten 1,5-Enine als Substrate in der **68•1** katalysierten Zyklusomerisierung eingesetzt (Tabelle 13). Elektronenschiebende (**168**: 72 %, Eintrag 1/2; **169**: 73 %, Eintrag 5/6) sowie -ziehende Substituenten (**170**: 55%, Eintrag 3/4) am Tolangrundgerüst werden in guten Ausbeuten toleriert und selbst 1,5-Enine mit nicht-benzoiden Alkinresten R^2 werden erfolgreich zyklusomerisiert (**171**: 68 %, Eintrag 7/8; **172**: 50 %, Eintrag 9/10). Austausch der benzoiden Kernstruktur gegen ein Furanyl- und Thiophenylsystem dagegen führt zum Ausbleiben jeglicher Reaktion (**173**, **174**; Einträge 11, 12). Ein möglicher Grund hierfür ist der vergrößerte Abstand zwischen den Alkin- und Olefinresten. Die Substitution der *Isopropylideneinheit* gegen einen Cyclohexylidenrest erhöht die Reaktivität enorm und liefert das Produkt **175b** mit 10 und 20 mol% **68•1** ausgezeichneten Ausbeuten (**175**; Einträge 13/14). In weiteren Experimenten wurde die Untersuchung auf ein aliphatisches 1,5-Enin **176a** und das durch ERKER untersuchte 1,2-Bis(phenylethynyl)benzol **177a** ausgeweitet. In beiden Fällen wurden jedoch keine oder nur spurenweise Ausbeuten an den Produkten **176b** und **177b** erhalten (Einträge 15/16).



Eintrag	Nr.	Produkt	Kat. [mol %]	Ausbeute [%]
1	168b		10	56 ^a
2			20	72
3	169b		10	44 ^a
4			20	55
5	170b		10	44 ^a
6			20	73
7	171b		10	45 ^a
8			20	68 ^a
9	172b		10	21 ^a
10			20	50 ^a
11	173b		10	0 ^a

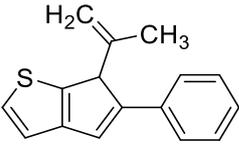
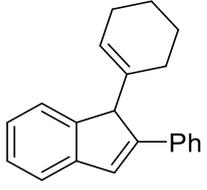
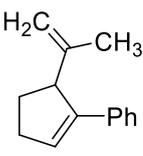
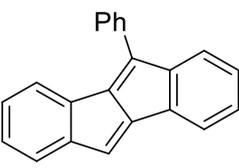
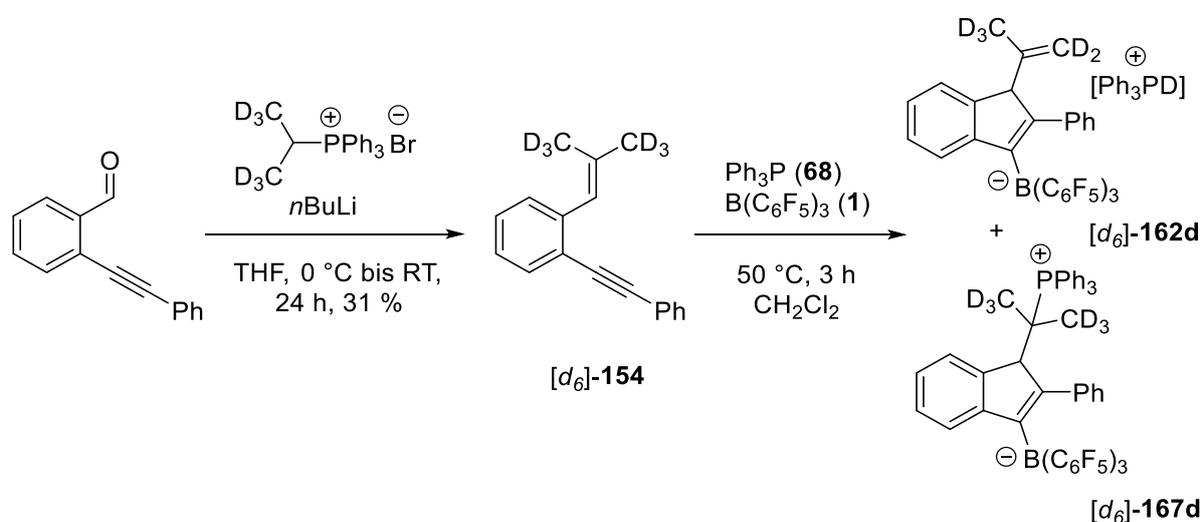
12	174b		10	Spuren ^a
13	175b		10	95 ^a
14			20	98
15	176b		10	0 ^a
16	177b		10	Spuren ^a

Tabelle 13: FLP-katalysierte Zyklusomerisierung verschiedener 1,5-Enine und Diin 177a. Die Reaktionen wurden mit 0.26 mmol an Enin in C₆D₆ (2.5 ml, 0.2 M) mit 10 oder 20 mol% an PPh₃ (**68**) und B(C₆F₅)₃ (**1**) durchgeführt. Isolierte Ausbeuten. ^a Reaktion mit 0.1 mmol Enin oder Alkin. Die Ausbeuten wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard diente Hexamethylbenzol.

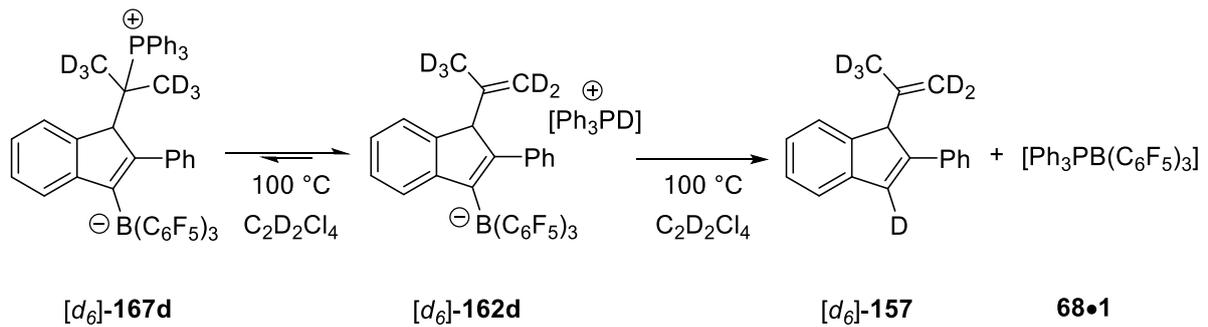
4.4.5 Experimentelle Untersuchungen des Reaktionsmechanismus

Durch experimentelle Untersuchungen wurde anschließend der Mechanismus der Zyklisierung von 2-(*Isobutenyl*)tolan **154** mit dem Lewisaddukt $[\text{Ph}_3\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**68•1**) ergründet. Im Verlauf der Protodeborylierungsreaktion wird die P-H-Bindung gebrochen und eine neue C-H-Bindung geknüpft. Dies sollte sich durch einen ausgeprägten kinetischen Isotopeneffekt auszeichnen. Um dies nachzuprüfen, wurde das hexadeuterierte 2-(*Isobutenyl*)tolanderivat $[d_6]$ -**154** synthetisiert und mit äquimolaren Mengen an **68•1** umgesetzt (Schema 54).



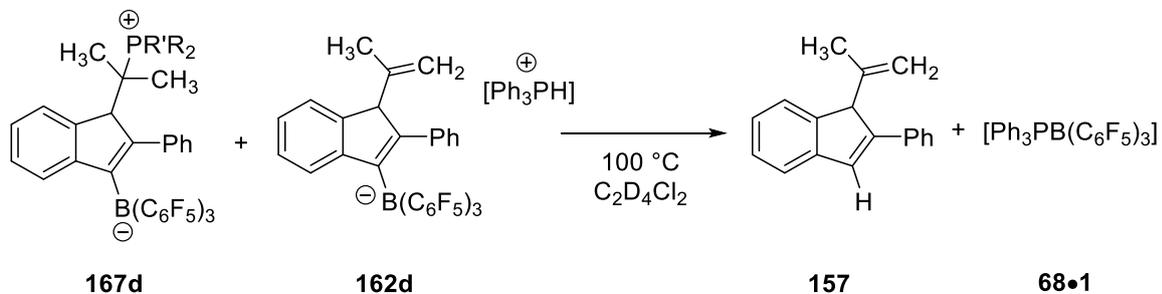
Schema 54: Darstellung und Zyklisierung des deuterierten Enins $[d_6]$ -**22**.

Analog zur Reaktion von **154** entsteht das Produktgemisch der *D*- und *C*-Phosphoniumborate $[d_6]$ -**162d** und $[d_6]$ -**167d**. Das Verhältnis der Produkte beträgt $[d_6]$ -**162d** : $[d_6]$ -**167d** = 1 : 2 und liegt somit auf Seiten des *C*-Phosphoniumborats. Um eine Deuterodeborylierung zu erreichen, wurde die Reaktionslösung, bestehend aus $[d_6]$ -**162d/167d**, auf 100 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf in regelmäßigen Abständen per ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt (Schema 55). Aufgrund der geringen Löslichkeit der Phosphoniumborate in C_6D_6 wurde Tetrachlorethan- d_2 als deuteriertes Lösemittel gewählt. Bei einer Temperatur von 100 °C wird zunächst eine schnelle Änderung des Verhältnisses von $[d_6]$ -**162d** : $[d_6]$ -**167d** beobachtet. Nach 5 Minuten beträgt das Verhältnis $[d_6]$ -**162d** : $[d_6]$ -**167d** = 1 : 1 und resultiert so in einem anfänglichen Anstieg der Konzentration an $[d_6]$ -**162d**. Dies zeigt, dass die Einstellung des Gleichgewichtes $\mathbf{162d} \rightleftharpoons \mathbf{167d}$ sehr schnell verläuft; die Deuterodeborylierung ist dagegen deutlich langsamer. Nach einer Stunde bei 100 °C werden 59% an Deuterodeborylierungsprodukt $[d_6]$ -**157** erhalten.



Schema 55: Deuterodeborylierungsreaktion bei 100 °C.

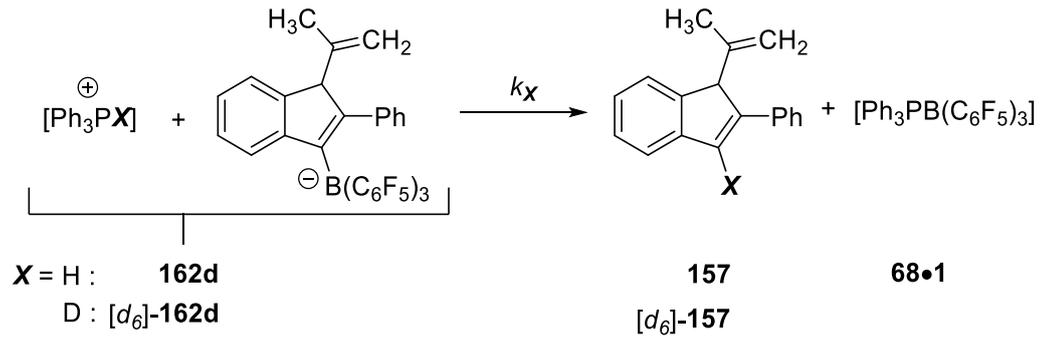
Um einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Proto- und Deuterodeborylierung zu ermöglichen, wurde die Reaktion mit **162d/167d** unter analogen Bedingungen durchgeführt und die beiden Konzentrations-Zeit-Verläufe der Reaktionen untersucht (Schema 56).



Schema 56: Protodeborylierung bei 100 °C.

Basierend auf den Beobachtungen wurden folgende Annahmen für die reaktionskinetische Analyse der Reaktion gemacht:

- Die Produkte **157** und $[d_6]\text{-157}$ werden ausschließlich aus den *H/D*-Phosponiumboraten **162d** bzw. $[d_6]\text{-162d}$ gebildet.
- Die Proto- bzw. Deuterodeborylierung ist sehr viel langsamer als die Gleichgewichtsreaktion zwischen $([d_6]\text{-})\mathbf{162d} \rightleftharpoons ([d_6]\text{-})\mathbf{167d}$ und stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.
- Die Konzentration der beiden Ionen, welche **162d** und $[d_6]\text{-162d}$ bilden, ist zu jeder Zeit *t* gleich.



Basierend auf diesen Annahmen wird die Protodeborylierung als bimolekulare Reaktion des Phosphoniumions $[\text{XPPH}_3]$ ($X = \text{H}$ oder D) mit Indenyloboratanion zu $([\text{d}_6]\text{-})\mathbf{157}$ und dem freien Lewispaar betrachtet und als Reaktion 2. Ordnung die erhaltenen Daten nach Gleichung 1 ausgewertet.^[76]

$$\frac{1}{c} = kt - \frac{1}{c_0}$$

Gleichung 1: Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung mit c = Konzentration an $\mathbf{162d}$ bzw. $([\text{d}_6]\text{-})\mathbf{162d}$ zur Zeit t ; c_0 = Anfangskonzentration an $\mathbf{162d}$; t = Zeit in min, k = Geschwindigkeitskonstante.

Die Auftragungen der Inversen der Konzentrationen $c(\mathbf{162d})$ und $c([\text{d}_6]\text{-}\mathbf{162d})$ gegen die Zeit t und die Geraden der linearen Regression sind in Abbildung 9 gezeigt. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht den abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten k_h und k_d . Das Verhältnis der Konstanten zueinander beträgt $k_h : k_d = 3.6$. Dieser Wert liegt im Bereich literaturbekannter Reaktionen mit primärem kinetischem Isotopeneffekt.^[77]

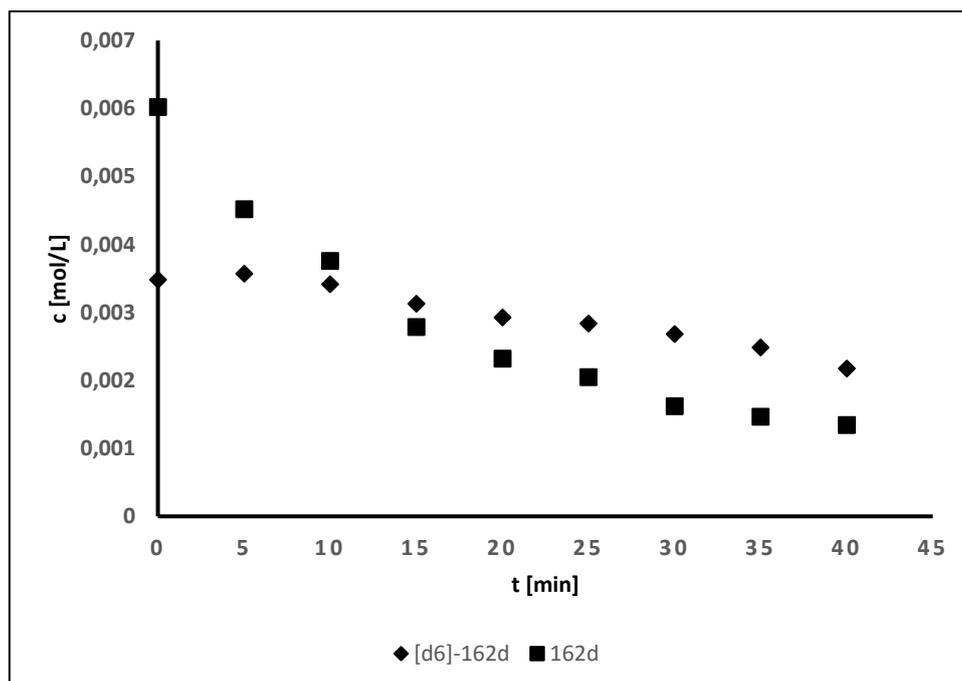


Abbildung 8: Konzentrations-Zeit-Verläufe der Proto- und Deuterodeborylierung.

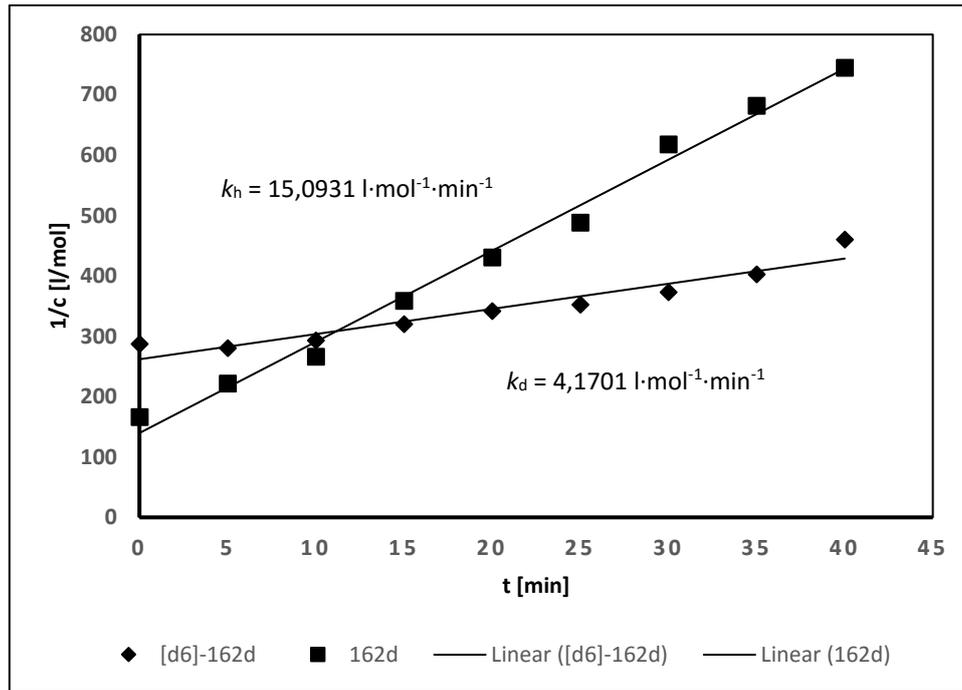
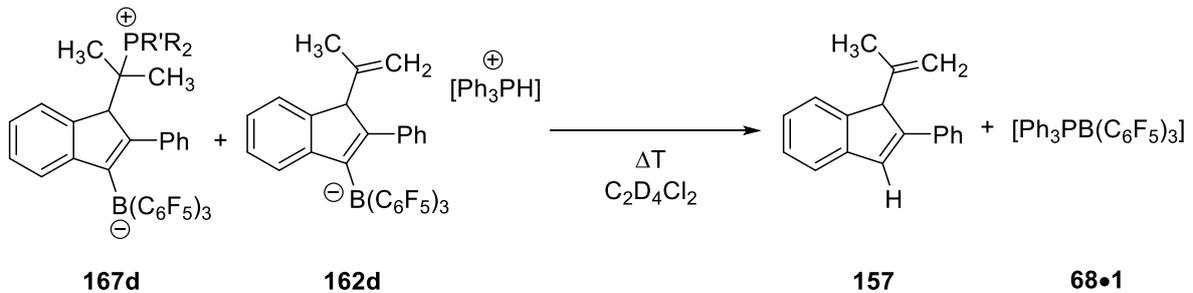


Abbildung 9: Lineare Regression der Deuterodeborylierung und Protodeborylierung bei 100 °C.

Aufbauend auf dieser Beobachtung wurde die Aktivierungsenergie des Protodeborylierungsschrittes experimentell abgeschätzt. Hierfür wurde die Reaktion des Phosphoniumboratgemisches **162d/167d** zu **157** und **68•1** zusätzlich bei 90 und 110 °C durchgeführt und über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt (Abbildung 10).



Schema 57: Protodeborylierungsreaktion bei verschiedenen Temperaturen.

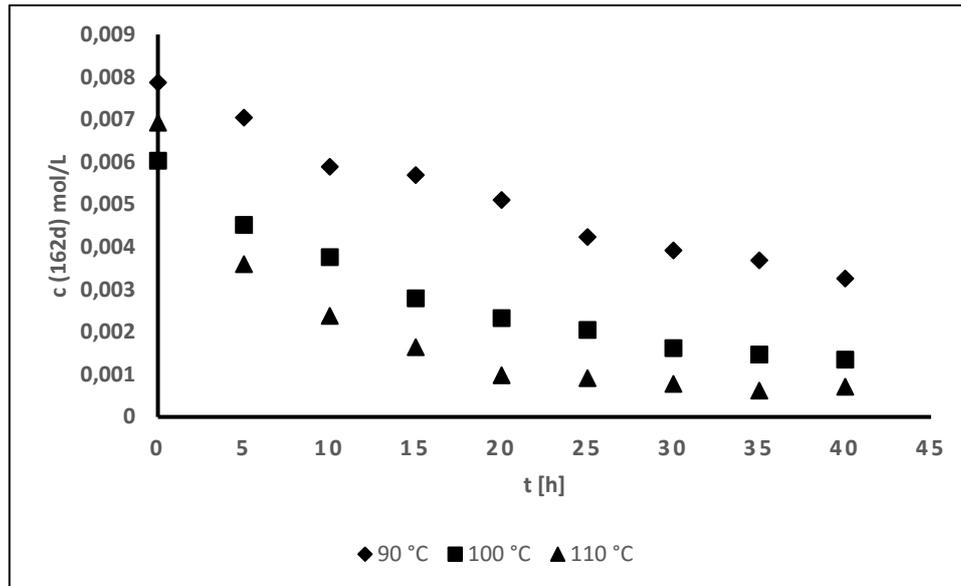


Abbildung 10: Konzentrations-Zeitdiagramm der Protodeborylierung bei drei Temperaturen.

Für die Auswertung der erhaltenen Daten wurden dieselben Annahmen wie bei der Bestimmung der Verhältnisse $k_h : k_d$ gemacht. Daher wurden die Konzentrations-Zeit-Verläufe unter Annahme einer Reaktionskinetik 2. Ordnung nach Gleichung 1 ausgewertet und durch lineare Regression die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt (Abbildung 11 und Tabelle 14).

$$\frac{1}{c} = kt - \frac{1}{c_0}$$

Gleichung 1: Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung mit c = Konzentration an **162d** zur Zeit t ; c_0 = Anfangskonzentration an **162d**; t = Zeit in min, k = Geschwindigkeitskonstante.

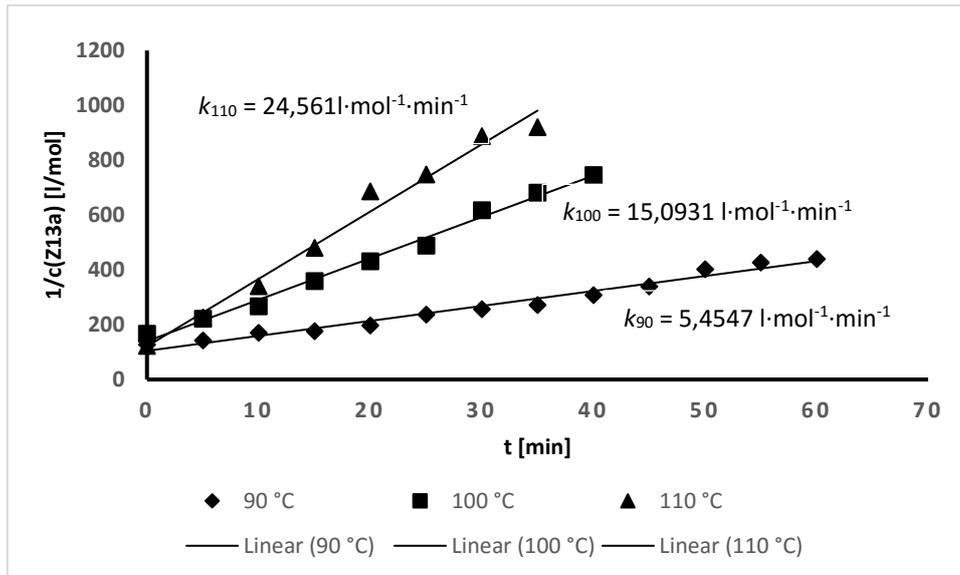


Abbildung 11: Analyse nach Gleichung 1 und lineare Regression der Daten.

Eintrag	T [°C]	k [l*(mol⁻¹)*(min⁻¹)]
1	90	5,4547
2	100	15,0931
3	110	24,561

Tabelle 14: Errechnete Geschwindigkeitskonstanten aus der linearen Regression.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Gleichung 2 ausgewertet und über lineare Regression eine Aktivierungsenergie von $20.9 \pm 1.7 \text{ kcal/mol}$ (87.4 kJ/mol) für den Protodeborylierungsschritt abgeschätzt (Abbildung 12).

$$\ln k = A - \frac{E_A}{RT}$$

Gleichung 2: ARRHENIUS-Gleichung mit k = Geschwindigkeitskonstante bei Temperatur T , A = präexponentieller Faktor, E_A = Aktivierungsenergie, R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur in Kelvin.

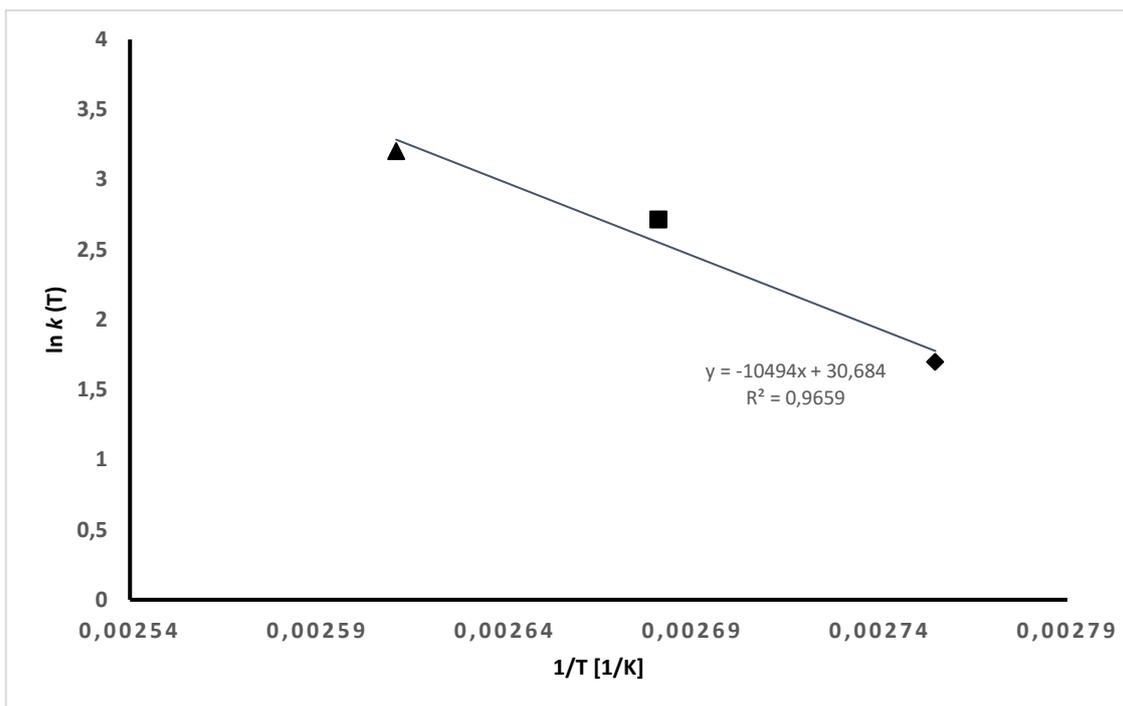


Abbildung 12: Lineare Regression nach ARRHENIUS zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

4.4.6 DFT-Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Über DFT-Berechnungen der freien Enthalpien der beteiligten Zwischenstufen und Übergangszustände durch GRIMME *et al.* wurden weitere Erkenntnisse über den Verlauf der betrachteten Reaktionen gesammelt.

Zyklisierung und Carboborierung durch $B(C_6F_5)_3$

Die Reaktion von 2-Isobutenyltolan (**154**) mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) erfolgt zunächst über schwache Koordination der Dreifachbindung durch das Boran und die Isopropyliden-Doppelbindung (**1•154**) (Abbildung 13). Die nachfolgende 5-endo-dig-Zyklisierung besitzt eine Aktivierungsbarriere von 12.9 kcal/mol zum Carbokation **158** und ist nur sehr schwach exergon (-0.6 kcal/mol). Über einen anschließenden 1,2-Hydridshift (Akt. Energie von 19 kcal/mol) entsteht das Zwitterion **159**, welches in der stark exergonen Carborierung (-22.0 kcal/mol) zum neutralen Inden **160** umlagert. Durch einen anschließenden 1,3-Borylshift wird das experimentell erhaltene Produkt **155** gebildet.

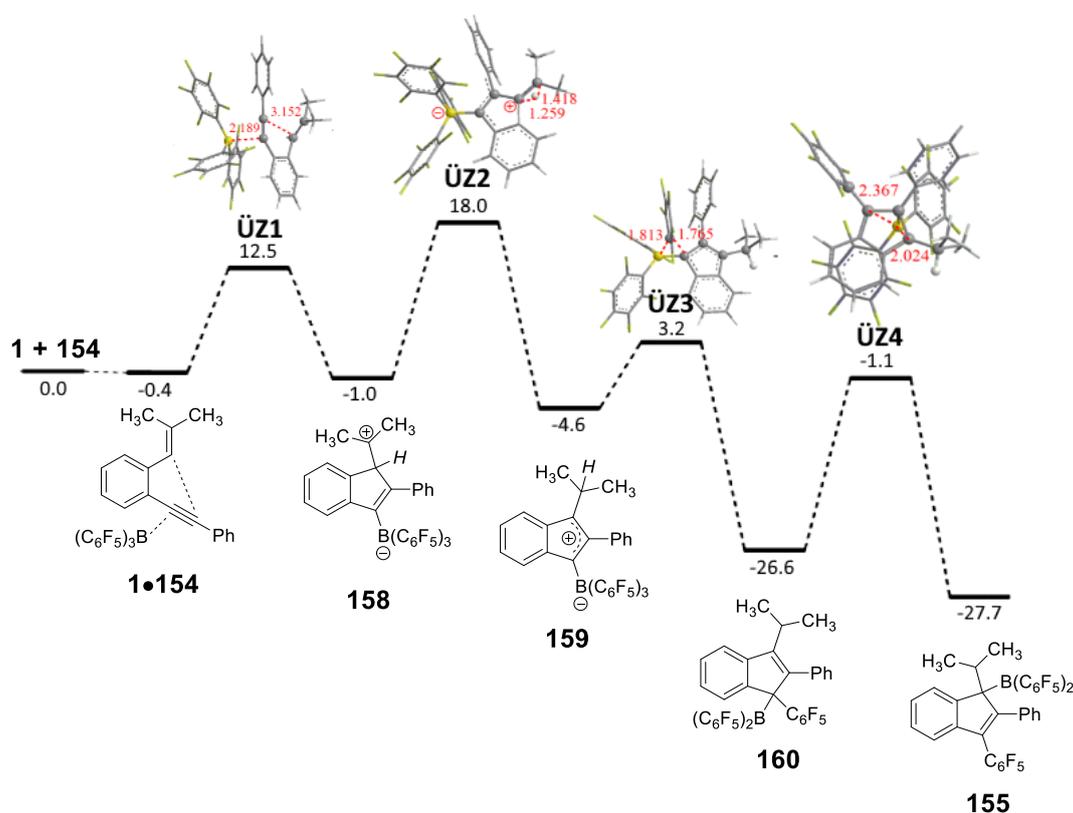


Abbildung 13: Berechnete freie Energien und Übergangszustände (ÜZ 1-4) für die Zyklisierungs-Carbaborierungsreaktion durch GRIMME *et al.* (Werte angegeben in kcal/mol; DFT PW6B95-D3/def2-QZVP + COSMO-RS(CH₂Cl₂) // TPSS-D3/def2-TZVP * COSMO/CH₂Cl₂).

Zykloisomerisierung durch $PPh_3 \cdot B(C_6F_5)_3$

Unterstützt durch DFT-Berechnungen (Abbildung 14) wird der Mechanismus für die Reaktion von 2-(*Isobutenyl*)tolan (**155**) mit $[Ph_3PB(C_6F_5)_3]$ (**68•1**) wie folgt formuliert (Schema 58). Zunächst muss hierfür das Lewisaddukt in das freie Lewispaar **68+1** überführt werden. Die hierfür erforderliche Aktivierungsbarriere von 13.1 kcal/mol spiegelt dabei gut die experimentelle Beobachtung wider, bei welcher eine Reaktion erst oberhalb von 50 °C erfolgt.^[13b] Die Reaktion verläuft anschließend analog zur Zyklisierung durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**). In Anwesenheit der Base **68** kann das gebildete *Isopropyl*-Kation **158** nun zwei verschiedene Reaktionswege durchlaufen: (a) Abstraktion eines Protons zu **162d** oder (b) Addition des Phosphans **68** an das Carbokation zu **167d**. Die Differenz der Aktivierungsbarrieren der Reaktionen beträgt 1.0 kcal/mol und der energetische Unterschied zwischen den beiden Produkten **162d** und **167d** ist mit nur 3.0 kcal/mol niedrig. Diese Ergebnisse spiegeln gut das experimentell beobachtete Gleichgewicht zwischen den beiden Produkten wieder. Der Protodeborylierungsschritt zum Produkt **157** und dem freien Lewispaar **68+1** ist stark

exergonisch (-11.4 kcal/mol) und stellt mit einer Aktivierungsbarriere von 21.4 kcal/mol den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar. Dieser Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der experimentell abgeschätzten von Aktivierungsenergie 20.9 ± 1.7 kcal/mol.

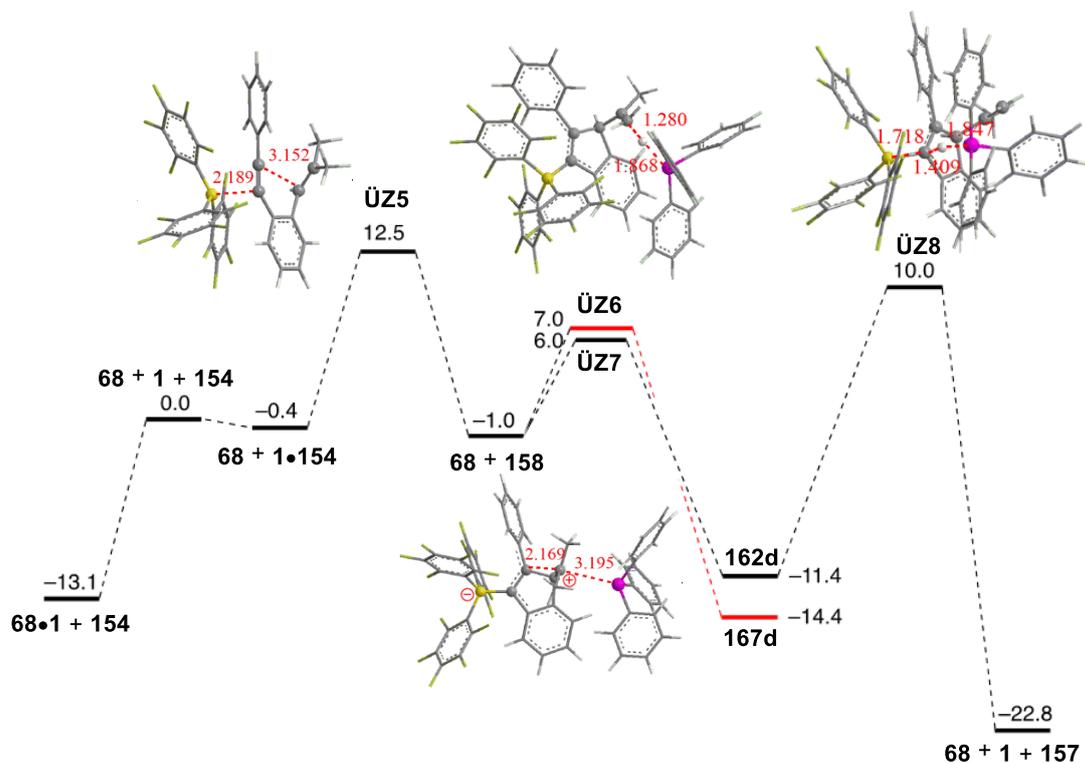
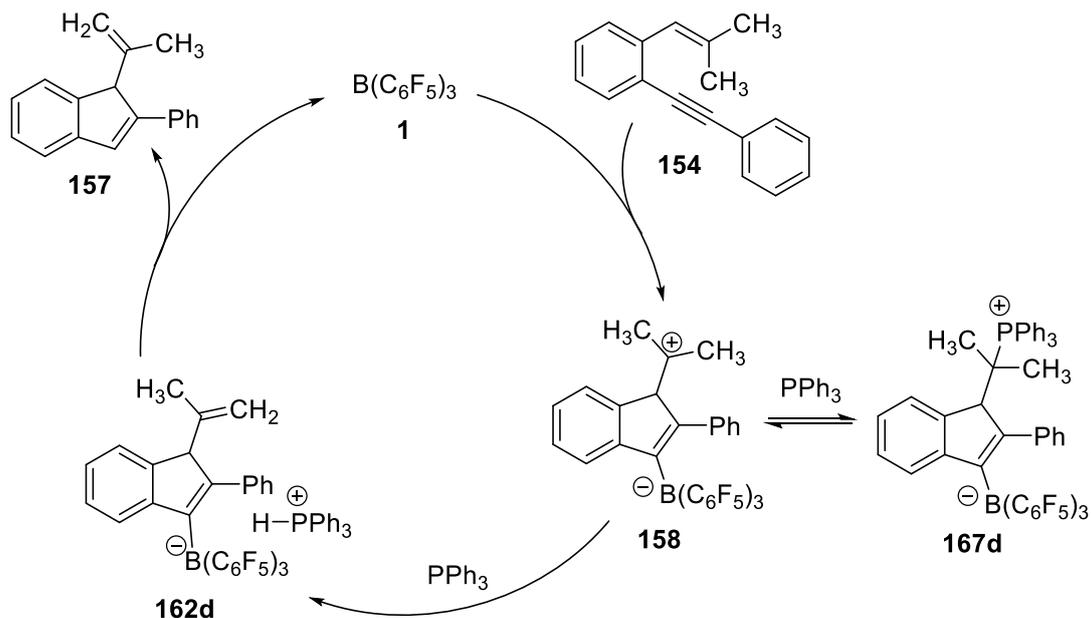


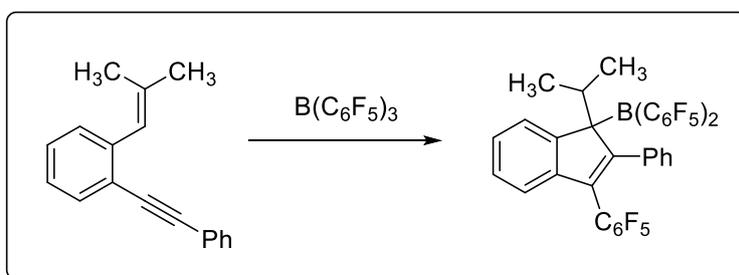
Abbildung 14: Berechnete freie Energien der Übergangszustände und Zwischenprodukte der Zyklisomerisierung von **154** durch GRIMME *et al.* (Werte angegeben in kcal/mol; DFT PW6B95-D3/def2-QZVP + COSMO-RS(CH₂Cl₂) // TPSS-D3/def2-TZVP * COSMO/CH₂Cl₂).



Schema 58: Katalysezyklus der FLP katalysierten Zyklusisomerisierung.

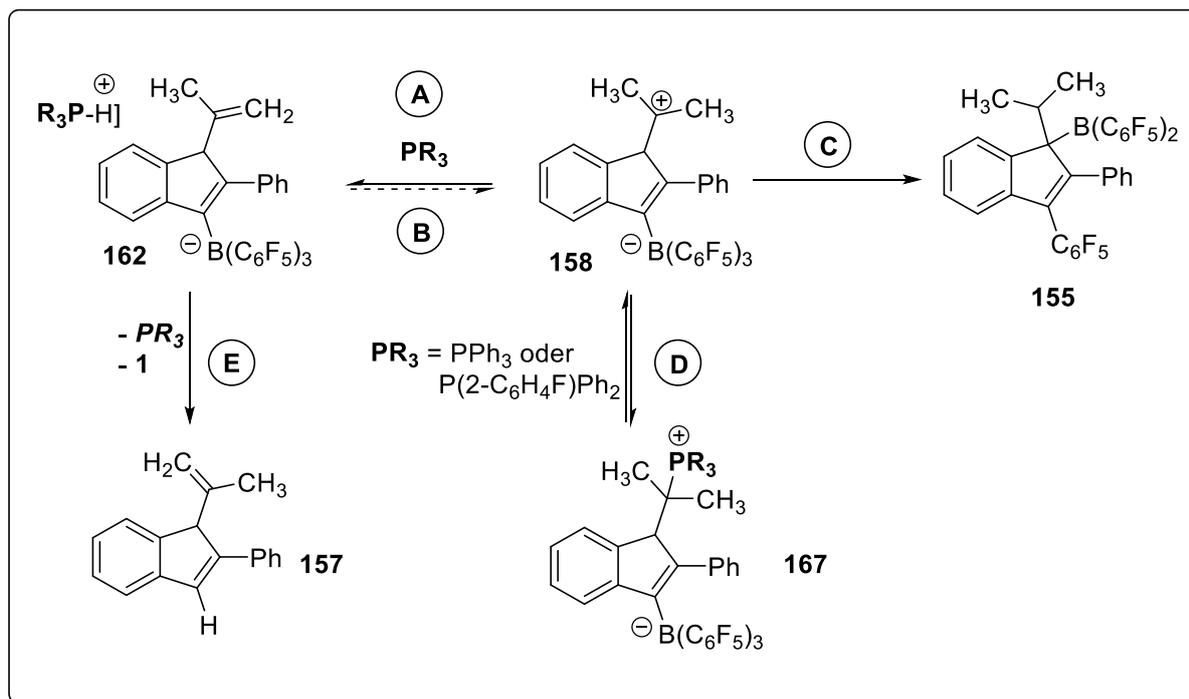
4.4.7 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse demonstrieren, dass die Zyklusisomerisierung von 1,5-Eninen effizient durch frustrierte Lewispaare katalysiert wird. Die Grundlage dieser Reaktion stellt die 1,2-Addition des Olefins und des Borans an eine C-C-Dreifachbindung dar. Das durch diesen Reaktionsschritt erhaltene Carbokation ist jedoch nicht stabil. Ohne die Anwesenheit einer Lewisbase verläuft die Reaktion selektiv über eine Kaskade aus Carboborierung und diverser Umlagerungsschritte zu einem Indenylboran als Produkt. Eine solche Kaskade bietet einen einfachen Zugang zu einem komplexen Alkylboran ohne die vorherige Darstellung des Indengerüsts. Gemeinsam mit den vor kurzem von STEPHAN und HASHMI beschriebenen Zykluspropanierung-Carboborierungen unterstreicht diese Arbeit zudem die Vielseitigkeit der Reaktivität von $B(C_6F_5)_3$ gegenüber Eninen.^[78]



Durch die Anwesenheit einer Lewisbase wird die Carboborierungs-Umlagerungs-Kaskade unterdrückt und die Protodeborylierung ermöglicht. Hierfür sind die sterischen und

elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Lewisbase jedoch von entscheidender Bedeutung. Nachfolgend werden die Einflüsse dieser Eigenschaften anhand der Phosphanbasen in Tabelle 15 erklärt. Starke und sterisch gehinderte Basen wie $P(t\text{-Bu})_3$ (**7**) führen zur Ausbildung sehr stabiler Oniumboratsalze (**162a**) (Schema 59, **A**). Auf Grund der geringen Acidität der korrespondierenden Säure $[H\text{-}P(t\text{-Bu})_3]^+$ ($pK_s = 11.4$; Tabelle 15, Eintrag 1) kann eine Protodeborylierung selbst bei hoher Temperatur nicht stattfinden. Mit schwächeren, jedoch sterisch anspruchsvollen Basen wie $P(1\text{-Naphth})_3$ erfolgt ebenfalls die Bildung eines Phosphonium-Borat-Salzes (**162e**). Eine Erhöhung der Temperatur hat aber die Zersetzung zur Folge, welche u. A. das Indenylboran **155** als Produkt liefert. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass ein Protonierungsgleichgewicht zwischen dem Phosphoniumborat-Salz **162** und dem Carbokation **158** besteht, welches bei Raumtemperatur auf Seiten des Salzes **162** liegt (Schema 59, **A/B**). Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in einer Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des Carbokations **158** und damit zur Carboborierungs-Umlagerungs-Kaskade (Schema 59, **C**). Für eine sehr schwache Base wie das Phosphan $P(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Ph}$ (**165**) liegt das Protonierungsgleichgewicht bereits bei Raumtemperatur auf Seiten des Carbokations **158**, was zur Folge hat, dass das Phosphoniumborat-Salz **162** nicht gebildet werden kann und Indenylboran **155** entsteht. Das Phosphan PPh_3 weist eine vergleichbare Basizität mit $P(1\text{-Naphth})_3$ auf, besitzt jedoch wegen des geringeren räumlichen Anspruches eine höhere Nukleophilie. Dies ermöglicht eine Addition des Phosphans an das Carbokation **158** unter Bildung des Zwitterions **167** (Schema 59, **C**). Hierdurch wird die Bildung des Indenylborans unterbunden und die Protodeborylierung gegenüber einer Carboborierung favorisiert (Schema 59, **E**).



Schema 59: Gleichgewichte und Reaktionswege.

<i>Eintrag</i>	<i>Phosphan</i>	pK_s (R_3PH^+)	<i>Lit.</i>
1	P(<i>t</i> -Bu) ₃ (7)	11.4 ^a	[79]
2	PPh ₃ (68)	7.6	[80]
3	P(1-Naphth) ₃ (81)	6.8	[67]
4	P(2-C ₆ H ₄ F)Ph ₂ (163)	6.1	[67]
5	P(2-C ₆ H ₄ F) ₂ Ph (164)	4.6	[67]
6	P(2,6-C ₆ H ₃ F ₂) ₂ Ph (165)	2.52	[67]

■ = Protodeborylierung

Tabelle 15: pK_s -Werte der korrespondierenden Phosphonium-Kationen ausgewählter Phosphanbasen in MeCN; ^a pK_s -Wert in CH₃NO₂.

4.4.8 Fazit

Die Ergebnisse zeigen erstmals, dass (thermisch) frustrierte Lewispaare effizient zur katalytischen Zyklisomerisierung von 1,5-Eninen eingesetzt werden können. Analog der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydroaminierung nach STEPHAN *et al.* sind zwei Schritte für die Reaktion entscheidend^[51]: die 1,2-Addition an die Dreifachbindung durch ein Lewispaar und die Protodeborylierung durch eine *in situ* generierte Brønstedsäure. Für die Zyklisierung wird zunächst keine externe Base benötigt, da die 1,2-Addition durch das intramolekular angebundene Alken und $B(C_6F_5)_3$ erfolgt. Das Zyklisierungsprodukt unterläuft jedoch ohne die Anwesenheit einer zusätzlichen Lewisbase eine Kaskade aus Carboborylierung und Umlagerungen zu einem Indenylboran. Dies schafft zwar die Notwendigkeit für ein binäres Katalysatorsystem, zeitgleich ergibt diese Reaktion aber auch eine innovative Möglichkeit, ein komplexes Boran aus sehr einfachen Vorläufern darzustellen, ohne den konventionellen Aufbau des Indenylgerüsts. Für die Protodeborylierung und damit den katalytischen Ablauf zeigt sich die Abstimmung der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Lewisbase von elementarer Bedeutung. Elektronenarme Amine, wie sie für die Hydroaminierung eingesetzt wurden, führen nicht zu katalytischem *Turnover*. Dagegen erweist sich das Lewispaar aus $B(C_6F_5)_3$ und PPh_3 durch die feine Balance aus Nukleophilie und Basizität des Phosphans als effizientes Katalysatorsystem. Die Reaktion zeigt einmal mehr, dass frustrierte Lewispaare in der Lage sind, metallfrei und katalytisch organische Transformationen zu realisieren, welche zuvor einzig durch die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen zu erreichen waren. Die intensiven experimentellen und *In-silico*-Studien, gerade zur Regeneration von Boranen durch Protodeborylierung, ebnen den Weg für eine Bandbreite an neuen metallfrei katalysierten Reaktionen, basierend auf der FLP-Aktivierung von Alkinen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war die Erschließung neuer Reaktivitäten, ausgehend von bekannten FLP-Aktivierungsmechanismen. Im Zuge der Studien wurden die Konzepte der Aktivierung von Wasserstoff H_2 , Hydrosilan $HSiR_3$ und C-C-Dreifachbindungen dazu genutzt, neue FLP-katalysierte Reaktionen zu entwickeln.

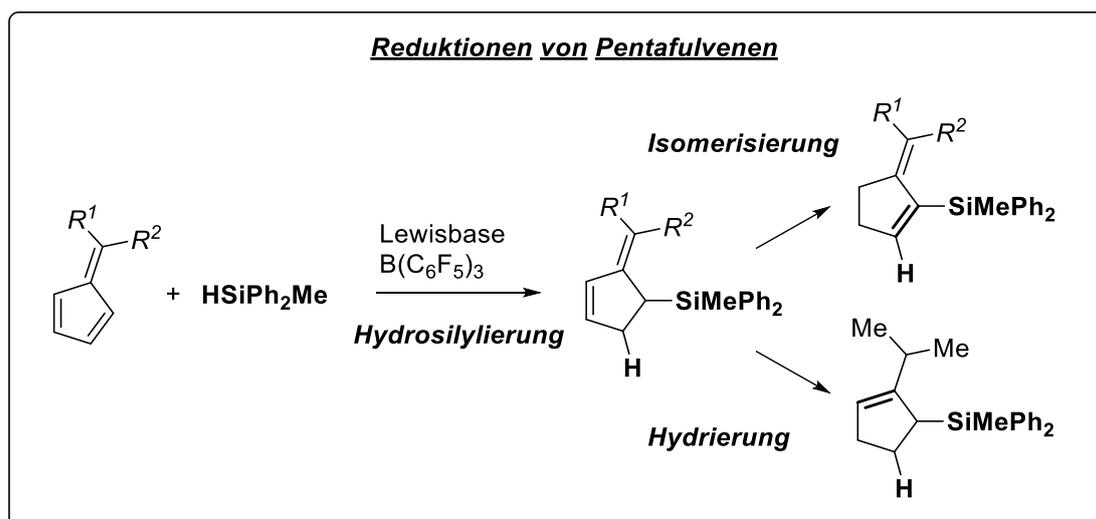


Abbildung 15: FLP-katalysierte Hydrosilylierung von Pentafulvenen.

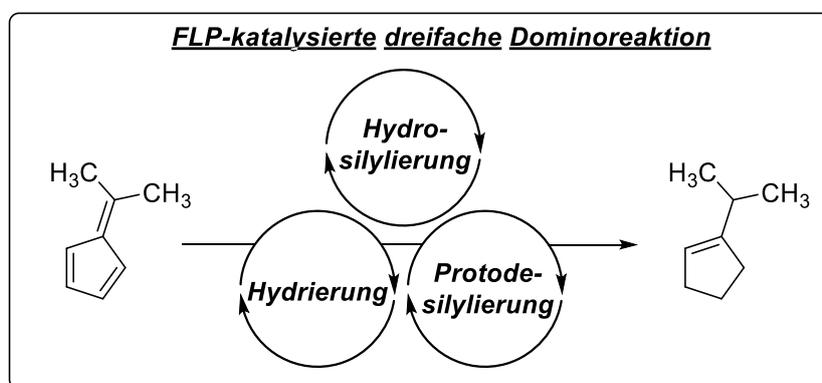


Abbildung 16: Dreifache FLP-katalysierte Dominoreaktion.

Anhand von reaktiven Pentafulvenen wurde zunächst die Effektivität von frustrierten Lewispaaren in der Hydrosilylierung demonstriert. Obwohl die Aktivierung des Hydrosilans durch die Lewisäure erfolgt, wurde gezeigt, dass die Anwesenheit einer geeigneten Lewisbase der Schlüssel für eine selektive Reaktionsführung ist. Durch diese Studien wurde erstmals die metallfreie selektive Reduktion von Pentafulvenen durch Hydrosilylierung ermöglicht. Weiterführend wurde eine neue Doppelbindungsisomerisierung von Allyl- zu Vinylsilanen unter Boran-Katalyse vorgestellt. Darüber hinaus führte die geschickte

Verknüpfung aus FLP-katalysierter Hydrosilylierung und Hydrierung nicht nur zu einer einfach durchführbaren Dominoreaktion, sondern auch zur Entdeckung einer FLP-katalysierten reduktiven Spaltung von Allylsilanen. Diese Protodesilylierungsreaktion mit H_2 wurde über mechanistische Experimente untersucht und führte erstmalig zur Kombination von drei FLP-Katalysezyklen zu einer katalytischen Reduktion. Hiermit wird eine milde und selektive Reduktion erreicht, die weder über Übergangsmetallkatalyse noch durch konventionelle FLP-vermittelte Hydrierung zugänglich ist.

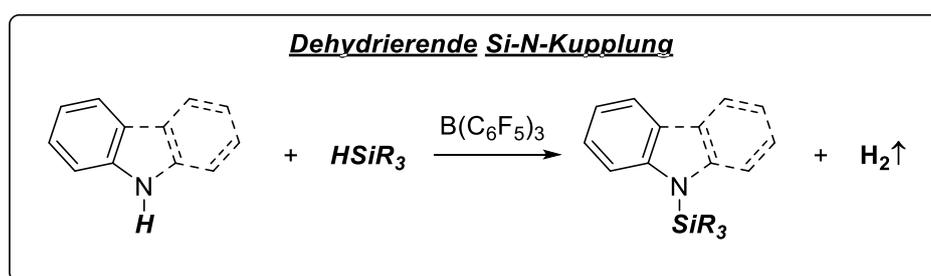


Abbildung 17: Metallfreie dehydrierende Kupplung von Aminen und Hydrosilanen.

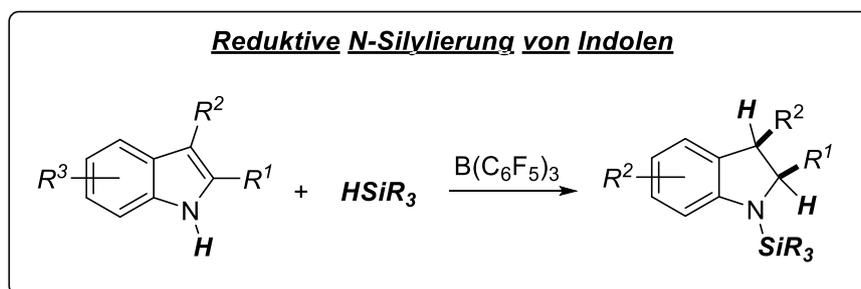


Abbildung 18: Metallfreie reduktive N-Silylierung von Indolen.

Über eine konzeptuelle Verknüpfung der Wasserstoff- und Hydrosilanaktivierung durch FLPs wurde die erste metallfrei katalysierte Si-N-Dehydrokupplung entwickelt. Diese Reaktion wurde für eine Bandbreite von Aminen und Hydrosilanen demonstriert und ist damit eine äußerst effiziente und atomökonomische Methode zur Synthese von Aminosilanen. Demselben Reaktionsprinzip folgend wurde die metallfreie reduktive Silylierung von Indolen erreicht. Mechanistische Studien haben dabei gezeigt, dass die Reaktion über eine Serie von sigmatropen 1,5-H-Shifts verläuft. Diese Reaktion stellt einen vielversprechenden neuen Weg zur Darstellung von N-Silylindolen, ausgehend von den Indolen, ohne den Einsatz von überstöchiometrischen Mengen von Reduktionsmittel oder Übergangsmetallen, dar.

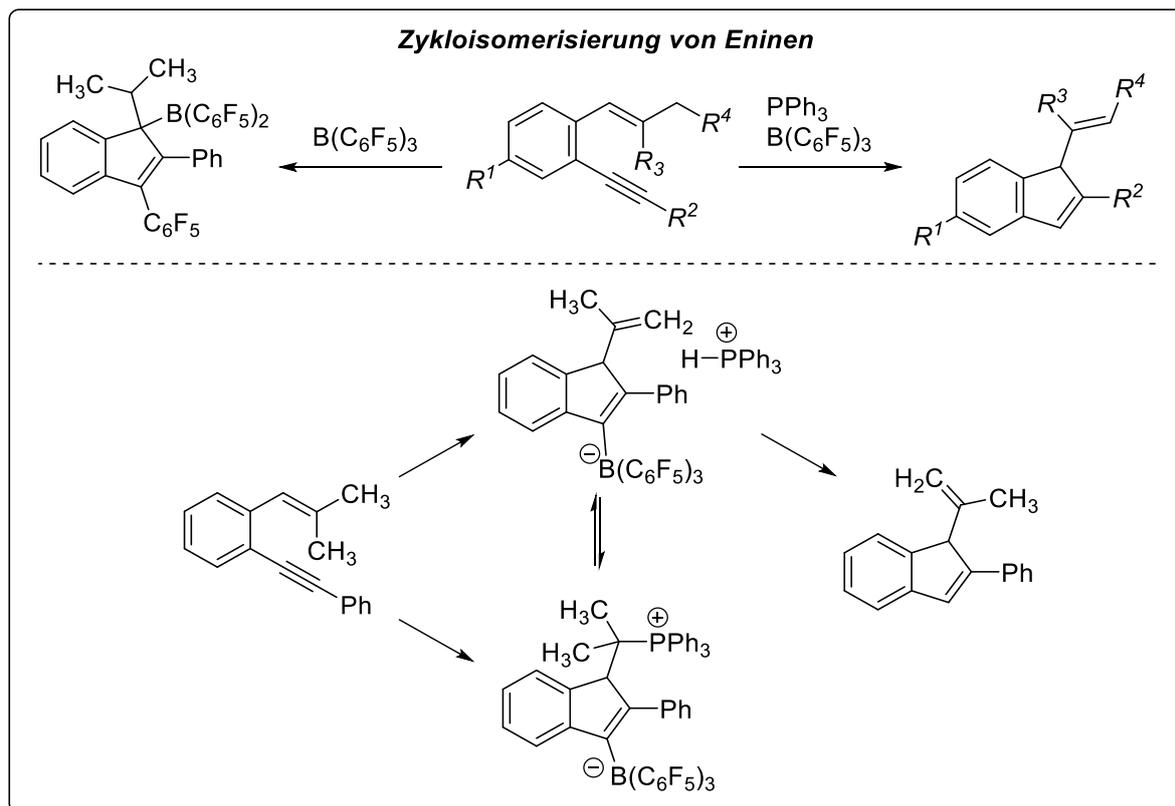


Abbildung 19: Metallfreie Zykalisierung und FLP-katalysierte Zykloisomerisierung von 1-Alken-5-Alkinen.

Ausgehend von der Aktivierung von Alkinen durch frustrierte Lewispaare wurde erstmals die FLP-katalysierte Zykloisomerisierung von 1-Alken-5-Alkinen erreicht. Über die Reaktion von $B(C_6F_5)_3$ mit einem Enin wurde zunächst ein innovativer Weg zur Darstellung von komplexen Boranen demonstriert, welcher über eine interessante Kaskade aus Zykalisierung, Carboborierung und Umlagerungen erfolgt. In Anwesenheit einer zusätzlichen Lewisbase, wie PPh_3 , sind die entstehenden frustrierten Lewispaare effiziente Katalysatoren für die Zykloisomerisierung. Dies konnte anhand einer Reihe von Eninen eindrucksvoll demonstriert werden. Intensive Studien, unterstützt von DFT-Berechnungen, gaben Einblick in den Reaktionsmechanismus, wodurch wichtige Erkenntnisse über den Protodeborylierungsschritt erhalten wurden. Die Isolierung wichtiger Zwischenstufen zeigt, dass eine Balance aus Nukleophilie und Basizität des eingesetzten Phosphans entscheidend für den Verlauf der Reaktion ist.

Durch vielfältige synthetische und mechanistische Studien wurde somit gezeigt, dass FLP-Aktivierungsmechanismen für die Entwicklung neuer Reaktionen genutzt werden können.

Ausblick

Die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Reaktionen zeigen einerseits, dass durch Verknüpfung und Weiterentwicklung bekannter FLP-Katalysen neue und interessante Reaktivitäten erschlossen werden können. Diese Reaktionen stellen aber auch ihrerseits vielversprechende Ausgangspunkte für nachfolgende Forschung dar.

Pentafulvene sind nur ein Beispiel für hochreaktive Olefine, deren selektive Reduktion oft nicht unproblematisch ist. Aufbauend auf den gesammelten Erkenntnissen liegt zunächst eine Erweiterung auf weitere Di- und Triene sehr nahe, welche sehr häufige Struktur motive in organischen Verbindungen darstellen. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse vielseitige Reaktionsmöglichkeiten von Allylsilanen. Die selektive Isomerisierung von Doppelbindungen macht eine sehr geschickte Syntheseführung möglich. Neben der Untersuchung des Reaktionsmechanismus stellt die Erweiterung auf andere Allylsysteme hier den nächsten Schritt dar. Gerade auch durch die Entdeckung der FLP-katalysierten Protodesilylierung ist eine wichtige Vorarbeit geleistet worden. Die Möglichkeit reaktiv Hydrosilane freizusetzen macht, wie demonstriert, die Reaktionsführung als Dominoreaktion möglich.

Durch die dehydrierende *Si-N*-Kupplung ist eine milde und sehr effiziente Methode zur Darstellung von Aminosilanen demonstriert worden. Diese Reaktion stellt einen aussichtsreichen Ausgangspunkt für oxidative Kupplung mit anderen Nukleophilen dar. Insgesamt erscheint eine FLP-katalysierte Oxidation durch Hydrid-Abstraktion nicht nur anhand von Hydrosilanen sehr vielversprechend. Die reduzierende Silylierung von Indolen zeigt, dass die Darstellung von *N*-Silylindolenen auch über eine einstufige metallfrei-katalysierte Reaktion mit den Indolen als Ausgangspunkt möglich ist. Es liegt nahe, dass solche metallfreie reaktiven Silylierungen auf für andere Heterozyklen und auch offenkettige Systeme durchgeführt werden können.

Mit der Zyklusomerisierung sind nach der Hydroaminierung durch STEPHAN erst zwei FLP-katalysierte Reaktionen bekannt, welche auf der FLP-Aktivierung von Alkinen basieren. Durch die gewonnenen Erkenntnisse ist nicht nur die Erweiterung auf andere 1,*n*-Enine möglich. Die Reaktion stellt den Ausgangspunkt für eine Vielzahl von metallfreien C-C- und C-X-Bindungsknüpfungen.

Die gegebenen Beispiele stellen Reaktionen dar, welche im Brennpunkt des Forschungsinteresses der Chemie stehen. Aus diesem Grund bleibt die Erforschung und Weiterentwicklung von FLP-katalysierten Reaktionen nach wie vor höchstspannend.

6 Experimental Part

6.1 General Information

6.1.1 Synthesis and techniques

All preparations were performed in oven dried glassware (120 – 150 °C) under an atmosphere of either dry, O₂-free Argon or Nitrogen employing Schlenk line techniques and a GloveBox by *MBraun* (Labmaster 130) or *Glovebox-Systemtechnik*. Liquids were transferred using plastic syringes and steel cannulas. For reactions at low temperatures the following cooling baths were used.

T [°C]	mixture
0	Ice / water
- 20	Ice / NaCl
-78	Isopropanol / dry ice

Solvents were removed under reduced pressure using a rotatory evaporator or using a nitrogen cooling trap for moisture or oxygen sensitive compounds. Salt solutions are 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*, *TCl*) without further purification unless noted otherwise. Solvents for flash chromatography were either used as received from commercial sources (analytical grade) or purified by distillation (technical grade). 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 either purified with a GRUBBS-type column system by *MBraun* or by distillation from sodium/benzophenone. THF and Et₂O were distilled from sodium/benzophenone as well. Dichloromethane was distilled from calcium hydride (CaH₂). All solvents were stored in a glove box over molecular sieves (4 Å). Molecular sieves (4 Å) were dried at 140 °C in vacuum for 24 h prior to use. Deuterated solvents were vacuum transferred from sodium/benzophenone (C₆D₆) or CaH₂ (CDCl₃, CD₂Cl₂), degassed by 3 freeze-pump-thaw

cycles and stored over 4 Å molecular sieves in the glovebox. Hydrogen gas used in hydrogenation reactions (99,9999% purity) was purchased from *AirLiquide* and purified through a *Johnson Matthey* Model HIG 35XL™ gas purifier.

6.1.3 Characterization

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

NMR spectra were recorded on *Bruker* spectrometers in spinning mode (normal tubes) or non-spinning mode (*J* Young tubes) at frequencies indicating in the following table:

Spectrometer	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
Bruker AC 250	250 MHz	62.5 MHz	101 MHz
Bruker Avance 300	300 MHz	75 MHz	
Bruker Avance 400	400 MHz	100 MHz	162 MHz
Bruker Avance 500	500 MHz	125 MHz	202 MHz
Bruker Avance DRX 600	600 MHz	150 MHz	243 MHz

Spectrometer	¹¹ B-NMR	¹⁹ F-NMR
Bruker AC 250		
Bruker Avance 300		282 MHz
Bruker Avance 400	128 MHz	376 MHz
Bruker Avance 500	160 MHz	
Bruker Avance DRX 600	192 MHz	

Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ) downfield from tetramethylsilane (TMS) and are referenced to the residual proton signal of 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), C₂D₂Cl₄ (5.91 ppm for ¹H-NMR, 74.2 for ¹³C-NMR), and C₆D₆ (7.16 ppm for ¹H-NMR, 128.1 ppm for ¹³C-NMR) as internal standards.^[81] ³¹P, ¹¹B and ¹⁹F-NMR spectra are referenced to 85% H₃PO₄, BF₃(OEt₂) and CFC₃ respectively. All coupling constants (*J*) are absolute values and are expressed in Hertz (Hz). The description of signals includes: s = singlet, bs = broad singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, dd = doublet of doublets, etc. The spectra were

analyzed according to first order. Exact assignment of signals was done under consideration of $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-, HSQC-, HMBC-, and DEPT-spectra. The following abbreviations were used: CH_3 = primary (RCH_3), CH_2 = secondary (R_2CH_2), CH = tertiary (R_3CH), C_q = quarternary (R_4C) carbon atom. Certain specific signals were abbreviated as follows: H_{Cp} = proton on a cyclopentadiene backbone, H_{Ar} = aromatic proton, H_{Ph} = proton on a phenyl residue, H_{Olefin} = olefinic proton, $\text{H}_{\text{Indenyl}}$ = aliphatic proton on an indene backbone.

X-ray crystallographic studies

Crystallographic studies were conducted on a Stoe IPDS2 diffractometer by Dr. C. G. DANILIUC at the University of Münster and on a *Bruker* AXS SMART APEX diffractometer by Dr. U. FLÖRKE at the University of Paderborn.

Mass spectrometry (MS)

Mass spectra were recorded on a *Finnigan*, model MAT 90 spectrometer. For ionization of the molecules electron ionization (EI) was used. The molecular fragments are indicated as mass to charge ratio [m/z]. The intensity was indicated as relative amount to the basis signal normalized to 100%. The molecule ion is designated as $[\text{M}^+]$. GC/MS analysis was performed on an *Agilent Technologies* 6890N gas chromatograph and a *Thermo Scientific* Focus/DSQ gas chromatograph.

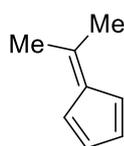
Thin layer chromatography (TLC)

Thin layer chromatography was conducted on silica gel coated aluminium plates with UV indicator (F254) purchased from *Merck* (Art.-Nr. 105554, Kieselgel 60 F254, 0.2 mm) and analyzed by fluorescence using UV light ($\lambda = 254$ nm, UV lamp *Heraeus*, model Floutest) and stained using either aqueous 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.-%)] or aqueous potassium permanganate solution [potassium permanganate (0.6 w.-%), acetic acid (1.3 w.-%), sodium bicarbonate (3.2 w.-%), water (94.9 w.-%)] and subsequent development under a hot air stream.

6.2 Synthesis, catalysis and characterization

6.2.1 FLP-catalyzed reduction of pentafulvenes

6.2.1.1 6,6-dimethylfulvene (79)

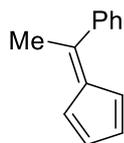


In a 100 ml Schlenk flask acetone (3.47 ml, 2.74 g, 47.2 mmol, 1.00 eq.) and freshly distilled cyclopentadiene (9.75 ml, 7.79 g, 118 mmol, 2.50 eq.) were dissolved in methanol (25 ml). The solution was cooled to 0 °C and pyrrolidine (7.75 ml, 6.71 g, 94.4 mmol, 2.00 eq.) was added slowly. The reaction mixture was stirred for 2 h at 0 °C and subsequently neutralized with glacial acetic acid. Water (25 ml) and pentane (25 ml) were added to the solution and the layers were separated. The aqueous layer was washed with pentane (3 x 25 ml) and the combined organic layers were dried over anhydrous MgSO₄. Removal of the solvent under reduced pressure followed by distillation (1 mbar, 60 °C) yielded the title compound as a yellow oil (4.76 g, 44.8 mmol, 95 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.56 – 6.52 (m, 2H, H_{Cp}), 6.51 – 6.47 (m, 2H, H_{Cp}), 2.21 (s, 6H, CH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[82]

6.2.1.2 6-methyl-6-phenylfulvene (84)

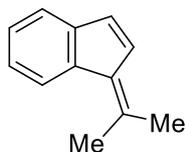


In a Schlenk flask a mixture of sodium (139 mg, 6.07 mmol, 1.02 eq.) and methanol (5 ml) was stirred for 30 min at 0 °C. Subsequently a solution of acetophenone (0.69 ml, 714 mg, 5.95 mmol, 1.00 eq.) and freshly distilled cyclopentadiene (0.49 ml, 393 mg, 5.95 mmol, 1.00 eq.) in methanol was added dropwise at 0 °C. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature overnight. Water (10 ml) and pentane (5 ml) were added to the solution and the layers were separated. The aqueous layer was washed with pentane (3 x 10 ml) and the combined organic layers were dried over anhydrous MgSO₄. Removal of the solvent under reduced pressure followed by column chromatography (pentane) yielded the title compound as an orange oil (400 mg, 2.38 mmol, 40 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 – 7.33 (m, 5H, H_{Ph}), 6.70 – 6.62 (m, 1H, H_{Cp}), 6.62 – 6.54 (m, 1H, H_{Cp}), 6.54 – 6.43 (m, 1H, H_{Cp}), 6.26 – 6.15 (m, 1H, H_{Cp}), 2.57 (s, 3H, CH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[83]

6.2.1.3 6,6-dimethylbenzofulvene (87)



In a Schlenk flask a mixture of sodium (99.0 mg, 4.30 mmol, 1.00 eq.) and ethanol (2.5 ml) was stirred for 1 h. Sequentially acetone (0.31 ml, 250 mg, 4.30 mmol, 1.00 eq.) and indene (0.50 ml, 500 mg, 4.30 mmol, 1.00 eq.) were added dropwise at room temperature. The reaction mixture was refluxed for 24 h at 70 °C. Water (3 ml) and pentane (1 ml) were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with pentane (3 x 5 ml) and the combined organic layers were dried over anhydrous MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the residual yellow oil was purified by distillation (90 °C, 10⁻³ mbar) to give the title compound as a yellow oil (181 mg, 1.16 mmol, 27 %).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.79 – 7.69 (m, 1H, H_{Ar}), 7.36 – 7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.25 – 7.11 (m, 2H, H_{Ar}), 6.86 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H_{Olefin}), 6.75 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H_{Olefin}), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃) ppm.

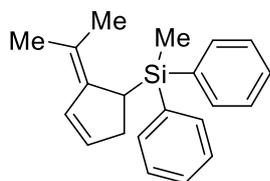
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.67 – 7.56 (m, 1H, H_{Ar}), 7.29 – 7.23 (m, 1H, H_{Ar}), 7.20 – 7.08 (m, 2H, H_{Ar}), 6.74 – 6.64 (m, 2H, H_{Olefin}), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.81 (s, 3H, CH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported^[84] chemical shifts and signal pattern.

6.2.1.4 General procedure for the FLP catalyzed hydrosilylation of disubstituted fulvenes and benzofulvenes on 0.1 mmol scale

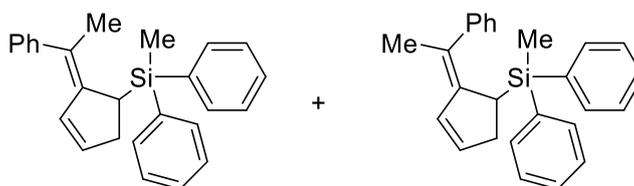
In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with B(C₆F₅)₃ (5.10 mg, 0.01 mmol, 0.10 eq.) and trimesitylphosphine (3.90 mg, 0.01 mmol, 0.10 eq.) and dissolved in CD₂Cl₂ (0.6 ml). Sequentially methyl(diphenyl)silane (19.8 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.) and the corresponding fulvene (0.10 mmol, 1.00 eq.) were added. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After complete conversion the reaction solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and held at room temperature. After 24 h the solvent was removed under reduced pressure. The residual oil was dried *in vacuo* for 4 h and subsequently extracted with pentane (3 x 1 ml). The organic layers were combined and the solvent was removed under reduced pressure. Drying the residual solid/oil *in vacuo* gave the hydrosilylated product.

Dimethyl(phenyl)(2-(propan-2-ylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane (82)

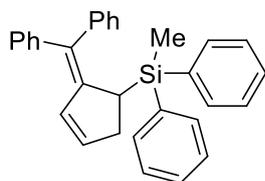


>95 % NMR yield, 79% isolated yield, yellowish solid; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.62 - 7.52$ (m, 2H, H_{Ph}), $7.49 - 7.41$ (m, 2H, H_{Ph}), $7.39 - 7.20$ (m, 6H, H_{Ph}), $6.46 - 6.34$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), $5.83 - 5.72$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), $2.98 - 2.75$ (m, 2H, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$, $\text{C}(\text{H})\text{Si}$), 2.42 (d, $J_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 1.68 (s, 3H, CH_3), 1.03 (s, 3H, CH_3), 0.45 (s, 3H, SiCH_3) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 140.30, 137.72, 137.05, 135.61, 135.54, 134.20, 133.17, 129.61, 129.50, 128.19, 128.02, 120.06, 54.00, 35.89, 28.53, 22.40, 21.14, -5.84$ ppm.

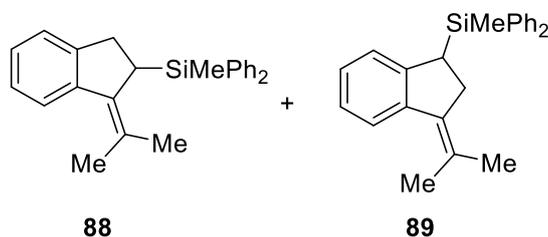
(E/Z)-Methyldiphenyl(2-(1-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane (E/Z-86)



93 % NMR yield, 69% isolated yield, yellow oil; $^1\text{H-NMR}$ (**E-86**) (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.70 - 7.02$ (m, 15H, H_{Ar}), $6.58 - 6.45$ (m, 1H, H_{Olefin}), $6.05 - 5.95$ (m, 1H, H_{Olefin}), 3.51 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, CHSi), $3.05 - 2.86$ (m, 1H, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), $2.60 - 2.46$ (m, 1H, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 2.06 (s, 3H, CH_3), 0.11 (s, 3H, SiCH_3). $^1\text{H-NMR}$ (**Z-86**) (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.71 - 7.63$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.59 - 7.53$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.48 - 7.02$ (m, 11H, H_{Ar}), 6.27 (dt, $J = 5.7, 2.1$ Hz, 1H, H_{Olefin}), 5.88 (dt, $J = 5.6, 2.7$ Hz, 1H, H_{Olefin}), 3.13 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, CHSi), $3.04 - 2.89$ (m, 1H, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), $2.63 - 2.44$ (m, 1H, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 1.38 (s, 3H, CH_3), 0.56 (s, 3H, SiCH_3) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (**Mixture**) (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.48, 145.28, 144.39, 143.95, 137.45, 137.33, 137.11, 136.69, 136.56, 135.69, 135.56, 135.42, 135.31, 135.19, 134.47, 134.26, 134.10, 130.08, 129.82, 129.75, 129.43, 129.20, 128.98, 128.78, 128.47, 128.33, 128.18, 128.01, 127.92, 126.38, 126.11, 125.41, 124.15, 36.18, 36.08, 29.65, 27.87, 22.16, 21.88, -4.43, -5.85$ ppm.

(2-(Diphenylmethylene)cyclopent-3-en-1-yl)dimethyl(phenyl)silane (85)

98 % NMR yield, 93 % isolated yield, yellow oil $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.48 - 7.43$ (m, 2H, H_{Ph}), $7.42 - 7.36$ (m, 1H, H_{Ph}), $7.36 - 7.31$ (m, 4H, H_{Ph}), $7.31 - 7.23$ (m, 3H, H_{Ph}), $7.23 - 7.17$ (m, 3H, H_{Ph}), $7.16 - 7.11$ (m, 2H, H_{Ph}), $7.11 - 7.07$ (m, 1H, H_{Ph}), $7.06 - 6.99$ (m, 4H, H_{Ph}), $6.30 - 6.26$ (m, 1H, H_{Olefin}), $6.04 - 5.99$ (m, 1H, H_{Olefin}), 3.73 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, CHSi), 2.99 (ddt, $J = 18.3, 7.7, 2.5$ Hz, 1H, CH_AH_B), 2.61 (d, $J = 18.3$ Hz, 1H, CH_AH_B), 0.21 (s, 3H, SiCH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 147.83, 144.93, 144.33, 139.26, 137.19, 136.36, 135.52, 135.50, 135.49, 135.25, 135.24, 132.57, 131.36, 130.81, 130.80, 130.80, 130.66, 129.71, 129.40, 128.55, 128.54, 128.40, 128.39, 128.32, 128.30, 128.20, 128.19, 128.18, 128.17, 128.17, 128.09, 128.08, 128.08, 128.07, 128.06, 126.63, 126.52, 36.28, 28.56, -4.34$ ppm.

Methyldiphenyl(1-(propan-2-ylidene)-2,3-dihydro-1H-inden-2-yl)silane (88) & Methyldiphenyl(3-(propan-2-ylidene)-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)silane (89)


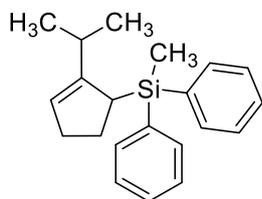
$^1\text{H-NMR}$ (**88**) (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.61 - 7.01$ (m, 14H, H_{Ar}), 3.34 (dd, $J = 15.7, 8.7$ Hz, 1H, CH_AH_B), $3.24 - 3.19$ (m, 1H, CHSi), 2.85 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H, CH_AH_B), 1.99 (s, 3H, CH_3), 1.26 (s, 3H, CH_3), 0.13 (s, 3H, SiCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (**89**) (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.61 - 7.01$ (m, 12H, H_{Ar}), 6.93 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.73 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 3.34 (dd, $J = 15.7, 8.7$ Hz, 1H, CH_AH_B), $3.24 - 3.19$ (m, 1H, CHSi), 2.85 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H, CH_AH_B), 1.99 (s, 3H, CH_3), 1.26 (s, 3H, CH_3), 0.13 (s, 3H, SiCH_3) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (**Mixture**) (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.20, 147.02, 143.53, 142.61, 137.59, 136.98, 136.52, 136.48, 136.29, 135.56, 135.48, 135.47, 135.33, 135.32, 134.50, 130.19, 129.89, 129.79, 129.71, 129.56, 128.70, 128.33, 128.29, 128.28, 128.27, 128.27, 128.26, 128.24, 128.23, 128.00, 128.00, 127.99, 126.63, 126.40, 126.22, 125.56, 125.49, 125.21, 125.19, 125.17, 125.16, 124.90, 124.64, 34.94, 34.09, 32.31, 30.38, 24.35, 24.15, 21.72, 21.63, -6.07, -6.24$ ppm.

Synthesis of dimethyl(phenyl)(2-(propan-2-ylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane (**82**) in 1.00 mmol scale

In a glove box a 20 ml Schlenk flask with J Young Teflon tap was charged with $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (15.4 mg, 0.03 mmol, 3.00 mol%) and trimesitylphosphine (**8**) (11.6 mg, 0.03 mmol, 3.00 mol%) and dissolved in CH_2Cl_2 (6 ml). Methyl(diphenyl)silane (**53**) (198 mg, 1 mmol, 1.00 eq.) and 6,6-dimethylfulvene (**79**) (106 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq.) were added consecutively. After stirring the solution overnight at room temperature all volatiles were removed under reduced pressure and the residuals were dried *in vacuo* for 4 h. The residual oil was redissolved in CH_2Cl_2 (6 ml), the solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and stirred for another 24 h at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residual solid was extracted with pentane (5 ml). The organic solvent phase was separated from the white precipitate and the solvent was removed under reduced pressure to give the desired product (241 mg, 0.79 mmol, 79 %).

6.2.1.5 Hydrogenation and protodesilylation experiments

Synthesis of (2-isopropylcyclopent-2-en-1-yl)(methyl)diphenylsilane (**93**)

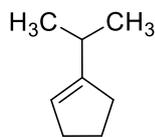


In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (4.80 mg, 0.0094 mmol, 0.10 eq) and tris(1-naphthyl)phosphine (**81**) (3.90 mg, 0.0094 mmol, 0.10 eq.) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). Sequentially methyl(diphenyl)silane (**53**)

(18.6 mg, 0.094 mmol, 1.00 eq.) and 6,6-dimethylfulvene (**79**) (10 mg, 0.094 mmol, 1.00 eq.) were added. After holding the reaction mixture at room temperature for 24 h the solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and held at 50 °C. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After 24 h approximately 76 % of starting material were converted to the desired product. The product was not isolated.

1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.62 – 7.55 (m, 4H, H_{Ph}), 7.41 – 7.33 (m, 6H, H_{Ph}), 5.31 – 5.29 (m, 1H, H_{olefin}), 2.79 – 2.71 (m, 1H, $CHSi$), 2.27 – 2.13 (m, 2H, CH_2), 2.13 – 2.05 (m, 1H, CH_2), 2.03 – 1.97 (m, 1H, CH_2), 1.95 – 1.89 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 0.83 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 0.59 (s, 3H, $SiCH_3$) ppm. ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 135.19, 135.17, 129.62, 129.52, 128.25, 120.01, 34.15, 32.49, 29.67, 28.33, 22.69, 21.52, -5.15 ppm.

Synthesis of 1-iso-propylcyclopent-1-ene (**94**)

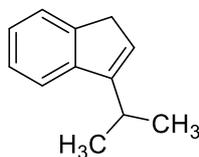


The reaction solution comprising (2-isopropylcyclopent-2-en-1-yl)(methyl)diphenylsilane (**93**), $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (4.80 mg, 0.0094 mmol, 0.10 eq) and tris(1-naphthyl)phosphine (**81**) (3.90 mg, 0.0094 mmol, 0.10 eq.) under hydrogen atmosphere was heated for additional 24 h at 70 °C. The reaction mixture was subsequently subjected to trap-to-trap condensation giving a solution of the desired product in CD_2Cl_2 . The title compound (**94**) was characterized by NMR spectroscopy. The product was not isolated. (68 % yield, determined by NMR)

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.38 – 5.30 (m, 1H, H_{Olefin}), 2.42 – 2.20 (m, 5H, CH_2), 1.93 – 1.77 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$, CH_2), 1.05 (d, J = 6.7 Hz, 6H, CH_3) ppm; **^{13}C -NMR** (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 151.68, 121.29, 33.56, 32.78, 30.37, 24.01, 21.84 ppm.

The NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[85]

Synthesis of 3-isopropyl-1H-indene (**95**)

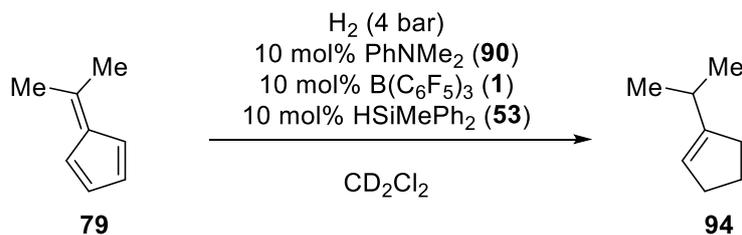


The reaction solution comprising methylidiphenyl(1-(propan-2-ylidene)-2,3-dihydro-1H-inden-2-yl)silane (**88**), methylidiphenyl(3-(propan-2-ylidene)-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)silane (**89**), $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (5.10 mg, 0.01 mmol, 10 mol%) and tris(1-naphthyl)phosphine (**81**) (4.10 mg, 0.01 mmol, 10 mol%) was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H_2 at 77 K and held at 70 °C. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After 24 h approximately 76 % of silane (**88**) were converted to product (**95**) and methylidiphenylsilane (**53**). The product was not isolated.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.61 – 7.12 (m, 4H, H_{Ar}), 6.25 – 6.22 (m, 1H, H_{Olefin}), 3.33 (s, 2H, CH_2), 2.96 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), 1.31 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH_3) ppm.

The NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[86]

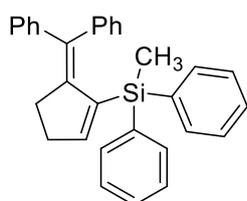
Hydrosilane/FLP mediated hydrogenation



In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with B(C₆F₅)₃ (**1**) (5.10 mg, 0.01 mmol, 0.10 eq) and *N,N*-dimethylaniline (4.10 mg, 0.01 mmol, 0.10 eq.) and dissolved in CD₂Cl₂ (0.6 ml). Sequentially methyl(diphenyl)silane (**53**) (1.98 mg, 0.01 mmol, 0.10 eq.) and 6,6-dimethylfulvene (**79**) (10.6 mg, 0.1 mmol, 1.00 eq.) were added. The reaction solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and held at room temperature. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After 7 d approximately 77 % of starting material were converted to 1-*iso*-propylcyclopentene (**94**).

6.2.1.6 B(C₆F₅)₃ mediated rearrangement of allylsilanes

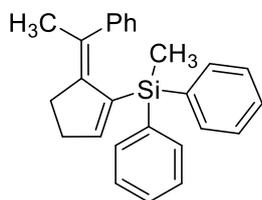
Synthesis of (2-(diphenylmethylene)cyclopent-3-en-1-yl)(methyl)-diphenylsilane (**96**)



In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with B(C₆F₅)₃ (**1**) (2.20 mg, 4.00 μmol, 0.10 eq.) and (2-(diphenylmethylene)cyclopent-3-en-1-yl)dimethyl(phenyl)silane (**86**) (10.0 mg, 0.043 mmol, 1.00 eq.) and dissolved in CD₂Cl₂ (0.6 ml). The reaction mixture was held at 70 °C and monitored by NMR spectroscopy. After 24 h 78 % conversion to silane **96** was observed. The product was not isolated.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.59 – 7.49 (m, 4H, H_{Ph}), 7.43 – 7.13 (m, 16H, H_{Ph}), 6.71 (s, 1H, H_{Olefin}), 2.83 – 2.71 (m, 2H, CH₂), 2.72 – 2.61 (m, 2H, CH₂), 0.66 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

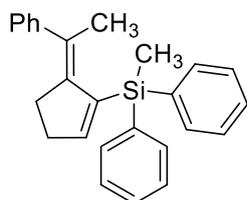
Synthesis of *Z*-methyldiphenyl(2-(1-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane (**Z-97**)



In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (1.80 mg, 3.00 μmol , 0.10 eq.) and (*E/Z*)-methyldiphenyl(2-(1-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane (*E/Z*-**87**) (12.0 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). The reaction mixture was held at 40 °C. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After 24 h more than 95 % conversion of **Z-97** to vinyl silane **Z-97** was observed. The product was not isolated.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.55 – 7.49 (m, 4H, H_{Ar}), 7.45 – 7.14 (m, 11H, H_{Ar}), 6.67 (s, 1H, H_{olefin}), 2.73 – 2.67 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.09 (s, 3H, CH_3), 0.64 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

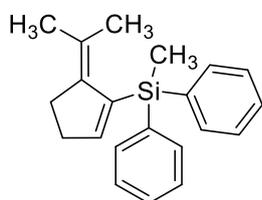
Synthesis of *E*-methyldiphenyl(2-(1-phenylethylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane (**E-97**)



The reaction mixture comprising **Z-97** and **E-87** and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (1.80 mg, 3.00 μmol , 0.10 eq.) was heated to 70 °C. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After 24 h more than 95 % conversion of **E-97** to vinyl silane **E-97** was observed.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.61 – 7.54 (m, 4H, H_{Ar}), 7.45 – 7.15 (m, 11H, H_{Ar}), 6.88 (s, 1H, H_{olefin}), 2.63 – 2.56 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.14 (s, 3H, CH_3), 0.73 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

Synthesis of methyldiphenyl(5-(propan-2-ylidene)cyclopent-1-en-1-yl)silane (**98**)



The reaction mixture comprising dimethyl(phenyl)(2-(propan-2-ylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane (**82**) (11.0 mg, 0.036 mmol, 1.00 eq.) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (1.85 mg, 6.00 μmol , 0.10 eq.) was heated to 70 °C. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After 7 d 41 % conversion of starting material to the title compound was observed. The product was not isolated.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.54 - 7.51$ (m, 4H, H_{Ar}), $7.40 - 7.31$ (m, 6H, H_{Ar}), $6.71 - 6.67$ (m, 1H, H_{Olefin}), $2.62 - 2.57$ (m, 2H, CH_2), $2.53 - 2.48$ (m, 2H, CH_2), 1.77 (s, 3H, CH_3), 1.71 (s, 3H, CH_3), 0.67 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

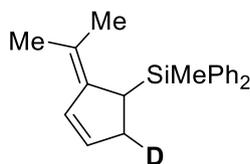
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.29, 143.78, 142.47, 136.97, 135.37, 134.45, 129.74, 128.43, 128.34, 128.29, 128.25, 122.75, 36.09, 29.38, 22.07, 21.21, -3.78$ ppm.

6.2.1.7 Deuteration experiments

Synthesis of [d_1]-methyl(diphenyl)silane ([d_1]-53)

Methyl(diphenyl)silane- d^1 was prepared according to NIKONOV et al.^[87] In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (4.80 mg, $9.40 \mu\text{mol}$, 0.10 eq.) and methyl(diphenyl)silane (18.6 mg, 0.094 mmol , 1.00 eq.) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with D_2 at 77 K and held at 70°C . After 24 h approximately over 90 % conversion to deuterated silane was observed by NMR spectroscopy. The product was not isolated.

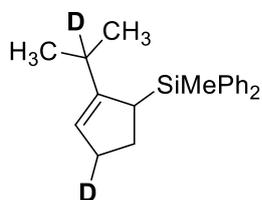
Synthesis of [d_1]-dimethyl(phenyl)(2-(propan-2-ylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane ([d_1]-53)



In a glovebox to the degassed solution of [d_1]-methyl(diphenyl)silane [d_1]-53 (18.7 mg, 0.094 mmol , 1.00 eq.) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (4.80 mg, $9.40 \mu\text{mol}$, 0.10 eq.) in CD_2Cl_2 (0.6 ml) tris(1-naphthyl)phosphine (**81**) (3.90 mg, $9.40 \mu\text{mol}$, 0.10 eq.) and 6,6-dimethylfulvene (10.0 mg, 0.094 mmol , 1.00 eq.) were added sequentially. The reaction was held at room temperature and monitored by NMR spectroscopy. After 5 h approximately 70 % of starting material were converted to deuterated allyl silane [d_1]-53.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.64 - 7.56$ (m, 1H), $7.51 - 7.44$ (m, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H), $7.43 - 7.23$ (m, 3H), 6.44 (s, 1H), 5.82 (s, 1H), 2.95 (bs, 1H, CH_2), 2.43 (bs, 1H, CH_2), 1.71 (s, 3H, CH_3), 1.06 (s, 3H, CH_3), 0.48 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

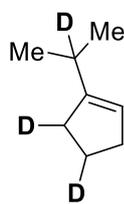
Synthesis of [d_2]-dimethyl(phenyl)(2-(propan-2-ylidene)cyclopent-3-en-1-yl)silane ([d_2]-**93**)



In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (4.80 mg, 9.40 μ mol, 0.10 eq.) and tris(1-naphthyl)phosphine (**81**) (3.90 mg, 9.40 μ mol, 0.10 eq.) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). Sequentially methyl(diphenyl)silane (**53**) (18.6 mg, 0.094 mmol, 1.00 eq.) and 6,6-dimethylfulvene (10 mg, 0.094 mmol, 1.00 eq.) were added. After holding the reaction mixture at room temperature for 24 h the solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with D_2 at 77 K and held at 50 °C. The reaction was monitored by NMR spectroscopy. After 24 h approximately 76 % of starting material were converted to deuterated allyl silane [d_2]-**93**. The product was not isolated.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.65 – 7.52 (m, 3H), 7.43 – 7.28 (m, 4H), 5.29 (s, 0H), 2.76 – 2.68 (m, 1H), 2.24 – 1.89 (m, 3H, CHD), 0.98 (s, 3H, CH_3), 0.82 (s, 3H, CH_3), 0.58 (s, 3H, $SiCH_3$) ppm.

Synthesis of 1-(propan-2-yl-2-d)cyclopent-1-ene-2,3- d_2 ([d_3]-**94**)



The solution containing [d_2]-**93**, tris(1-naphthyl)phosphine (**81**) (3.90 mg, 0.0094 mmol, 0.10 eq.) and $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (4.80 mg, 0.0094 mmol, 0.10 eq) under D_2 atmosphere was heated to 70 °C. After 24 h formation of deuterated cyclopentene ([d_3]-**94**) and deutosilane [d_1]-**53** was observed by NMR spectroscopy (48%). The reaction mixture was subsequently subjected to trap-to-trap condensation giving a solution of the desired product in CD_2Cl_2 . The title compound was characterized by NMR spectroscopy.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.30 (bs, 1H, H_{Olefin}), 2.28 – 2.19 (m, 3H, CH_2), 1.87 – 1.77 (m, 1H, CH_2), 1.02 – 1.01 (m, 6H, CH_3) ppm.

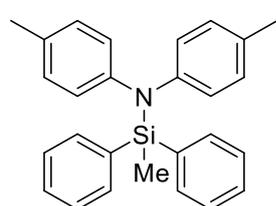
6.2.2 $B(C_6F_5)_3$ mediated *Si-N* couplings

General procedure for the synthesis of *N*-silylated amines and indolines (GP2)

In a glove box a Schlenk flask with J Young Teflon tap was charged with $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (10.2 mg, 0.02 mmol, 1.00 mol%) and the corresponding amine (2.00 mmol, 1 eq.) or diamine

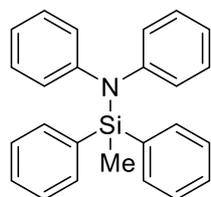
(1.00 mmol, 0.50 eq.) and dissolved in CH₂Cl₂ (5 ml). The hydrosilane (2.00 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in CH₂Cl₂ (5 ml) and added dropwise to the solution. The reaction mixture was stirred for the given time at the given temperature. The reaction was monitored by NMR and stopped after 99% conversion by addition of pentane/Et₂O 9:1 containing 4% NEt₃ (10 ml). The mixture was filtered over a short plug of celite layered with a small amount of silica gel and eluted with pentane/Et₂O 9:1 containing 4% NEt₃ (10 ml). All volatiles were removed under reduced pressure and the compounds were obtained in analytical purity.

Diphenylmethyl-*N,N*-di-*p*-tolylsilylamine (102)



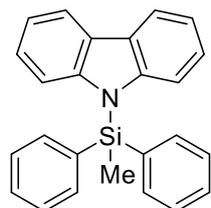
1 h, room temperature, 73% isolated yield, white powder; ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.81 – 7.74 (m, 4H, H_{Ar}), 7.21 – 7.14 (m, 6H, H_{Ar}), 7.02 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H_{tol}), 6.84 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H_{tol}), 2.03 (s, 6H, ArCH₃), 0.50 (s, 3H, SiCH₃) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 146.3 (C), 136.8 (C), 135.4 (CH), 131.8 (C), 130.0 (CH), 129.8 (CH), 128.3 (CH), 125.3 (CH), 20.7 (CH₃), 0.8 (CH₃) ppm; MS (EI, 70 mV) *m/z*: 393 (100) [M]⁺, 198 (15), 197 (80), 196 (17), 181 (19); HRMS (EI) exact mass for [M]⁺ (C₂₇H₂₇NSi): calc *m/z* 393.1913, found 393.1910.

Diphenylmethyl-*N,N*-diphenylsilylamine (111)



1 h, room temperature, 91% isolated yield, white powder; ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.75 – 7.67 (m, 4H, H_{Ar}), 7.20 – 7.11 (m, 6H, H_{Ar}), 7.06 – 6.94 (m, 8H, H_{Ar}), 6.84 – 6.75 (m, 2H, H_{Ar}), 0.46 (s, 3H, SiCH₃) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 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 (CH₃) ppm; MS (EI, 70 mV) *m/z*: 366 (27), 365 (84) [M]⁺, 198 (21), 197 (100); HRMS (EI) exact mass for [M]⁺ (C₂₅H₂₃NSi): calc *m/z* 365.1600, found 365.1601.

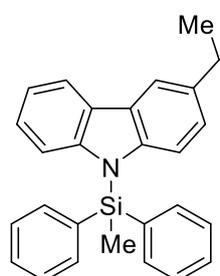
9-Diphenylmethylsilylcarbazole (112)



1 h, room temperature, 97% isolated yield, white powder: ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.06 – 7.97 (m, 2H, H_{Ar}), 7.49 – 7.39 (m, 4H, H_{Ar}), 7.20 – 7.00 (m, 12H, H_{Ar}), 0.89 (s, 3H, SiCH₃) ppm; ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 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 (CH₃) ppm; MS (EI, 70 mV) *m/z*: 363 (100) [M]⁺, 317 (36), 197

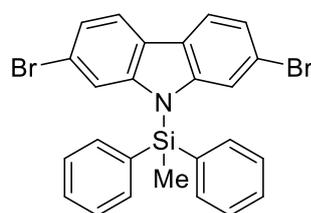
(89), 195 (21), 167 (28) ppm; **HRMS** (EI) exact mass for $[M]^+$ ($C_{25}H_{21}NSi$): calc m/z 363.1443, found 363.1442.

4-Ethyl-9-diphenylmethylsilylcarbazole (113)



1 h, room temperature, 83% isolated yield, white powder: **1H NMR** (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.08 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.93 (s, 1H, H_{Ar}), 7.51 – 7.45 (m, 4H, H_{Ar}), 7.22 – 7.03 (m, 10H, H_{Ar}), 6.94 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.66 (q, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.21 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.91 (s, 3H, $SiCH_3$) ppm; **^{13}C NMR** (75 MHz, C_6D_6): 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) ppm; **HRMS** (EI) exact mass for $[M]^+$ ($C_{27}H_{25}NSi$): calc m/z 391.1756, found 391.1755.

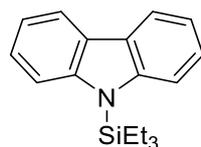
2,7-Dibromo-9-diphenylmethylsilylcarbazole (114)



In a glove box a sealable NMR tube with J Young Teflon tap was charged with 2,7-dibromocarbazole (32.5 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.), methyl(diphenyl)silane (19.8 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.) and $B(C_6F_5)_3$ (5.12 mg, 0.01 mmol, 10 mol%) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). After 24 h at room temperature approximately >95% conversion to product was observed by NMR spectroscopy.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.89 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.64 – 7.53 (m, 6H, H_{Ar}), 7.48 (t, J = 7.1 Hz, 4H, H_{Ar}), 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.00 (s, 2H, H_{Ar}), 1.19 (s, 3H, $SiCH_3$) ppm.

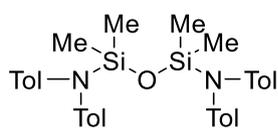
9-Triethylsilylcarbazole (115)



In a glove box a sealable NMR tube with J Young Teflon tap was charged with carbazole (16.7 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.), triethylsilane (11.6 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.) and $B(C_6F_5)_3$ (5.12 mg, 0.01 mmol, 10 mol%) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). After 1 h at room temperature approximately >95% conversion to product was observed by NMR spectroscopy.

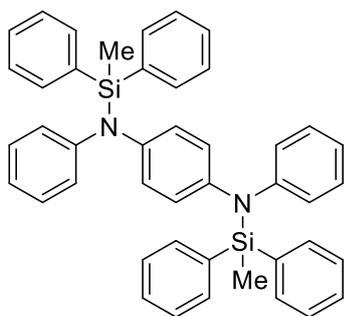
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.41 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.26 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 1.29 (dd, *J* = 15.5, 7.7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.02 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H, CH₂CH₃).

1,1,3,3-Tetramethyl-*N,N,N',N'*-tetra-*p*-tolylidisiloxane-1,3-diamine (116)



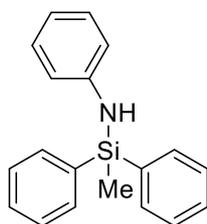
1 h, room temperature, 97% isolated yield, colorless oil; **¹H NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.06 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H), 6.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H), 2.11 (s, 12H), 0.32 (s, 12H) ppm; **¹³C NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ = 146.3 (C), 132.1 (C), 130.1 (CH), 125.5 (CH), 20.8 (CH₃), 1.39 (CH₃) ppm; **MS** (EI, 70 mV) *m/z*: 524, 197 (100), 196 (29); **HRMS** (EI) exact mass for [M]⁺ (C₃₂H₄₀N₂OSi₂): calc *m/z* 524.2674, found 524.2673.

N,N'-bis(diphenylmethylsilyl)-*N,N'*-diphenylbenzene-1,4-diamine (117)

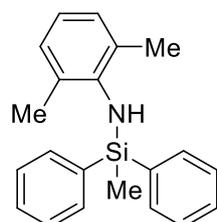


24 h, 2 mol% B(C₆F₅)₃, room temperature, 26% isolated yield, grey powder: **¹H NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.69 – 7.61 (m, 8H, H_{Ar}), 7.24 – 7.09 (m, 12H, H_{Ar}), 7.02 – 6.89 (m, 8H, H_{Ar}), 6.85 (s, 4H, H_{Ar}), 6.80 – 6.70 (m, 2H, H_{Ar}), 0.51 (s, 6H, SiCH₃) ppm; **¹³C NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ = 149.5 (C), 143.3 (C), 136.5 (C), 135.4 (CH), 129.8 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 122.4 (CH), 121.2 (CH), 0.0 (CH₃) ppm; **MS** (EI, 70 mV) *m/z*: 653 (56), 652 (100) [M⁺], 199.1 (24), 197 (58), 69 (14); **HRMS** (EI) exact mass for [M]⁺ (C₄₄H₄₄N₂Si₂): calc *m/z* 652.2725, found 652.2726.

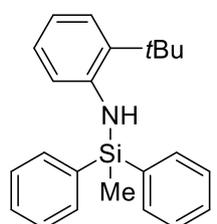
N-Diphenylmethylsilylaniline (127)



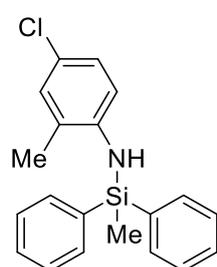
72 h, 70 °C, 5 mol% B(C₆F₅)₃, 90% isolated yield, white solid; **¹H NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.67 – 7.53 (m, 4H, H_{Ar}), 7.21 – 7.10 (m, 6H, H_{Ar}), 6.99 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.68 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.57 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H_{Ar}), 3.51 (bs, 1H, NH), 0.65 (s, 3H, SiCH₃) ppm; **¹³C NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ = 147.1 (C), 136.4 (C), 135.0 (CH), 130.1 (CH), 129.5 (CH), 128.4 (CH), 118.7 (CH), 117.30 (CH), -2.78 (CH₃) ppm; **MS** (EI, 70 mV) *m/z*: 289 (25) [M]⁺, 274 (20), 200 (17), 199 (100), 120 (24), 93 (30); **HRMS** (EI) exact mass for [M]⁺ (C₁₉H₁₉NSi): calc *m/z* 289.1287, found 289.1285.

N-Diphenylmethylsilyl-2,6-dimethylaniline (128)

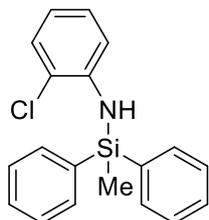
48 h, 70 °C, 90% isolated yield, yellowish solid; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ = 7.62 – 7.56 (m, 4H, H_{Ar}), 7.20 – 7.14 (m, 6H, H_{Ar}), 6.94 (d, J = 7.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.83 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.92 (bs, 1H, NH), 2.08 (bs, 6H, CH_3), 0.57 (s, 3H, CH_3) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): δ = 143.43, 138.43, 135.24, 134.70, 134.41, 130.84, 129.92, 129.82, 128.97, 128.65, 128.35, 121.98, 118.16, 20.42, -2.13 ppm; **MS** (EI, 70 mV) m/z : 317 (2), 198 (59), 183 (36), 120 (100), 105 (46); **HRMS** (EI) exact mass for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NSi}$): calc m/z 317.1594, found 317.1595.

N-Diphenylmethylsilyl-2-*tert*-butylaniline (129)

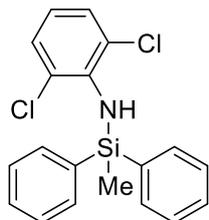
48 h, 70 °C, 93% isolated yield, yellowish solid; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ = 7.72 – 7.66 (m, 4H, H_{Ar}), 7.26 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.20 – 7.13 (m, 6H, H_{Ar}), 6.95 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.85 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.74 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.26 (s, 1H, NH), 1.35 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.78 (s, 3H, CH_3) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): δ = 145.28, 136.73, 135.38, 134.87, 130.15, 128.52, 128.35, 127.98, 127.28, 127.00, 119.04, 119.01, 34.12, 30.13, -2.60 ppm. **MS** (EI, 70 mV) m/z : 345 (5), 199 (46), 198 (72), 183 (50), 134 (55), 120 (100), 105 (60); **HRMS** (EI) exact mass for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NSi}$): calc m/z 345.1907, found 345.1908.

N-Diphenylmethylsilyl-2-methyl-4-chloroaniline (130)

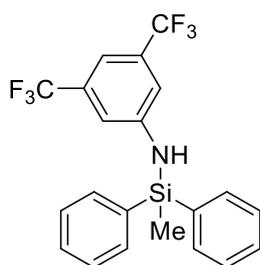
36 h, 60 °C, 97% isolated yield, purple powder; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.63 – 7.57 (m, 4H, H_{Ar}), 7.22 – 7.16 (m, 6H, H_{Ar}), 6.96 (d, J = 2.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.74 (dd, J = 8.6, 2.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.60 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.51 (s, 1H, NH), 1.66 (s, 3H, CH_3), 0.66 (s, 3H, CH_3) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 143.8 (C), 136.1 (C), 134.8 (CH), 130.5 (CH), 130.4 (CH), 128.5 (CH), 127.0 (CH), 126.1 (C), 123.5 (C), 117.3 (CH), 17.2 (CH_3), -2.8 (CH_3) ppm; **MS** (EI, 70 mV) m/z : 339 (33) $[\text{M}+2]^+$, 338 (22) $[\text{M}+1]^+$, 337 (100) $[\text{M}]$, 197 (73); **HRMS** (EI) exact mass for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClNSi}$): calc m/z 337.1048, found 337.1050.

N-Diphenylmethylsilyl-2-chloroaniline (131)

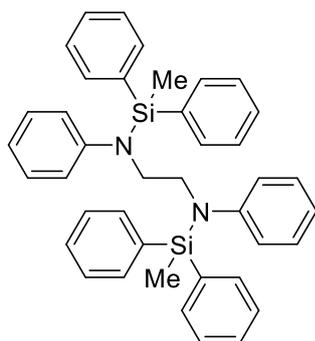
24 h, 60 °C, 91% isolated yield, white solid; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.60 – 7.54 (m, 4H, H_{Ar}), 7.19 – 7.10 (m, 5H, H_{Ar}), 6.78 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.61 (td, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.61 (td, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.37 (td, J = 8.1, 1.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.75 (bs, 1H, NH), 0.60 (s, 3H, SiCH_3) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 143.7 (C), 135.6 (C), 134.8 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 122.2 (C), 119.2 (CH), 117.2 (CH), -2.9 (CH_3); **MS** (EI, 70 mV) m/z : 325 (33), 324 (22), 323 (100) [M], 230 (31), 197 (56), 131 (40), 69 (100) ppm; **HRMS** (EI) exact mass for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClNSi}$): calc m/z 323.0892, found 323.0894.

N-Diphenylmethylsilyl-2,6-dichloroaniline (132)

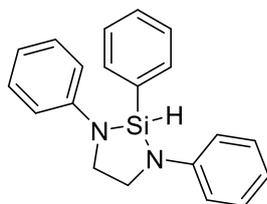
36 h, room temperature, 88% isolated yield, white powder; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.68 – 7.61 (m, 4H, H_{Ar}), 7.20 – 7.13 (m, 6H, H_{Ar}), 6.86 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.15 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.68 (bs, 1H, NH), 0.82 (s, 3H, SiCH_3) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): 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); **MS** (EI, 70 mV) m/z : 359 (46) $[\text{M}]^+$, 357 (58) $[\text{M}]^+$, 344 (50), 342 (51), 199 (100), 197 (42) ppm; **HRMS** (EI) exact mass for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NSiCl}_2$): calc m/z 357.0507, found 357.0509.

N-Diphenylmethylsilyl-3,5-trifluoromethylaniline (133)

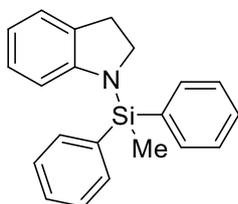
24 h, room temperature, 97% isolated yield, white powder; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.49 – 7.43 (m, 4H, H_{Ar}), 7.19 – 7.12 (m, 7H, H_{Ar}), 6.69 (s, 2H, H_{Ar}), 3.47 (s, 1H, NH), 0.53 (s, 3H, SiCH_3) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 148.5 (C), 134.8 (CH), 132.4 (q, J = 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) $[\text{M}+1]^+$, 425 (96) $[\text{M}]^+$, 411 (29), 410 (100), 197 (48) ppm; **HRMS** (EI) exact mass for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NSiF}_6$): calc m/z 425.1034, found 425.1036.

***N,N'*-Bis[(diphenylmethylsilyl)phenyl]ethylenediamine (134)**

24 h, 70 °C, 92% isolated yield, colorless oil: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.64 – 7.55 (m, 2H, H_{Ar}), 7.54 – 7.47 (m, 8H, H_{Ar}), 7.20 – 7.11 (m, 10H, H_{Ar}), 6.98 – 6.90 (m, 4H, H_{Ar}), 6.90 – 6.84 (m, 4H, H_{Ar}), 6.85 – 6.70 (m, 2H, H_{Ar}), 3.61 (s, 4H, CH_2CH_2), 0.54 (s, 6H, SiCH_3) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 148.4 (C), 136.9 (C), 135.3 (CH), 129.8 (CH), 129.0 (CH), 128.3 (CH), 122.3 (CH), 121.0 (CH), 48.3 (CH_2), -1.3 (CH_3) ppm; **MS** (EI, 70 mV) m/z : 605 (2) [$\text{M}+1$] $^+$, 604 (3) [M] $^+$, 303 (25), 302 (93), 197 (100); **HRMS** (EI) exact mass for [M] $^+$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$): calc m/z 604.2730, found 604.2732.

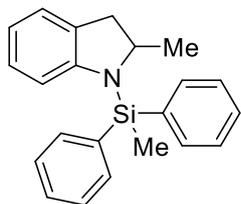
1,2,3-Triphenyl-1,3,2-diazasilolidine (135)

24 h, 60 °C, Product was purified by filtration over a pad of celite, eluation with pentane and subsequent removal of all volatiles under reduced pressure, 83% yield, yellow solid: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.68 – 7.58 (m, 2H, H_{Ar}), 7.22 – 7.00 (m, 8H, H_{Ar}), 6.80 – 6.69 (m, 5H, H_{Ar}), 5.90 (s, 1H, SiH), 3.37 – 3.27 (m, 2H, CH_2), 3.23 – 3.14 (m, 2H, CH_2) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 147.54 (C), 134.74 (CH), 131.41 (CH), 129.59 (CH), 128.75 (CH), 128.35 (C), 119.02 (CH), 115.37 (CH), 45.27 (CH_2) ppm. **MS** (EI, 70 mV) m/z : 316 (18) [M], 212 (34), 107 (74), 106 (100); **HRMS** (EI) exact mass for [M] $^+$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$): calc m/z 316.1390, found 316.1393.

1-(Diphenylmethylsilyl)indoline (141)

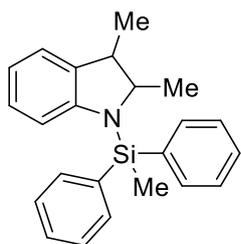
In a glove box a sealable NMR tube with J Young Teflon tap was charged with indole (5.7 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.), diphenylmethylsilane (10.0 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq.) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2.5 mg, 0.005 mmol, 10 mol%) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). After 3 days at 60 °C approximately 47% conversion to product was observed by NMR spectroscopy. The compound was not isolated. The yield was determined from crude product by NMR spectroscopy.

1-(Methyldiphenylsilyl)-2-methylindoline (142)



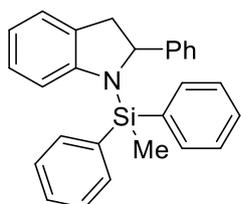
24 h, 70 °C, 96% isolated yield, brown solid: **¹H-NMR** (600 MHz, C₆D₆): δ = 7.67 – 7.55 (m, 4H, H_{Ar}), 7.17 (m, 6H, H_{Ar}), 7.09 (d, J = 7.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.84 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.71 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.56 (d, 7.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.86 – 3.72 (m, 1H, CHCH₃), 3.13 (dd, J = 15.4, 9.3 Hz, 1H, CH_AH_B), 2.32 (d, J = 15.4 Hz, 1H, CH_AH_B), 0.93 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CHCH₃), 0.69 (s, 3H, SiCH₃) ppm; **¹³C-NMR** (151 MHz, C₆D₆): δ = 135.38 (CH), 135.32 (CH), 130.04 (CH), 129.99 (CH), 128.33(CH), 127.55 (CH), 125.28 (CH), 118.56 (CH), 111.77 (CH), 56.88 (CH), 38.14 (CH₂), 24.03 (CH₃), -2.28 (CH₃) ppm; **MS** (EI, 70 mV) m/z : 330 (25) [M+1], 329 (100) [M], 314 (60), 199 (33), 197 (42), 118 (41); **HRMS** (EI) exact mass for [M]⁺ (C₂₂H₂₃NSi): calc 328.9940, found 328.9938.

1-(Methyldiphenylsilyl)-2,3-dimethylindoline (143)



GP1, 24 h, 70 °C, 92% isolated yield, white solid: **¹H-NMR** (600 MHz, C₆D₆): δ = 7.68 – 7.59 (m, 4H, H_{Ar}), 7.22 – 7.12 (m, 6H, H_{Ar}), 6.98 (d, J = 7.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.84 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.74 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.54 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.76 (dq, J = 13.1, 6.5 Hz, 1H, CHCH₃), 3.42 – 3.34 (m, 1H, CHCH₃), 1.02 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 0.87 – 0.79 (m, 3H, CH₃), 0.70 (s, J = 6.5 Hz, 3H, SiCH₃) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ = 150.42 (C), 136.47 (C), 136.30 (C), 135.82 (C), 135.40 (CH), 135.33 (CH), 130.05 (CH), 129.99 (CH), 128.55 (C), 128.35 (CH), 128.33 (CH), 127.55 (CH), 123.44 (CH), 118.74 (CH), 111.78 (C), 61.67 (CH), 40.67 (CH), 17.19 (CH₃), 11.92 (CH₃), -2.15 (CH₃) ppm. **MS** (EI, 70 mV) m/z : 343 (3), 241 (80), 199 (100), 145 (52) 144 (52) 130 (32); **HRMS** (EI) exact mass for [M]⁺ (C₂₃H₂₅NSi): calc 343.1751, found 343.1752.

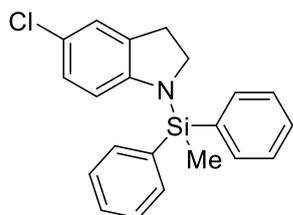
1-(Methyldiphenylsilyl)-2-phenylindoline (144)



24 h, 70 °C, 97% isolated yield, white solid: **¹H-NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.59 – 7.54 (m, 2H, H_{Ar}), 7.50 – 7.45 (m, 2H, H_{Ar}), 7.20 – 7.09 (m, 7H, H_{Ar}), 7.03 – 6.95 (m, 5H, H_{Ar}), 6.92 – 6.84 (m, 1H, H_{Ar}), 6.76 – 6.63 (m, 2H, H_{Ar}), 4.77 (dd, J = 10.5, 2.6 Hz, 1H, CH), 3.49 (dd, J = 15.8, 10.5 Hz, 1H, CH_AH_B), 2.77 (dd, J = 15.9, 2.3 Hz, 1H, CH_AH_B), 0.59 (s, 3H, SiCH₃) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ = 152.2 (C), 147.5 (C), 135.9 (C), 135.7 (C), 135.5 (CH), 135.4 (CH), 130.0 (CH), 130.0 (C), 129.9 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.7 (CH), 127.2 (CH), 126.1 (CH), 125.4

(CH), 118.9 (CH), 110.9 (CH), 65.1 (CH), 40.4 (CH₂), -2.35 (CH₃) ppm; **MS** (EI, 70 mV) *m/z*: 391 (2) [M]⁺, 199 (100), 195 (63), 118 (60); **HRMS** (EI) exact mass for [M]⁺ (C₂₇H₂₅NSi): calc 391.1751, found 391.1750.

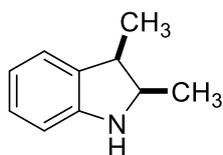
5-Chloro-1-(methyl(diphenyl)silyl)indoline (145)



24 h, 70 °C, 81% isolated yield, yellow solid: **¹H-NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.56 – 7.47 (m, 4H, H_{Ar}), 7.21 – 7.12 (m, 6H, H_{Ar}), 6.93 (s, 1H, H_{Ar}), 6.71 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.21 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.27 (t, *J* = 8.8 Hz, 2H, CH₂), 2.50 (t, *J* = 8.8 Hz, 2H, CH₂), 0.59 (s, 3H, SCH₃) ppm; **¹³C-**

NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 150.7, 135.4, 135.2, 135.1, 134.2, 130.3, 129.8, 128.5, 128.3, 127.2, 125.1, 122.9, 111.5, 50.8, 30.0, -2.8 ppm; **MS** (EI, 70 mV) *m/z*: 351 (37), 350 (30), 349 (100), 198 (20), 197 (91); **HRMS** (EI) exact mass for [M]⁺ (C₂₁H₂₀NCISi): calc 349.1048, found 349.1050.

Preparation of *cis*-2,3-dimethylindoline



A vial was charged with 1-(methyl(diphenyl)silyl)-2,3-dimethylindoline (**143**) (100 mg, 0.29 mmol, 1.00 eq.) and dissolved in 2 ml diethyl ether. 1 M TBAF solution in THF (0.32 ml, 0.32 mmol, 1.10 eq.) was added

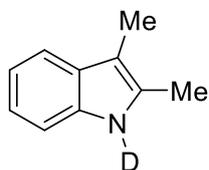
dropwise. After stirring the reaction mixture for 3 h at room temperature a saturated NaHCO₃ solution was added (2 ml) and the aqueous phase was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were dried over anhydrous sodium sulfate. Filtration and removal of all volatiles *in vacuo* followed by column chromatography (cyclohexane: ethyl acetate 50:1 to 10:1) yielded the title compound as a yellow oil (26%). **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.11 – 6.97 (m, 2H, H_{Ar}), 6.73 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.02 – 3.87 (m, 1H, CHCH₃), 3.65 (bs, 1H, NH), 3.34 – 3.19 (m, 1H, CHCH₃), 1.18 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, CHCH₃), 1.13 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[88]

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 7.09 – 7.01 (m, 2H, H_{Ar}), 6.76 – 6.72 (m, 1H, H_{Ar}), 6.63 – 6.62 (m, 1H, H_{Ar}), 3.99 – 3.93 (m, 1H, CHCH₃), 3.65 (bs, 1H, NH), 3.31 – 3.25 (m, 1H, CHCH₃), 1.19 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, CHCH₃), 1.15 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CHCH₃) ppm.

6.2.2.1 Mechanistic investigations of the reductive Si-N coupling

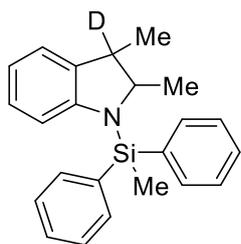
Preparation of 1-D-2,3-dimethylindole ($[d_1]$ -138)



A solution of 2,3-dimethyl-1*H*-indole (250 mg, 1.72 mmol, 1.00 eq.) in CD₃OD (1 ml, 21.9 mmol, 12.7 eq.) was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was once again dissolved in CD₃OD (1 ml, 21.9 mmol, 12.7 eq.).

Removal of the solvent under reduced pressure yielded the deuterated indole in 95% yield. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.43 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.24 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.11 – 6.98 (m, 2H, H_{Ar}), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.21 (s, 3H, CH₃) ppm.

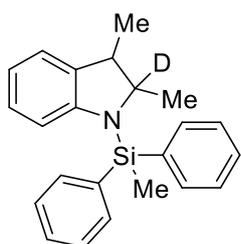
Preparation of 3-D-2,3-dimethyl-1-(methyldiphenylsilyl)indoline ($[d_1]$ -143a)



In a glove box a sealable NMR tube with J Young Teflon tap was charged with 1-d-2,3-dimethylindole ($[d_1]$ -138) (10 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq.), methyl(diphenyl)silane (13.6 mg, 0.068 mmol, 1.00 eq.) and B(C₆F₅)₃ (3.50 mg, 0.007 mmol, 10 mol%) and dissolved in C₆D₆ (1 ml). After heating the solution to 70 °C for 24 h approximately 90 % of conversion

to 3-deuterated product was observed *via* ¹H-NMR spectroscopy. The product was not isolated. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.78 – 7.68 (m, 4H, H_{Ar}), 7.34 – 7.21 (m, 6H, H_{Ar}), 7.10 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.85 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.65 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.94 – 3.77 (m, 1H, CHCH₃), 1.13 (s, 3H, CDCH₃), 0.94 (s, *J* = 5.7 Hz, 3H, CHCH₃), 0.82 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

Preparation of 2-D-2,3-dimethyl-1-(methyldiphenylsilyl)indoline ($[d_1]$ -143b)

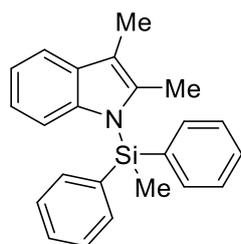


In a glove box a sealable NMR tube with J Young Teflon tap was charged with 2,3-dimethyl-1*H*-indole (7.3 mg, 0.05 mmol, 1.00 eq.), methyl(diphenyl)silane-*d* (10 mg, 0.05 mmol, 1.00 eq.) and B(C₆F₅)₃ (2.6 mg, 0.005 mmol, 10 mol%) and dissolved in C₆D₆ (1 ml). After heating the solution to 70 °C for 24 h approximately 83 % of conversion to 2-

deuterated product was observed *via* ¹H-NMR spectroscopy. The product was not isolated.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.80 – 7.68 (m, 4H, H_{Ar}), 7.32 – 7.21 (m, 6H, H_{Ar}), 7.10 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.95 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.85 (t, J = 7.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.65 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.49 (q, J = 6.8 Hz, 1H, CHCH₃), 1.14 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CDCH₃), 0.93 (s, 3H, CDCH₃), 0.82 (s, 3H, SiCH₃) ppm.

Preparation of 1-(methyl(diphenyl)silyl)-2,3-dimethylindole (**147**)



The title compound was prepared according to a literature reported procedure.^[89] A 10 ml Schlenk flask was charged with Zn(OTf)₂ (10.9 mg, 0.03 mmol, 0.05 eq.) and heated to 80 °C under vacuum for 20 minutes. The white solid was dissolved in 0.5 ml of propionitrile and subsequently 2,3-dimethylindole (87.1 mg, 0.6 mmol, 1.00 eq.), pyridine (48.0 μ l, 47.0 mg, 0.6 mmol, 1.00 eq.) and methyl(diphenyl)silane (0.14 ml, 142 mg, 0.72 mmol, 1.20 eq.) were added. After heating the solution to 90 °C for 48 h a saturated NaHCO₃ solution was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with brine and dried over anhydrous sodium sulfate. Filtration and removal of all volatiles *in vacuo* followed by column chromatography (cyclohexane: ethyl acetate 80:1) yielded the title compound as a white solid (35%). **¹H-NMR** (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.64 – 7.57 (m, 1H, H_{Ar}), 7.48 – 7.38 (m, 4H, H_{Ar}), 7.23 – 7.03 (m, 8H, H_{Ar}), 7.03 – 6.94 (m, 1H, H_{Ar}), 2.18 (s, 3H, CH₃), 1.97 (s, 3H, CH₃), 0.85 (s, 3H, SiCH₃) ppm; **¹³C-NMR** (75 MHz, C₆D₆): δ = 142.09, 136.80, 135.92, 135.18, 133.15, 133.06, 130.40, 128.55, 121.40, 120.22, 118.34, 114.32, 112.31, 14.32, 9.11, 0.70 ppm.

Cross experiments

In a glove box a sealable NMR tube with J Young Teflon tap was charged with 1-(methyl(diphenyl)silyl)-2,3-dimethylindole (**147**) (10.0 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.), 2-phenylindole (**139**) (5.60 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.), methyl(diphenyl)silane (**53**) (5.80 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.) and B(C₆F₅)₃ (**1**) (1.50 mg, 0.003 mmol, 10 mol%) and dissolved in CD₂Cl₂ (0.6 ml). After 24 h at 70 °C approximately 95% conversion of diphenylmethylsilane (**1**) was observed by NMR spectroscopy with **144** as the main product (**144:143** > 95:5).

In a glove box a sealable NMR tube with J Young Teflon tap was charged with 1-(methyl(diphenyl)silyl)-2,3-dimethylindole (**147**) (10 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.), 2-methylindole (**137**) (3.90 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.), methyl(diphenyl)silane (5.80 mg, 0.03 mmol, 1.00 eq.)

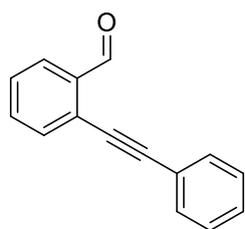
and $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (1.50 mg, 0.003 mmol, 10 mol%) and dissolved in CD_2Cl_2 (0.6 ml). After 24 h at 70 °C approximately 80 % conversion of diphenylmethylsilane was observed by NMR spectroscopy with **142** as the main product (**142:143** > 90:10).

6.2.3 FLP catalyzed enyne cycloisomerization

6.2.3.1 General procedure for the synthesis of 2-alkynyl substituted aryl aldehydes (GP3)

In a Schlenk flask tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.01 eq.) and copper(I) iodide (0.02 eq.) were suspended in THF. Subsequently triethylamine (1.50 eq.), the corresponding alkyne (1.10 eq.) and the corresponding 2-bromobenzaldehyde (2-bromobenzaldehyde or 4-methoxy-2-bromobenzaldehyde, 1.00 eq.) were added. The mixture was stirred at room temperature until the starting material was consumed as determined by TLC. Water and dichloromethane were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane and the combined organic layers were dried over sodium sulfate. Removal of the solvent under reduced pressure followed by column chromatography (cyclohexane: ethyl acetate) yielded the desired compounds.

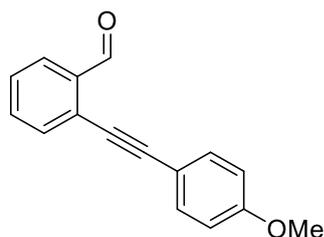
2-(phenylethynyl)benzaldehyde



GP3, Cyclohexane, light brown oil, 92 %; 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.67 (s, 1H, CHO), 7.97 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.64 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.61 – 7.54 (m, 2H, H_{Ar}), 7.48 (t, J = 7.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43 – 7.36 (m, 3H, H_{Ar}) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[90]

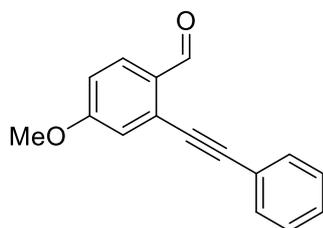
2-((4-methoxyphenyl)ethynyl)benzaldehyde



GP3, Cyclohexane: Ethyl acetate 25:1, yellow solid, 78 %; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.65 (d, J = 0.7 Hz, 1H, CHO), 7.99 – 7.91 (m, 1H, H_{Ar}), 7.66 – 7.38 (m, 6H, H_{Ar}), 6.95 – 6.88 (m, 2H, H_{Ar}), 3.85 (s, 3H, CH_3) ppm

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[91]

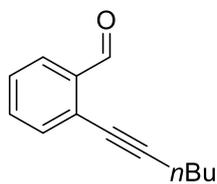
4-methoxy-2-(phenylethynyl)benzaldehyde



GP3, Cyclohexane: Ethyl acetate 50:1, yellow solid, 68 %; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.51 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H, CHO), 7.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.62 – 7.51 (m, 2H, H_{Ar}), 7.45 – 7.34 (m, 3H, H_{Ar}), 7.10 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.04 – 6.92 (m, 1H, H_{Ar}), 3.91 (s, 3H, CH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[92]

2-(hex-1-yn-1-yl)benzaldehyde

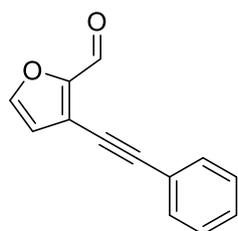


GP3, Cyclohexane: Ethyl acetate 50:1, yellow oil, 74 %; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.54 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H, CHO), 7.91 – 7.86 (m, 1H, H_{Ar}), 7.55 – 7.48 (m, 2H, H_{Ar}), 7.41 – 7.35 (m, 1H, H_{Ar}), 2.49 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.68 – 1.59 (m, 2H, CH₂), 1.55 – 1.45 (m, 2H, CH₂), 0.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃)

ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[91]

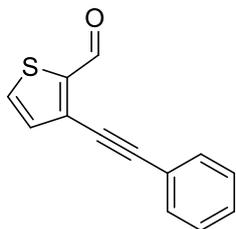
3-(phenylethynyl)furan-2-carbaldehyde



GP3, Cyclohexane: Ethyl acetate 50:1, yellow oil, 74 %; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.54 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H, CHO), 7.91 – 7.86 (m, 1H, H_{Ar}), 7.55 – 7.48 (m, 2H, H_{Ar}), 7.41 – 7.35 (m, 1H, H_{Ar}), 2.49 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.68 – 1.59 (m, 2H, CH₂), 1.55 – 1.45 (m, 2H, CH₂), 0.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[91]

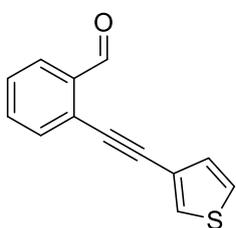
3-(phenylethynyl)thiophene-2-carbaldehyde



GP3, Cyclohexane: Ethyl acetate 50:1, yellow oil, 68 %; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.25$ (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, CHO), 7.70 (dd, $J = 5.0, 1.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.59 – 7.55 (m, 2H, H_{Ar}), 7.44 – 7.36 (m, 3H, H_{Ar}), 7.27 (s, 1H, H_{Ar}) ppm.

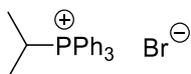
NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[93]

2-(thiophen-3-ylethynyl)benzaldehyde



GP3, The product was isolated by filtration through a short column of silica gel with cyclohexane as eluent and used without further purification.

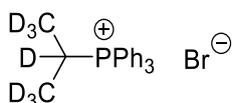
Preparation of isopropyltriphenylphosphonium bromide



In a 50 ml Schlenk flask with J Young Teflon tap triphenylphosphine (1.31 g, 5.00 mmol, 1.00 eq.) and isopropylbromide (1.83 g, 15.0 mmol, 3.00 eq.) were dissolved in toluene (5 ml) and the solution was heated to 150 °C for 3 days. The resulting white precipitate was washed with cold THF (3 x 5 ml) and diethyl ether (3 x 5 ml) and dried *in vacuo* to yield the phosphonium bromide as a white solid (1.11 g, 2.80 mmol, 60 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00 - 7.93$ (m, 6H, H_{Ph}), 7.77 – 7.72 (m, 3H, H_{Ph}), 7.71 – 7.64 (m, 6H, H_{Ph}), 5.51 (dsept, $J = 11.0, 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (dd, $J = 19.0, 6.9$ Hz, 6H) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.30$ (s) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[75a]

Preparation of triphenyl(propan-2-yl- d_7)phosphonium bromide

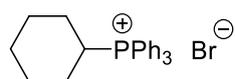


In a 50 ml Schlenk flask with J Young Teflon tap triphenylphosphine (1.15 g, 4.38 mmol, 1.00 eq.) and isopropylbromide- d_7 (1.77 g, 13.6 mmol, 3.11 eq.) were dissolved in toluene (5 ml) and the solution was heated to 150 °C for 3 days. The white precipitate was

washed with cold THF (3 x 5 ml) and diethyl ether (3 x 5 ml) and dried *in vacuo* to yield the phosphonium bromide as a white solid (414 mg, 1.06 mmol, 24 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.01 - 7.94$ (m, 6H, H_{Ph}), $7.78 - 7.72$ (m, 3H, H_{Ph}), $7.72 - 7.65$ (m, 6H, H_{Ph}) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.36$ (s) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[75a]

Preparation of cyclohexyltriphenylphosphonium bromide

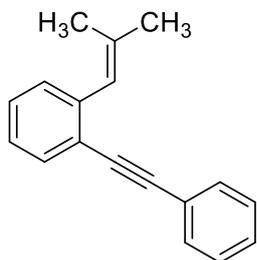


A sealed Schlenk flask with J Young Teflon tap was charged with triphenylphosphine (6.56 mg, 25 mmol, 1.00 eq.) and bromocyclohexane (5.0 g, 30.7 mmol, 1.23 eq.) and the mixture was heated to 165 °C for 24 h. To the resulting yellow oil toluene was added (10 ml) and the white precipitate was washed with cold THF (30 ml) and cold Et_2O (30 ml). Removal of all volatiles and drying *in vacuo* yielded the desired phosphonium bromide as a white powder (3.23 g, 6.35 mmol, 83.6 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.07 - 7.95$ (m, 6H, H_{Ar}), $7.78 - 7.64$ (m, 9H, H_{Ar}), 5.43 (td, $J = 11.9, 2.5$ Hz, 1H, PCH), 2.17 (dd, $J = 16.8, 6.5$ Hz, 4H, CH_2), 1.85 - 1.66 (m, 3H, CH_2), 1.09 - 0.95 (m, 3H, CH_2) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.98$ (s) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[94]

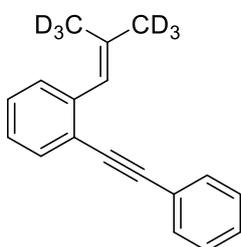
6.2.3.2 General procedure for the synthesis of 2-alkynyl styrene derivatives (GP 4)

In a Schlenk flask alkyltriphenylphosphonium bromide (1.10 eq.) was suspended in THF and cooled to 0 °C. *n*-Butyllithium solution (2.5 M in hexane, 1.05 eq.) was added slowly and the resulting red suspension was stirred at room temperature for 30 minutes. The mixture was once again cooled to 0 °C and the corresponding 2-alkynyl benzaldehyde (1.00 eq.) was added. The resulting suspension was stirred at room temperature until complete consumption of aldehyde as determined by TLC. Water and dichloromethane were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were dried over sodium sulfate. Removal of the solvent under reduced pressure followed by column chromatography (cyclohexane: ethyl acetate) yielded the desired 1,5 enynes.

2-(1-isobutenyl)tolan (154)

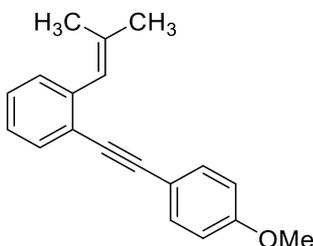
GP4, Cyclohexane, colorless oil, 65 %; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.60 – 7.49 (m, 3H, H_{Ar}), 7.43 – 7.26 (m, 5H, H_{Ar}), 7.26 – 7.15 (m, 1H, H_{Ar}), 6.60 (s, 1H, H_{Olefin}), 2.00 (s, 3H, CH_3), 1.88 (s, 3H, CH_3) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[73]

2-(1-isobutenyl)tolan- d_6 ([d_6]-154)

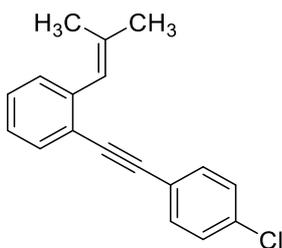
GP4, Cyclohexane, colorless oil, 31 %; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.58 – 7.47 (m, 3H, H_{Ar}), 7.40 – 7.27 (m, 5H, H_{Ar}), 7.24 – 7.13 (m, 1H, H_{Ar}), 6.57 (s, 1H, H_{Olefin}) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[73]

1-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-2-(2-methylprop-1-en-1-yl)benzene (168a)

GP4, Cyclohexane: ethyl acetate 50: 1, colorless oil, 68 %; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.50 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.47 – 7.43 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30 – 7.24 (m, 2H, H_{Ar}), 7.20 – 7.14 (m, 1H, H_{Ar}), 6.91 – 6.86 (m, 2H, H_{Ar}), 6.56 (s, 1H, H_{Olefin}), 3.83 (s, J = 3.7 Hz, 3H, OCH_3), 1.97 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH_3), 1.85 (d, J = 1.2 Hz, 3H, CH_3) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[95]

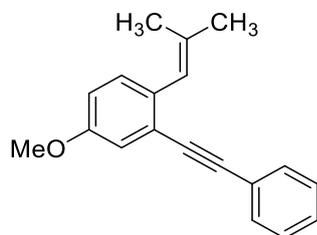
1-((4-chlorophenyl)ethynyl)-2-(2-methylprop-1-en-1-yl)benzene (169a)

GP4, Cyclohexane, light yellow oil, 80 %; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.47 – 7.40 (m, 2H, H_{Ar}), 7.35 – 7.32 (m, 1H, H_{Ar}), 7.32 – 7.27 (m, 3H, H_{Ar}), 7.23 – 7.15 (m, 1H, H_{Ar}), 6.59 – 6.48 (m, 1H, H_{Olefin}), 1.97 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH_3), 1.84 (d, J = 1.2 Hz, 3H, CH_3) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 140.86 (C_q), 136.98 (C_q),

134.26 (C_q), 132.84 (CH), 132.24 (CH), 129.31 (CH), 128.83 (CH), 128.19 (CH), 126.08 (CH), 123.98 (CH), 122.38 (C_q), 122.35 (C_q), 92.36 (C_q), 89.90 (C_q), 26.83 (CH_3), 19.79 (CH_3) ppm; **MS**

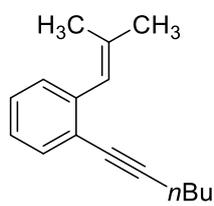
(EI, 70 mV) m/z 268 ($[M^+, ^{37}Cl]$, 11), 266 ($[M^+, ^{35}Cl]$, 36), 251 (21), 231 (30), 216 (87), 215 (100); **HRMS** (EI) exact mass for $[M]^+$ ($C_{18}H_{15}Cl$): calc m/z 266.0857, found 266.0867.

4-methoxy-1-(2-methylprop-1-en-1-yl)-2-(phenylethynyl)benzene (171a)



GP4, Cyclohexane: ethyl acetate 25: 1, colorless oil, 48 %; **1H -NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.58 – 7.47 (m, 2H, H_{Ar}), 7.42 – 7.28 (m, 3H, H_{Ar}), 7.21 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.06 (d, J = 2.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.86 (dd, J = 8.6, 2.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.50 (s, 1H, H_{Olefin}), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 1.95 (s, 3H, CH_3), 1.83 (s, 3H, CH_3) ppm; **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 157.62 (C_q), 135.61 (C_q), 133.71 (C_q), 131.69 (CH), 130.32 (CH), 128.48 (CH), 128.32 (CH), 123.74 (C_q), 123.58 (C_q), 123.53 (CH), 116.39 (CH), 114.97 (CH), 93.35 (C_q), 88.91 (C_q), 55.52 (CH_3), 26.78 (CH_3), 19.75 (CH_3) ppm; **MS** (EI, 70 mV) m/z 262 ($[M^+$, 100), 247 (89), 232 (47), 215 (79), 202 (40); **HRMS** (EI) exact mass for $[M]^+$ ($C_{19}H_{18}O$): calc m/z 262.1358, found 262.1345.

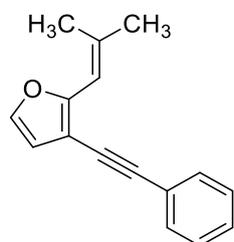
1-(hex-1-yn-1-yl)-2-(2-methylprop-1-en-1-yl)benzene (172a)



GP4, Cyclohexane, colorless oil, 18 %; **1H -NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.39 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.23 (dt, J = 5.1, 3.2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.16 – 7.08 (m, 1H, H_{Ar}), 6.48 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H_{Olefin}), 2.45 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 1.93 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH_3), 1.82 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH_3), 1.67 – 1.44 (m, 4H, CH_2), 0.96 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

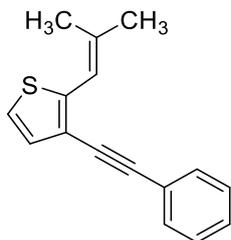
NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[96]

2-(2-methylprop-1-en-1-yl)-3-(phenylethynyl)furan (173a)



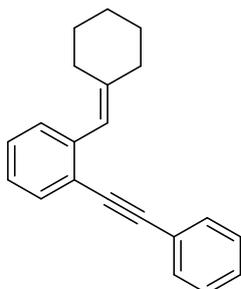
GP4, Cyclohexane: ethyl acetate 50: 1, yellow oil, 72 %; **1H -NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.54 – 7.48 (m, 2H, H_{Ar}), 7.37 – 7.28 (m, 4H, H_{Ar}), 6.47 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.29 – 6.26 (m, 1H, H_{Olefin}), 2.12 (d, J = 0.5 Hz, 3H, CH_3), 1.97 (d, J = 0.7 Hz, 3H, CH_3) ppm; **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.98, 140.68, 138.16, 131.50, 128.45, 128.11, 123.80, 113.13, 112.52, 104.21, 93.39, 82.08, 27.47, 20.53 ppm; **MS** (EI, 70 mV) m/z 222 ($[M^+$, 100), 207 (77), 179 (55), 178 (78); **HRMS** (EI) exact mass for $[M]^+$ ($C_{16}H_{14}O$): calc m/z 222.1045, found 222.1039 ppm.

2-(2-methylprop-1-en-1-yl)-3-(phenylethynyl)thiophene (174a)



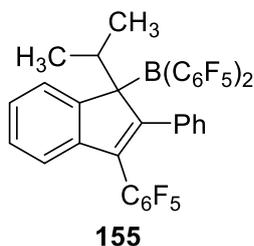
GP4, Cyclohexane: ethyl acetate 50: 1, yellow oil, 53 %; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55 - 7.51$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.37 - 7.32$ (m, 4H, H_{Ar}), 7.15 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.10 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), $6.78 - 6.75$ (m, 1H, H_{Olefin}), 2.04 (d, $J = 0.6$ Hz, 3H, CH_3), 2.01 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H, CH_3) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.17$ (C_q), 136.80 (C_q), 131.61 (CH), 129.38 (CH), 128.48 (CH), 128.20 (CH), 123.76 (C_q), 122.97 (CH), 119.83 (C_q), 118.18 (CH), 93.06 (C_q), 84.79 (C_q), 27.78 (CH_3), 20.64 (CH_3) ppm; **MS** (EI, 70 mV) m/z 238 ($[\text{M}^+$, 100), 223 (83), 221 (60).; **HRMS** (EI) exact mass for $[\text{M}]^+$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$): calc m/z 238.0816, found 238.0809.

1-(cyclohexylidenemethyl)-2-(phenylethynyl)benzene (175a)



GP4, Cyclohexane, colorless oil, 75 %; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.58 - 7.48$ (m, 3H, H_{Ar}), $7.38 - 7.32$ (m, 3H, H_{Ar}), $7.30 - 7.23$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.19 (td, $J = 7.1, 1.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.48 (s, 1H, H_{Olefin}), $2.40 - 2.26$ (m, 4H, CH_2), $1.75 - 1.65$ (m, 2H, CH_2), $1.65 - 1.54$ (m, 4H, CH_2) ppm. NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[73]

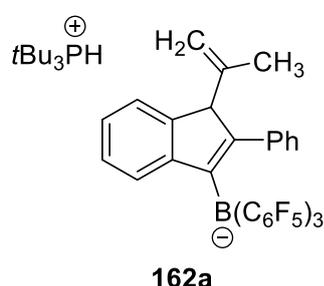
6.2.3.3 Preparation of (1-isopropyl-3-(perfluorophenyl)-2-phenyl-1H-inden-1-yl)bis(perfluorophenyl)borane (155)



In a glove box a vial was charged with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (20 mg, 0.086 mmol, 1.0 eq.) and dissolved in CH_2Cl_2 (2 ml). Subsequently a solution of 2-(1-isobutenyl)tolan (**154**) (44 mg, 0.086 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 was added and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. All volatiles were removed under reduced pressure and the residual red solid was washed with pentane (3 x 2 ml) to give the title compound as a pale red powder (35 mg, 0.047 mmol, 55 %). Crystals suitable for x-ray crystallography were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated solution in dichloromethane. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.59 - 7.46$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.39 - 7.31$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.28 - 7.09$ (m, 6H, H_{Ar}), 3.39 (sept, $J = 6.5$ Hz, 1H, H_{IPr}), 1.15 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, H_{CH_3}), 0.56 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, H_{CH_3}) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 156.15$ (C_q), 149.32 (C_q), 134.80 (C_q), 133.10 (C_q), 130.55 (CH), 129.77

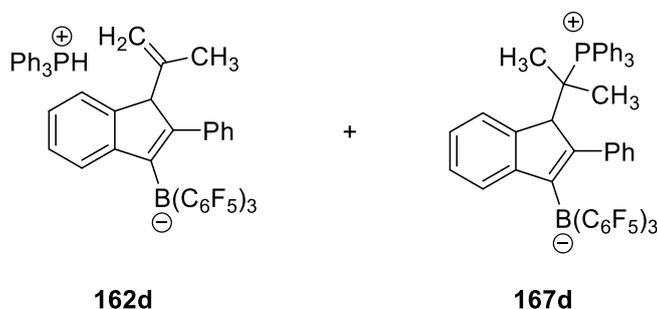
(CH), 129.16 (CH), 128.95 (CH), 128.86 (CH), 126.04 (CH), 121.88 (CH), 32.48 (CH), 22.78 (C_q), 21.42 (CH₃), 19.36 (CH₃) ppm. (not all quaternary carbons were observed) ¹¹B-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = 68.98 (bs) ppm. ¹⁹F-NMR (292 MHz, CD₂Cl₂): δ = -128.58 (d, *J* = 23.8 Hz, 4F, *o*-F_{B(C₆F₅)₂}), -138.46 (dd, *J* = 22.8 Hz, 6.4 Hz, 1F, *o*-F_(C₆F₅)), -140.32 (d, *J* = 22.8 Hz, 1F, *o*-F_(C₆F₅)), -152.13 (t, *J* = 20.1 Hz, 2F, *p*-F_{B(C₆F₅)₂}), -154.60 (t, *J* = 21.0 Hz, 1F, *p*-F_(C₆F₅)), -161.69 (dt, *J* = 21.9 Hz, 7.31 Hz, 1F, *m*-F_{C₆F₅}), -161.83 – 162.33 (m, 5F, *m*-F_{C₆F₅}, *m*-F_{B(C₆F₅)₂}) ppm.

6.2.3.4 Preparation of tri-*tert*-butylphosphonium tris(perfluorophenyl)(2-phenyl-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-inden-3-yl)borate (162a)



In a glove box a vial was charged with B(C₆F₅)₃ (**1**) (25.6 mg, 0.05 mmol, 1.00 eq.) and tris(*tert*-butyl)phosphine (**7**) (10.1 mg, 0.05 mmol, 1.00 eq.) and dissolved in CH₂Cl₂ (1 ml). Subsequently 2-(1-*isobutenyl*)tolan (**154**) (11.6 mg, 0.05 mmol, 1.00 eq.) was added and the reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature. After complete conversion the solvent was removed under reduced pressure and the residual solid was redissolved in toluene (2 ml). The product was precipitated with pentane, washed with pentane (4 x 1 ml) and dried *in vacuo*. The title compound was obtained as a white powder (43.5 mg, 0.046 mmol, 92 %). Crystals suitable for x-ray crystallography were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated solution in dichloromethane. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.24 – 7.17 (m, 2H, H_{Ar}), 7.17 – 7.11 (m, 2H, H_{Ar}), 7.03 – 6.92 (m, 5H, H_{Ar}) 5.01 (d, *J* = 427.8 Hz, 1H, PH), 4.81 - 4.78 (m, 1H, H_{Olefin}), 4.66 - 4.63 (m, 1H, H_{Olefin}), 4.30 (s, 1H, CH_{Ind}), 0.56 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H_{CH₃}). 1.63 (d, *J* = 15.8 Hz, 27H, H_{*t*-Bu}), 1.07 (s, 3H, H_{CH₃}) ppm. ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 153.36 (C_q), 147.51 (C_q), 146.40 (C_q), 145.26 (C_q), 141.28 (C_q), 129.41 (CH), 129.33 (CH), 121.79 (CH), 125.63 (CH), 124.30 (CH), 122.25 (CH), 121.61 (CH), 112.84 (CH₂), 65.58 (CH), 38.34 (d, *J* = 26.6 Hz), 30.59 (CH₃), 17.01 (CH₃) ppm. (not all quaternary carbons were observed) ¹¹B-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = -15.72 (bs) ppm. ¹⁹F-NMR (292 MHz, CD₂Cl₂): δ = -124.76 – -125.13 (m, 1F, *o*-F), -125.39 – -125.72 (m, 1F, *o*-F), -129.99 – -130.28 (m, 1F, *o*-F), -130.57 – -130.91 (m, 1F, *o*-F), -132.69 – -133.05 (m, 1F, *o*-F), -136.93 – -137.27 (m, 1F, *o*-F), -163.52 – -163.79 (t, *J* = 21.0 Hz, 1F, *m*-F), -164.22 – -164.50 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *m*-F), -165.24 – -165.56 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *m*-F), -166.98 – -166.28 (m, 1F, *m*-F), -167.30 – -167.56 (m, 1F, *m*-F), -167.56 – -167.88 (m, 1F, *m*-F), -167.97 – -168.36 (m, 1F, *m*-F), -168.56 – -169.08 (m, 1F, *m*-F) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = 60.93 (s) ppm.

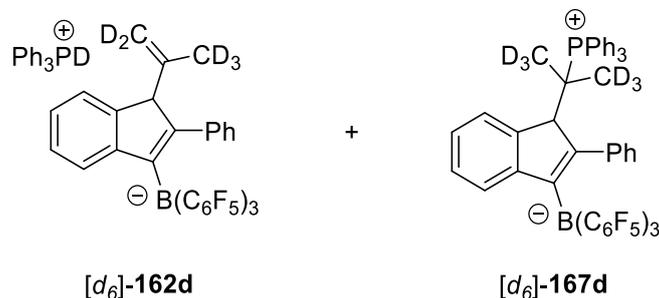
6.2.3.5 Preparation of triphenylphosphonium tris(perfluorophenyl)-(2-phenyl-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-inden-3-yl)borate (162d) & tris(perfluorophenyl)(2-phenyl-1-(2-(triphenylphosphonio)propan-2-yl)-1H-inden-3-yl)borate (167d)



In a glove box a vial was charged with $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (55 mg, 0.108 mmol, 1.00 eq.) and triphenylphosphine (**68**) (28 mg, 0.108 mmol, 1.0 eq.) and dissolved in CH_2Cl_2 (1 ml). Subsequently 2-(1-*isobutenyl*)tolan (**154**) (25 mg, 0.108 mmol, 1.00 eq.) was added and the reaction mixture was stirred for 3 h at 50 °C. After complete conversion the solvent was removed under reduced pressure and the residual solid was washed with toluene (2 x 1 ml) and pentane (4 x 1 ml). An inseparable mixture of the title compounds in a ratio of **162d** : **167d** = 1.4 : 1 was obtained as a white powder (87 mg, 0.086 mmol, 80 %). 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.62 (bs, H_{PPh_3}), 8.01 – 6.86 (m, 24 H, H_{Ar} 162d; 21 H, H_{Ar} 167d) 6.79 – 6.73 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar} , 167d), 6.38 – 6.33 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar} , 167d), 6.32 – 6.27 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar} , 167d), 4.78 – 4.75 (m, 1H, H_{Olefin} , 162d), 4.65 (d, J = 1.97 Hz, 1H, $H_{Indenyl}$, 167d), 4.63 – 4.60 (m, 1H, H_{Olefin} , 162d), 4.28 (s, 1H, $H_{Indenyl}$, 162d), 1.35 (d, J = 18.3 Hz, 3H, H_{CH_3} , 167d), 1.07 (d, J = 20.1 Hz, 3H, H_{CH_3} , 167d), 1.05 (s, 3H, H_{CH_3} , 162d) ppm. ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 148.96 (C_q), 148.00 (C_q), 146.88 (C_q), 145.68 (C_q), 144.66 (C_q), 141.91 (C_q), 141.71 (C_q), 138.43 (C_q), 135.66 (CH), 135.60 (CH), 134.93 (CH), 134.29 (CH), 134.21 (CH), 130.40 (CH), 130.31 (CH), 129.88 (CH), 129.80 (CH), 129.42 (CH), 128.61 (CH), 128.45 (CH), 127.58 (CH), 126.31 (CH), 126.11 (CH), 125.92 (CH), 125.69 (CH), 125.82 (CH), 124.76 (CH), 123.32 (CH), 123.27 (CH), 122.73 (CH), 122.66 (CH), 122.09 (CH), 121.00 (CH), 120.39 (CH), 113.30 (CH_2), 66.32 (CH), 61.13 (CH), 28.66 (CH_3) 21.56 (CH_3), 16.82 (CH_3) ppm. (Not all quarternary carbons were observed) ^{11}B -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = -15.75 (bs) ppm. ^{19}F -NMR (292 MHz, CD_2Cl_2): δ = -124.45 – -124.90 (m, 1F, *o*-F, 162d), -124.96 – -125.48 (m, 2F, *o*-F, 162d, 167d), -125.49 – -125.86 (m, 1F, *o*-F, 167d), -129.77 – -130.36 (m, 2F, *o*-F, 162d, 167d), -130.65 – -131.10 (m, 2F,

NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 165.68 (C_q), 163.66 (C_q), 154.78 (C_q), 153.93 (C_q), 148.03 (C_q), 146.86 (C_q), 145.73 (C_q), 142.45 (C_q), 142.13 (C_q), 141.72 (C_q), 134.82 (CH), 134.73 (CH), 134.58 (CH), 134.51 (CH), 133.73 (CH), 133.63 (CH), 131.07 (CH), 130.96 (CH), 129.88 (CH), 129.78 (CH), 129.40 (CH), 129.32 (CH), 129.32 (CH), 129.09 (CH), 127.99 (CH), 127.05 (CH), 125.83 (CH), 125.63 (CH), 125.36 (CH), 124.30 (CH), 123.95 (CH), 122.26 (CH), 122.14 (CH), 121.63 (CH), 113.49 (CH₂), 66.48 (CH), 61.02 (CH), 29.57 (CH₃), 21.42 (CH₃), 16.98 (CH₃) ppm. (not all quaternary carbons were observed) **¹¹B-NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = -15.74 (bs) ppm. **¹⁹F-NMR** (292 MHz, CD₂Cl₂): δ = -89.36 (s, 1F, P(*o*-F-C₆H₄)), -99.26 (s, 1F, P(*o*-F-C₆H₄)), -124.54 -- 124.97 (m, 1F, *o*-F), -124.97 -- 125.50 (m, 2F, *o*-F), -125.50 -- 125.88 (m, 1F, *o*-F), -129.74 -- 130.23 (m, 2F, *o*-F), -130.46 -- 131.00 (m, 2F, *o*-F), -131.83 -- 132.30 (m, 1F, *o*-F), -132.57 -- 133.16 (m, 1F, *o*-F), -136.67 -- 137.34 (m, 2F, *o*-F), -162.97 -- 163.24 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *p*-F), -163.48 -- 163.72 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *p*-F), -163.72 -- 163.93 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *p*-F), -164.20 -- 164.50 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *p*-F), -164.20 -- 164.50 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *p*-F), -164.51 -- 164.93 (t, *J* = 20.1 Hz, 1F, *p*-F), -165.26 -- 165.59 (t, *J* = 21.9 Hz, 1F, *p*-F), -166.93 -- 166.42 (m, 1F, *m*-F), -166.93 -- 169.11 (m, 11F, *m*-F) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.12 (s, PC), -1.08 (bs, PH) ppm.

Preparation of triphenylphosphonium-d tris(perfluoro-phenyl)(2-phenyl-1-(prop-1-en-2-yl-d₅)-1H-inden-3-yl)borate ([d₆]-162d) and tris(perfluoro-phenyl)(2-phenyl-1-(2-(triphenylphosphonio)propan-2-yl-1,1,1,3,3,3-d₆)-1H-inden-3-yl)borate ([d₆]-167d)



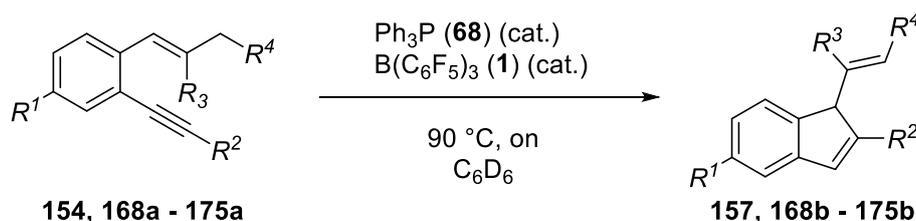
In a glove box a vial was charged with B(C₆F₅)₃ (**1**) (32 mg, 0.063 mmol, 1.00 eq.) and triphenylphosphine (**68**) (17 mg, 0.063 mmol, 1.00 eq.) and dissolved in CH₂Cl₂ (1 ml). Subsequently 2-(1-*isobutenyl*)tolan (**154**) (15 mg, 0.063 mmol, 1.00 eq.) was added and the reaction mixture was stirred for 3 h at 50 °C. After complete conversion the solvent was removed under reduced pressure and the residual solid was washed with toluene (2 x 1 ml)

and pentane (4 x 1 ml). An inseparable mixture of the title compounds in a ratio of [*d*₆]- **162d**: [*d*₆]- **167d** = 1 : 2.1 was obtained as a white powder (50.4 mg, 0.049 mmol, 79 %).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.98 – 7.80 (m, H_{Ar}, 162d +167d), 7.80 – 7.69 (m, H_{Ar}, 162d +167d), 7.69 – 7.56 (m, H_{Ar}, 162d +167d), 7.56 – 7.43 (m, H_{Ar}, 162d +167d), 7.43 – 7.30 (m, H_{Ar}, 162d +167d), 7.30 – 7.07 (m, H_{Ar}, 162d +167d), 6.79 - 6.73 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}, 167d), 6.38 - 6.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}, 167d), 6.32 - 6.27 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}, 167d), 4.63 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H, H_{Indenyl}, 167d), 4.28 (s, 1H, H_{Indenyl}, 162d) ppm.

¹¹B, ¹⁹F and ³¹P NMR spectra are equivalent to the non-deuterated phosphonium borates **162d** and **167d**.

6.2.3.6 General Procedure for FLP catalyzed cycloisomerization of 1,5-enynes on NMR scale (0.065 mmol) (GP 5)



In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with hexamethylbenzene (1.00 mg), B(C₆F₅)₃ (**1**) (0.003 – 0.013 mmol, 5 – 20 mol%) and triphenylphosphine (0.003 mmol – 0.013 mmol, 5 – 20 mol%) and dissolved in C₆D₆ (0.6 ml). To the resulting white suspension the corresponding 2-alkynyl styrene (**154**; **168a-175a**, 0.065 mmol, 1.00 eq.) was added and the reaction mixture was heated overnight at 90 °C. The reaction was monitored by NMR spectroscopy with hexamethylbenzene as an internal standard. After no further reaction progress was observed the reaction mixture was filtered through a short plug of silica. All volatiles were removed under reduced pressure and the resulting mixture was analyzed by NMR spectroscopy (CDCl₃) without further purification.

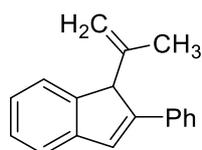
Entry	No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Cat. [mol%]	Yield [%]
1	154	H	Ph	CH ₃	H	5	24
2	154					10	57
3	154					20	85

4	168a	H	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	H	10	56
5	168a					20	68
6	169a	H	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	H	10	44
7	169a					20	72
8	170a	OCH ₃	Ph	CH ₃	H	10	44
9	170a					20	76
10	171a	H	<i>n</i> -Bu	CH ₃	H	10	45
11	171a					20	68
12	174a	H	3-Thiophenyl	CH ₃	H	10	21
13	174a					20	50
14	175a	H	Ph	-C ₄ H ₈ -		10	95
15	175a					20	99

6.2.3.7 General procedure for the FLP catalyzed cycloisomerization on 0.26 mmol scale (GP 6)

In a glove box a vial was charged with B(C₆F₅)₃ (**1**) (0.052 mmol, 0.20 eq.) and triphenylphosphine (**68**) (0.052 mmol, 0.20 eq.) and dissolved in C₆D₆ (2.5 ml). To the resulting white suspension the corresponding 2-alkynyl styrene (**154**; **168a-175a**) (0.26 mmol, 1.00 eq.) was added and the reaction mixture was stirred overnight at 90 °C. The reaction mixture was filtered through a short plug of silica and all volatiles were removed under reduced pressure. Purification by column chromatography (cyclohexane) yielded the desired 1H-indenes.

2-phenyl-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-indene (**157**)

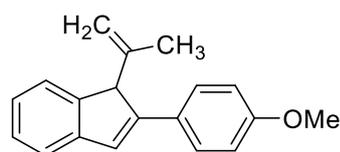


GP 6, pale yellow solid, 69 % isol. yield, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 – 7.68 (m, 2H, H_{Ar}), 7.44 – 7.37 (m, 4H, H_{Ar}), 7.34 – 7.27 (m, 2H, H_{Ar}), 7.26 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Olefin}), 7.23 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.37 – 5.36 (m, 1H, H_{Olefin}), 5.12 – 5.09 (m, 1H, H_{Olefin}), 4.59 (s, 1H, H_{Indenyl}), 1.19 (dd, *J* = 1.3, 0.8 Hz, 3H, CH₃) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 148.78 (C_q), 146.47 (C_q), 145.11 (C_q), 144.39 (C_q), 135.76 (C_q),

128.64 (CH), 128.05 (CH), 127.64 (CH), 127.33 (CH), 126.40 (CH), 125.36 (CH), 123.34 (CH), 120.90 (CH), 115.10 (CH₂), 58.87 (CH), 17.13 (CH₃) ppm.

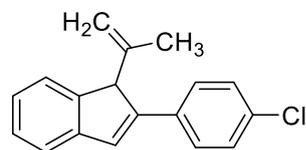
NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[73]

2-(4-methoxyphenyl)-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-indene (168b)



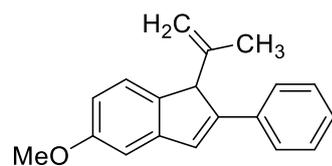
GP 6, yellow solid, 72 % isol. yield, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 – 7.60 (m, 2H, H_{Ar}), 7.37 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.36 – 7.34 (m, 1H, H_{Ar}), 7.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.18 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.12 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H, H_{Olefin}), 6.94 – 6.90 (m, 2H, H_{Ar}), 5.34 (dd, *J* = 1.4, 0.6 Hz, 1H, H_{Olefin}), 5.11 – 5.06 (m, 1H, H_{Olefin}), 4.53 (s, 1H, H_{Indenyl}), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 1.17 (bs, 3H, CH₃) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 159.37 (C_q), 148.44 (C_q), 146.18 (C_q), 145.44 (C_q), 144.73 (C_q), 128.64 (C_q), 127.63 (CH), 127.30 (CH), 126.21 (CH), 124.93 (CH), 123.25 (CH), 120.53 (CH), 114.94 (CH₂), 114.12 (CH), 58.93 (CH), 55.40 (CH₃), 17.10 (CH₃) ppm.

2-(4-chlorophenyl)-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-indene (169b)



GP 6, yellow solid, 55 % isol. yield, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 – 7.58 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.35 – 7.32 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.25 – 7.20 (m, 2H, H_{Ar}, H_{Olefin}), 5.34 (dd, *J* = 1.3, 0.6 Hz, 1H, H_{Olefin}), 5.11 – 5.08 (m, 1H, H_{Olefin}), 4.52 (s, 1H, H_{Indenyl}), 1.16 – 1.13 (m, 3H, CH₃) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 147.42 (C_q), 146.37 (C_q), 144.86 (C_q), 144.13 (C_q), 134.22 (C_q), 133.39 (C_q), 128.86 (CH), 128.57 (CH), 127.57 (CH), 127.45 (CH), 125.64 (CH), 123.38 (CH), 121.06 (CH), 115.39 (CH₂), 58.89 (CH), 17.06 (CH₃) ppm.

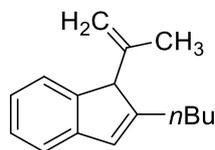
5-methoxy-2-phenyl-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-indene (170b)



GP 6, yellow solid, 73 % isol. yield, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 – 7.65 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39 – 7.34 (m, 2H, H_{Ar}), 7.28 – 7.25 (m, 2H, H_{Ar}), 7.19 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, H_{Olefin}), 6.95 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.77 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.31 (dd, *J* = 1.4, 0.6 Hz, 1H, H_{Olefin}), 5.06 – 5.04 (m, 1H, H_{Olefin}), 4.52 (s, 1H, H_{Indenyl}), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 1.16 (dd, *J* = 1.2, 0.8 Hz, 3H, CH₃) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 159.65 (C_q), 150.07 (C_q), 145.66 (C_q), 145.33 (C_q), 138.69 (C_q), 135.74 (C_q),

128.63 (CH), 127.93 (CH), 127.69 (CH), 126.38 (CH), 123.82 (CH), 114.77 (CH₂), 111.24 (CH), 106.51 (CH), 58.14 (CH), 55.62 (CH₃), 17.02 (CH₃) ppm.

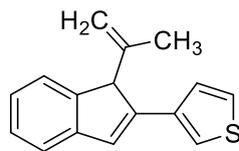
2-butyl-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-indene (171b)



GP 5, 68 % NMR yield with 20% cat. loading, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 – 7.19 (m, 3H, H_{Ar}), 7.12 – 7.08 (m, 1H, H_{Ar}), 6.53 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H_{Olefin}), 5.16 – 5.14 (m, 1H, H_{Olefin}), 5.07 – 5.03 (m, 1H, H_{Olefin}), 3.95 (s, 1H, H_{Indenyl}), 2.38 – 2.26 (m, 2H, CH₂), 1.74 – 1.48 (m, 2H, CH₂), 1.46 – 1.33 (m, 2H, CH₂), 1.18 (s, 3H, CH₃), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[73]

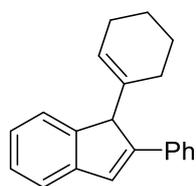
3-(1-(prop-1-en-2-yl)-1H-inden-2-yl)thiophene (174b)



GP 5, 50 % NMR yield with 20% cat. loading, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (dt, *J* = 3.1, 1.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.42 (dd, *J* = 5.1, 1.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.36 – 7.22 (m, 4H, H_{Ar}), 7.20 – 7.16 (m, 1H, H_{Ar}), 7.07 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H_{Olefin}), 5.36 (dd, *J* = 1.4, 0.6 Hz, 1H, H_{Olefin}), 5.13 (dd, *J* = 5.1, 3.4 Hz, 1H, H_{Olefin}), 4.45 (s, 1H, H_{Indenyl}), 1.20 (dd, *J* = 1.3, 0.8 Hz, 3H, CH₃) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[73]

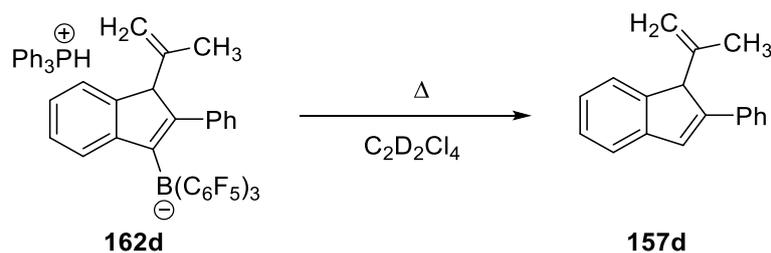
1-(cyclohex-1-en-1-yl)-2-phenyl-1H-indene (175b)



GP 6, colorless solid, 98 % isol. yield, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 – 7.65 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39 – 7.33 (m, 4H, H_{Ar}), 7.29 – 7.24 (m, 2H, H_{Ar}), 7.22 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H_{Olefin}), 7.18 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.06 – 6.01 (m, 1H, H_{Olefin}), 4.43 (s, 1H, H_{Indenyl}), 2.17 – 2.10 (m, 2H, CH₂), 1.59 – 1.48 (m, 1H, CH₂), 1.46 – 1.28 (m, 5H, CH₂) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 148.78 (C_q), 147.25 (C_q), 144.17 (C_q), 137.19 (C_q), 135.84 (C_q), 128.39 (CH), 127.64 (CH), 127.30 (CH), 126.92 (CH), 126.17 (CH), 126.01 (CH), 125.02 (CH), 123.11 (CH), 120.60 (CH), 58.97 (CH), 25.70 (CH₂), 23.17 (CH₂), 22.70 (CH₂), 22.39 (CH₂) ppm.

NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[73]

6.2.3.8 Kinetic measurements



In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with phosphonium borate mixture **162d/167d** (10.0 mg, 0.010 mmol, 1.00 eq.) and hexamethylbenzene (1.0 mg) and dissolved in tetrachloroethane- d_2 (0.6 ml). The mixture was heated at the given temperature (90 °C, 100 °C, 110 °C) and the reaction was monitored *via* ^1H -NMR spectroscopy. A ^1H -NMR spectrum was recorded every 5 minutes over the course of 1 h or until complete consumption of starting material was achieved. The methyl signal of hexamethylbenzene (s, 2.21 ppm in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) was used as an internal standard. The average integral of the olefinic protons (m, 4.73 ppm and bs, 4.60 ppm) and the aliphatic indenyl proton (4.23 ppm) was used to determine the decay of **162d** and therefore progress of the reaction.

The results were analyzed according to second-order reaction kinetics. Rate constants k were determined *via* linear regression of a $1/c$ vs. t plot according to:

$$\frac{1}{c} = kt - \frac{1}{c_0}$$

c = concentration of **162d**; c_0 = initial concentration of **162d**; t = time in min, k = rate constant

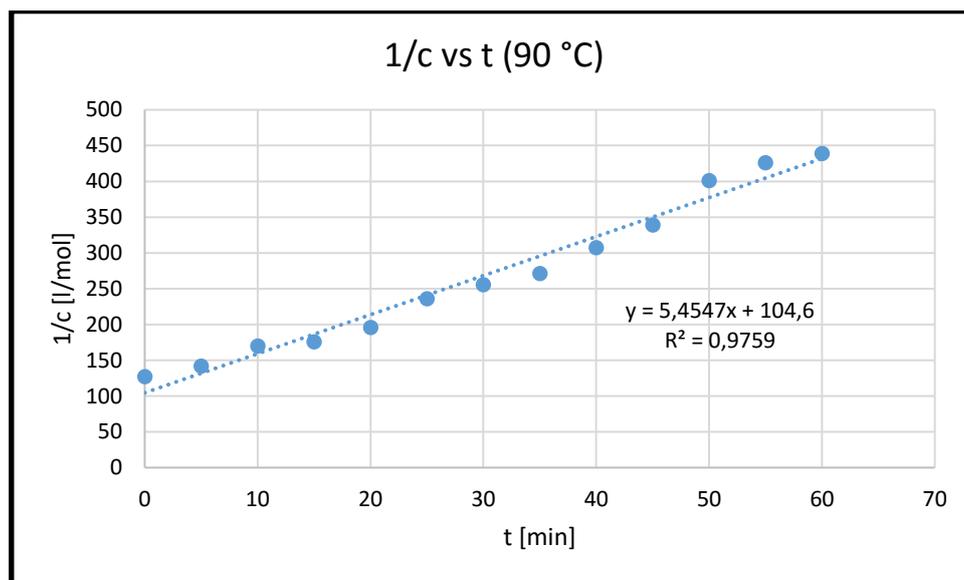
The activation energy E_A for the protodeborylation step was determined by acquisition of rate constants at three different temperatures (90 °C, 100 °C and 110 °C) and linear regression of a $\ln(k)$ vs. $1/T$ plot according to Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

k = rate constant, A = pre-exponential factor, R = universal gas constant, T = temperature in K

90 °C:

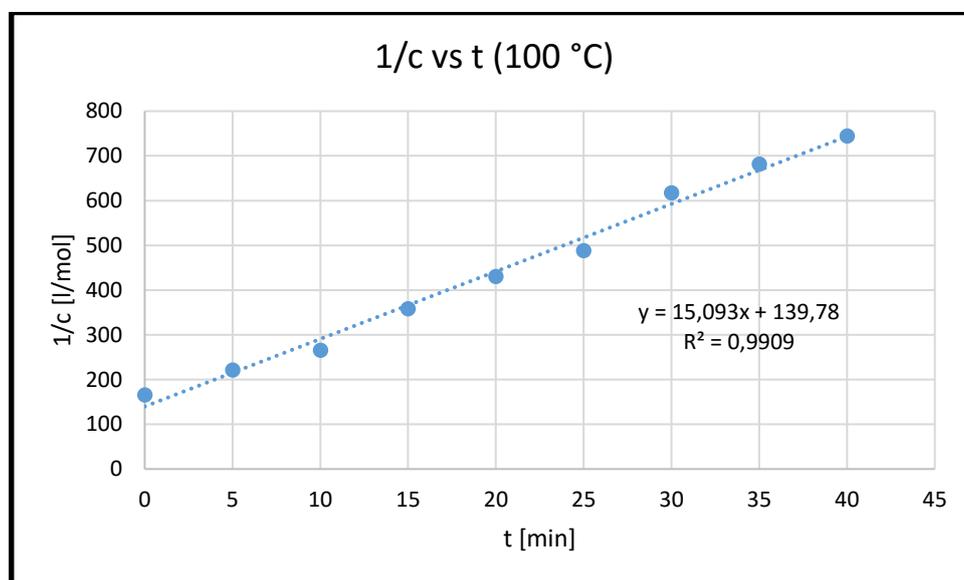
#	t [min]	Average Integral	n (162d) [mol]	c (162d) [mol/l]	1/c [l/mol]
1	0	0,354533333	0,004718955	0,007864925	127,146797
2	5	0,317433333	0,004225142	0,007041903	142,0070706
3	10	0,2651	0,003528568	0,005880947	170,0406555
4	15	0,256366667	0,003412324	0,005687207	175,833225
5	20	0,229866667	0,003059601	0,005099334	196,1040217
6	25	0,1908	0,002539611	0,004232684	236,2566969
7	30	0,176366667	0,002347498	0,003912497	255,5912556
8	35	0,166133333	0,002211289	0,003685482	271,3349385
9	40	0,146633333	0,001951738	0,003252896	307,4183527
10	45	0,1329	0,001768943	0,002948238	339,1856868
11	50	0,1124	0,001496081	0,002493468	401,047845
12	55	0,105833333	0,001408676	0,002347794	425,9317585
13	60	0,102633333	0,001366083	0,002276806	439,2118653



- Linear equation derived from linear regression: $y = 5.4547x + 104.6$
- Slope = rate constant k (90 °C) = $5.4547 \text{ l} \cdot (\text{mol}^{-1}) \cdot (\text{min}^{-1})$

100 °C:

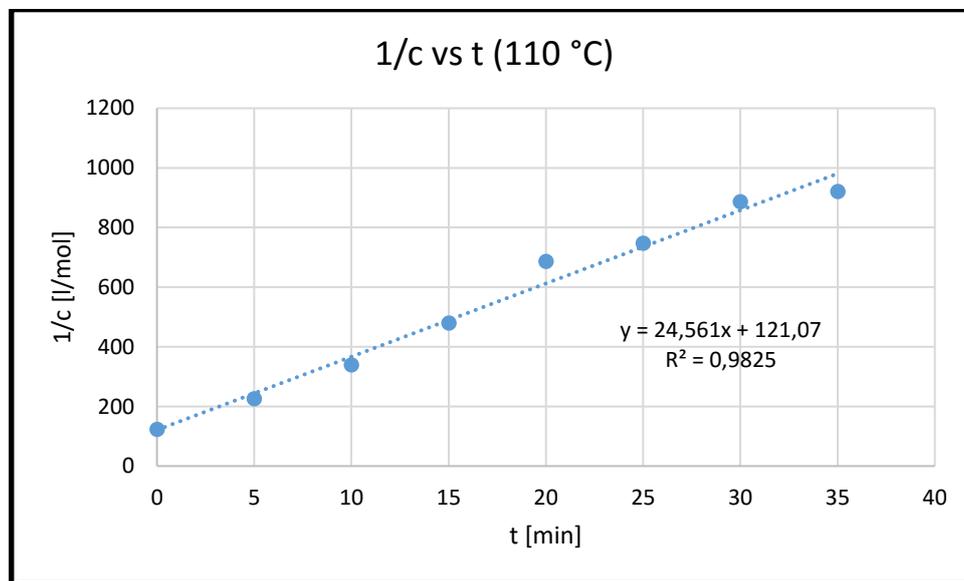
#	time [min]	Average Integral	n (162d) [mol]	c (162d) [mol/l]	1/c [l/mol]
1	0	0,271533333	0,003614198	0,006023663	166,0119486
2	5	0,203666667	0,00271087	0,004518117	221,3311511
3	10	0,169433333	0,002255213	0,003758689	266,0502328
4	15	0,125666667	0,001672665	0,002787774	358,709107
5	20	0,104666667	0,001393148	0,002321913	430,6794055
6	25	0,092333333	0,001228987	0,002048312	488,2069795
7	30	0,073	0,000971654	0,001619423	617,5038052
8	35	0,066133333	0,000880256	0,001467094	681,6196237
9	40	0,060533333	0,000805719	0,001342864	744,6769457



- Linear equation derived from linear regression: $y = 15.093x + 139.78$
- Slope = rate constant k (100 °C) = $15.0931 \text{ l}^*(\text{mol}^{-1})*(\text{min}^{-1})$

110 °C:

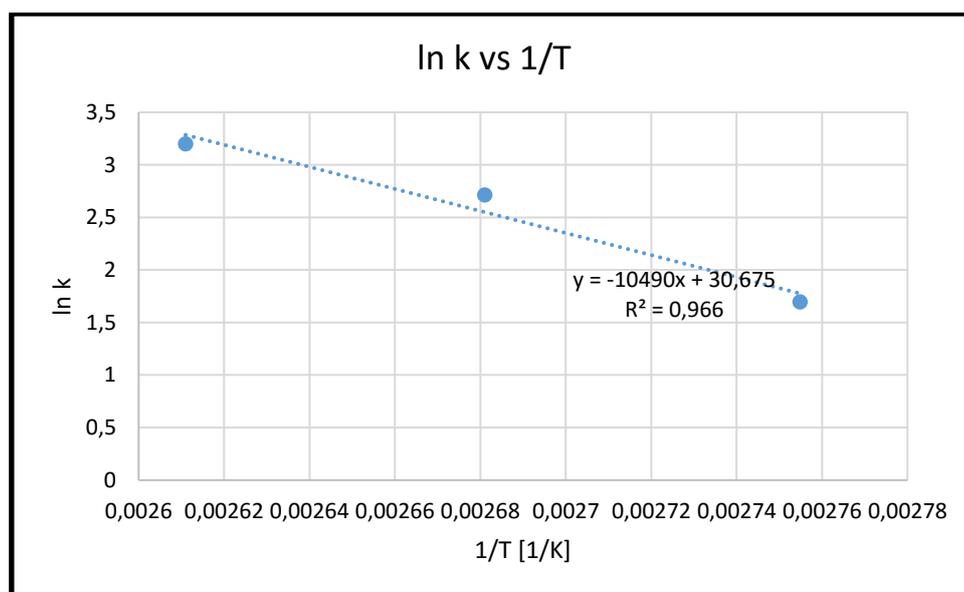
#	time [min]	Average Integral	n (162d) [mol]	c (162d) [mol/l]	1/c [l/mol]
1	0	0,340233333	0,004906002	0,008176667	122,2991763
2	5	0,184133333	0,002655115	0,004425191	225,978945
3	10	0,122566667	0,001767353	0,002945588	339,4908056
4	15	0,086766667	0,001251134	0,002085223	479,564999
5	20	0,060633333	0,000874304	0,001457173	686,2604136
6	25	0,0557	0,000803167	0,001338612	747,0423054
7	30	0,046933333	0,000676756	0,001127927	886,5821678
8	35	0,045233333	0,000652243	0,001087072	919,9024999



- Linear equation derived from linear regression: $y = 24.561x + 121.07$
- Slope = rate constant k (110 °C) = $24.561 \text{ l} \cdot (\text{mol}^{-1}) \cdot (\text{min}^{-1})$

Determination of the activation energy

k [$l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$]	$\ln k$	T [K]	$1/T$ [$1/K$]
5,4547	1,6964776	363	0,0027548
15,0931	2,7142377	373	0,002681
24,561	3,2011598	383	0,002611

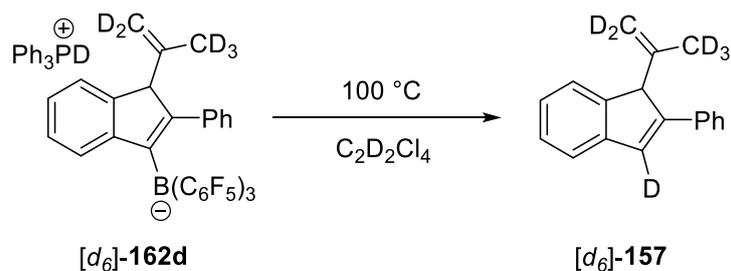


- Linear equation derived from linear regression: $y = -10490x + 30,675$
- Slope = $-E_A / R = -10490 l \cdot (mol^{-1}) \cdot (min^{-1})$
- With $R = 8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$E_A = -10490 \cdot -R$$

$$E_A = 87213,86 J / mol = 20,8446 kcal / mol$$

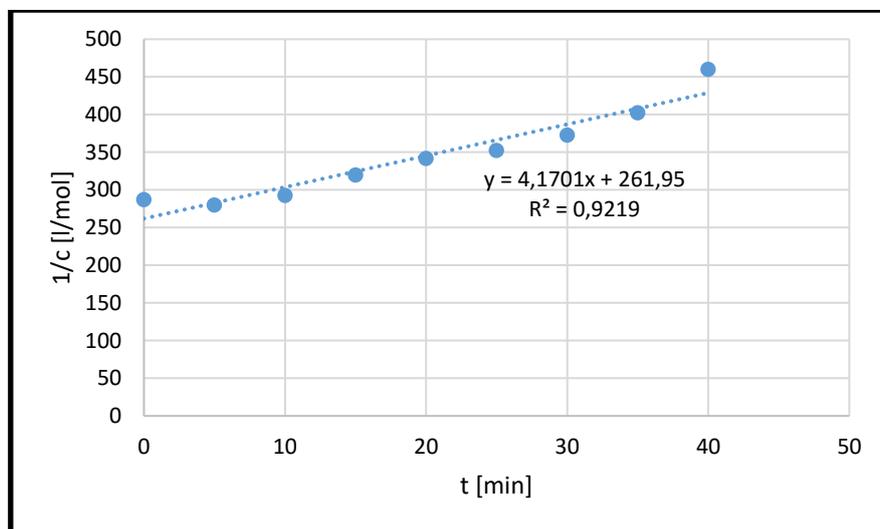
6.2.3.9 Determination of the kinetic isotope effect



In a glove box a NMR tube with J Young Teflon tap was charged with phosphonium borate mixture $[d_6]$ -**162d**/**167d** (10.0 mg, 0.01 mmol, 1.00 eq.) and hexamethylbenzene (1.0 mg) and

dissolved in tetrachloroethane- d_2 (0.6 ml). The mixture was heated at 100 °C and the reaction was monitored *via* ^1H -NMR spectroscopy. A ^1H -NMR spectrum was recorded every 5 minutes over the course of 1 h. The methyl signal of hexamethylbenzene (s, 2.21 ppm in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) was used as an internal standard. The integral of the aliphatic indenyl proton (4.23 ppm) was used to determine the decay of $[d_6]$ -**162d** and therefore progress of the reaction.

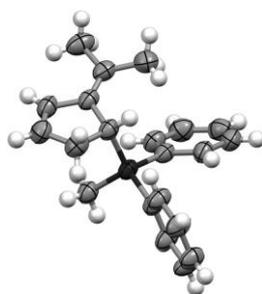
#	time [min]	Integral	n (162d) [mol]	c (162d) [mol/l]	1/c [l/mol]
1	0	0,157	0,002089721	0,003482869	287,1196037
2	5	0,161	0,002142963	0,003571605	279,9861974
3	10	0,154	0,00204979	0,003416317	292,7128427
4	15	0,141	0,001876756	0,003127927	319,7005516
5	20	0,132	0,001756963	0,002928272	341,4983165
6	25	0,128	0,001703722	0,002839537	352,1701389
7	30	0,121	0,00161055	0,002684249	372,543618
8	35	0,112	0,001490757	0,002484595	402,4801587
9	40	0,098	0,001304412	0,00217402	459,9773243
10	45	0,08	0,001064826	0,00177471	563,4722222
11	50	0,075	0,000998275	0,001663791	601,037037
12	55	0,065	0,000865171	0,001441952	693,5042735
13	60	0,072	0,000958344	0,001597239	626,0802469



- Linear equation derived from linear regression: $y = 4,1701x + 261,95$
- Slope = rate constant k_d (100 °C) = $4,1701 \text{ l} \cdot (\text{mol}^{-1}) \cdot (\text{min}^{-1})$
- Determination of the ratio k_h (100 °C) / k_d (100 °C):

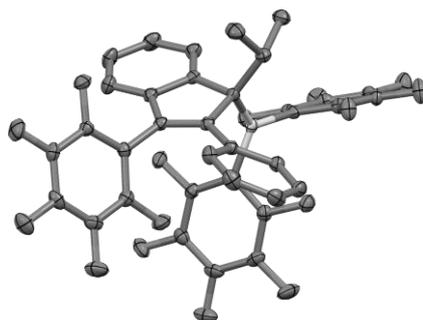
$$\frac{k_h}{k_d} = \frac{15,0931}{4,1701} = 3,61934$$

6.3 Crystallographic Data



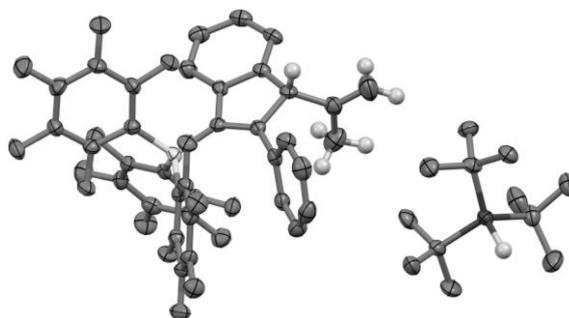
82

Identification code	DAN7545
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₄ Si
Formula weight	304.49
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 7.5625(6) Å b = 8.5844(6) Å c = 14.9024(15) Å
Volume	898.84(13) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.125 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.084 mm ⁻¹
F(000)	328
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	3.15 to 66.53°.
Index ranges	-8<=h<=8, -9<=k<=10, -17<=l<=15
Reflections collected	10040
Independent reflections	3007 [R(int) = 0.057]
Completeness to theta = 27.87°	95.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9579 and 0.8123
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3007 / 0 / 202
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0568, wR ² = 0.1526
R indices (all data)	R1 = 0.0626, wR ² = 0.1581
Largest diff. peak and hole	0.225 and -0.340 e.Å ⁻³



155

Identification code	t2557
Empirical formula	C ₃₆ H ₁₆ B F ₁₅
Formula weight	744.30
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.8596(13) Å b = 10.3340(15) Å c = 18.005(3) Å
Volume	1497.9(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.650 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.161 mm ⁻¹
F(000)	744
Crystal size	0.44 x 0.23 x 0.20 mm ³
Theta range for data collection	2.15 to 27.87°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	14005
Independent reflections	7110 [R(int) = 0.0217]
Completeness to theta = 27.87°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9686 and 0.9327
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7110 / 0 / 471
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0937
R indices (all data)	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1026
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.223 e.Å ⁻³

**162a**

Identification code	t2621
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₃ B F ₁₅ P
Formula weight	946.60
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 15.778(5) Å b = 16.272(5) Å c = 18.050(5) Å
Volume	4380(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.435 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.161 mm ⁻¹
F(000)	1944
Crystal size	0.21 x 0.20 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	1.73 to 27.88°.
Index ranges	-20<=h<=19, -21<=k<=21, -23<=l<=23
Reflections collected	41326
Independent reflections	10438 [R(int) = 0.1984]
Completeness to theta = 27.88°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9825 and 0.9669
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10438 / 1 / 600
Goodness-of-fit on F ²	0.789
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.0889
R indices (all data)	R1 = 0.2074, wR2 = 0.1365
Largest diff. peak and hole	0.407 and -0.278 e.Å ⁻³

7 Abkürzungsverzeichnis

Äq. / Äquiv. / eq.	Äquivalent(e)
Ar / Ar ^F	Aromat(isch) / fluorierter Aromat
Bu	Butyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
d	Tag(e)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EC	<i>Encounter Complex</i>
<i>et al.</i>	Et alterum / und Andere
Et	Ethyl
entspr.	entspricht
FLP / FLPs	Frustriertes Lewispaar / Frustrierte Lewispaare
HIA	<i>Hydride ion affinity</i> / Hydridionenaffinität
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HRMS	<i>High resolution mass spectrometry</i>
H	Stunde(n)
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
Kat.	Katalytisch / Menge an Katalysator
LB	Lewisbase
Lit.	Literaturstelle / Quelle
LS	Lewisäure
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Lut	2,6-Lutidin / 2,6-Dimethylpyridin
M	Molar
Me	Methyl
Mes	Mesityl / 2,4,6-Trimethylphenyl
MHz	Megahertz

ml	Milliliter
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
Naphth	Naphthyl
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<i>o</i>	ortho
Ph	Phenyl
pK_s	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
<i>p</i>	Para
ppm	<i>Parts per million</i>
R	Rest
RT	<i>Raumtemperatur</i>
s	siehe
<i>t / t</i>	Tertiär / Triplett / Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Tol	Tolyl / 2-Methylphenyl
vs.	<i>versus</i> / Gegenüber gestellt
ÜZ	Übergangszustand

8 Literaturverzeichnis

- [1] a) M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402-425; b) R. Noyori, *Chem. Commun.* **2005**, 1807-1811.
- [2] a) G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2003**, *77*, 287-297; b) R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catal. Today* **2000**, *55*, 179-187.
- [3] C. E. Garrett, K. Prasad, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 889-900.
- [4] a) S. Bertelsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178-2189; b) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138-5175; c) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655; d) D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304-308; e) W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 580-591; f) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289-296.
- [5] a) M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3683-3686; b) M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781-3783; c) S.-L. You, *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2*, 820-827.
- [6] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50-81; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498-6541.
- [7] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Comp., New York, **1923**.
- [8] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126; b) G. C. Welch, T. Holtrichter-Roessmann, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1904-1906.
- [9] a) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407-3414; b) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074.
- [10] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [11] a) C. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *Organometallics* **2011**, *30*, 2117-2124; b) 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.
- [12] a) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476-3477; b) T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367-2378.
- [13] a) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469-2472; b) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029-2036; 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, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9023-9025.
- [14] L. Rocchigiani, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 112-115.
- [15] T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425-4437.
- [16] a) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444-1447; b) B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7942-7944.
- [17] a) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196-8199; b) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701-1703; c) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130-2131.
- [18] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654-7657.
- [19] H. Wang, R. Frohlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966-5968.
- [20] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884-4886.
- [21] a) G. Erős, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709-6713; b) G. Erős, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574-585; c) J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638-5649; d) B.-H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, B. Schirmer, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7183-7186.

- [22] a) L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5989-5992; b) J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11016-11020.
- [23] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311-10315.
- [24] Y. Segawa, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11963-11965.
- [25] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7640-7643.
- [26] a) T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809-15812; b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813-15816.
- [27] a) K. Ishihara, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 527-538; b) K. Ishihara, N. Hanaki, M. Funahashi, M. Miyata, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1721-1730.
- [28] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202-2220.
- [29] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887-4892.
- [30] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441.
- [31] a) J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921-3923; b) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079-14084; c) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537-17546.
- [32] J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247-8254.
- [33] a) M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936-1940; b) A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905-11907.
- [34] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090-3098.
- [35] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997-6000.
- [36] A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 983-988.
- [37] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184-5187.
- [38] W. Nie, F. T. Klare Hendrik, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2012**, *67*, 987.
- [39] L. Greb, P. Ona-Burgos, A. Kubas, F. C. Falk, F. Breher, K. Fink, J. Paradies, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9056-9060.
- [40] 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.
- [41] a) E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918-9919; b) R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170-176; c) G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446-6449; d) E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. D. Walter, D. Holschumacher, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1651-1662.
- [42] a) M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243-2246; b) M. Sajid, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1118-1121.
- [43] a) C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646; b) J. Boudreau, M.-A. Courtemanche, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131-11133; c) 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; d) M. Harhausen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2801-2809; e) E. L. Kolychev, T. Bannenberg, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16938-16946; f) R. C. Neu, G. Menard, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9016-9018; g) E. Theuergarten, J. Schlosser, D. Schluns, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9101-9110.
- [44] a) C. M. Mömning, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280-12289; b) T. Voss, C. Chen, G. Kehr, E. Nauha, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3005-3008; c) X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2123-2132.

- [45] M. Ullrich, K. S. H. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 2335-2337.
- [46] a) C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13594-13595; b) G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1839-1850.
- [47] C. Chen, M. Harhausen, R. Liedtke, K. Bussmann, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, J. L. Petersen, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5992-5996.
- [48] a) M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594-6607; b) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396-8397.
- [49] C. A. Tanur, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 3652-3657.
- [50] P. K. Dornan, L. E. Longobardi, D. W. Stephan, *Synlett* **2014**, *25*, 1521-1524.
- [51] T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12418-12421.
- [52] a) L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876-5879; b) Á. Gyömöre, M. Bakos, T. Földes, I. Pápai, A. Domján, T. Soós, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 5366-5372.
- [53] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 35-46.
- [54] a) O. G. Buck, G. R. Kahle, Google Patents, **1967**; b) J. H. Day, *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 167-189; c) P. Reutenauer, E. Buhler, P. J. Boul, S. J. Candau, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1893-1900; d) Z.-L. He, H.-L. Teng, C.-J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2934-2938; e) K. N. Houk, L. J. Luskus, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3836-3843.
- [55] P. A. Leber, R. M. Bell, C. W. Christie, J. A. Mohrbacher Iii, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2080-2083.
- [56] A. A. Naiini, H. M. Ali, C. H. Brubaker, *J. Mol. Catal.* **1991**, *67*, 47-56.
- [57] C. M. Momming, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2006-2007.
- [58] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136.
- [59] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677-2689.
- [60] H. Bohrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489-7499.
- [61] a) Y. Guo, S. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2501-2505; b) X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12448-12450.
- [62] a) Y.-A. Zhang, Q. Liu, C. Wang, Y. Jia, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3662-3665; b) M. Arisawa, Y. Terada, M. Nakagawa, A. Nishida, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4926-4928.
- [63] a) G. Hilt, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2484-2485; b) K. Motokura, K. Nakayama, A. Miyaji, T. Baba, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1419-1421; c) G. Chahboun, C. E. Petrisor, E. Gómez-Bengoa, E. Royo, T. Cuenca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1514-1520; d) C. Chen, T. R. Dugan, W. W. Brennessel, D. J. Weix, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 945-955.
- [64] S. Schwendemann, T. A. Tumay, K. V. Axenov, I. Peuser, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2010**, *29*, 1067-1069.
- [65] a) D. J. Coughlin, R. G. Salomon, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3784-3790; b) I. Fleming, D. Marchi, S. K. Patel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2518-2519; c) T. Hayashi, H. Ito, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4605-4606.
- [66] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028.
- [67] L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Ona-Burgos, K. Kaupmees, M. Lokov, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2788-2796.
- [68] P. T. K. Lee, M. K. Skjel, L. Rosenberg, *Organometallics* **2013**, *32*, 1575-1578.
- [69] a) S. Djuric, J. Venit, P. Magnus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1787-1790; b) P. G. M. Wuts, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, **2014**.
- [70] a) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071; b) M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4212-4222; c) E. Matarasso-Tchiroukhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 681-682; d) J. A. Reichl, D. H. Berry, in *Adv. Organomet. Chem., Vol. Volume 43* (Eds.: W. Robert, F. H. Anthony), Academic Press, **1999**, pp. 197-265; e) M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912-4915; f) C. K. Toh, H. T. Poh, C. S. Lim, W. Y. Fan, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 9-13; g) R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629-

- 5641; h) C. D. F. Konigs, M. F. Muller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506-1508.
- [71] K. L. Brown, T. Chandra, S. Zou, E. J. Valente, *Nucleos. Nucleot. Nucl.* **2005**, *24*, 1147-1165.
- [72] E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350.
- [73] A. Martínez, P. García-García, M. A. Fernández-Rodríguez, F. Rodríguez, R. Sanz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4633-4637.
- [74] X. Bu, J. Hong, X. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2111-2118.
- [75] a) M. Peters, M. Trobe, H. Tan, R. Kleineweischede, R. Breinbauer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2442-2449; b) T. Li, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3796-3803.
- [76] J. E. House, *Principles of Chemical Kinetics*, Elsevier Science, **2007**.
- [77] a) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 713-743; b) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 265-273.
- [78] M. M. Hansmann, R. L. Melen, M. Rudolph, F. Rominger, H. Wadepohl, D. W. Stephan, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15469-15477.
- [79] T. Allman, R. G. Goel, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 716-722.
- [80] K. Haav, J. Saame, A. Kütt, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2167-2172.
- [81] 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.
- [82] N. Coşkun, I. Erden, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8607-8614.
- [83] H. Alper, D. E. Laycock, *Synthesis* **1980**, *1980*, 799-799.
- [84] A. C. Möller, R. Blom, R. H. Heyn, O. Swang, C.-H. Görbitz, T. Seraidaris, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1759-1769.
- [85] M. Nishizawa, Y. Asai, H. Imagawa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5793-5796.
- [86] S. Liang, L. A. Paquette, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 597-605.
- [87] G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, O. G. Shirobokov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5488-5491.
- [88] F. O. Arp, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14264-14265.
- [89] T. Tsuchimoto, Y. Iketani, M. Sekine, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9500-9504.
- [90] C. C. J. Loh, J. Badorrek, G. Raabe, D. Enders, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13409-13414.
- [91] S. Bhunia, K.-C. Wang, R.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5063-5066.
- [92] J. Chen, B. Liu, Y. Chen, Q. He, C. Yang, *RSC Advances* **2014**, *4*, 11168-11175.
- [93] V. Gobé, P. Retailleau, X. Guinchard, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17587-17590.
- [94] G. V. Romanov, O. K. Pozdeev, G. K. Gil'manova, T. Y. Ryzhikova, É. P. Semkina, *Pharm. Chem. J.*, *24*, 414-417.
- [95] R. Sanz, A. Martinez, P. Garcia-Garcia, M. A. Fernandez-Rodriguez, M. A. Rashid, F. Rodriguez, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7427-7429.
- [96] C.-W. Li, G.-Y. Lin, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5803-5811.