

Lewisäure-katalysierte Zyklisierungsreaktionen und dehydrierende Oxidationen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker Alexander F. G. Maier

aus

Karlsruhe

1. Referent: Prof. Dr. Stefan Bräse
2. Referent: Prof. Dr. Jan Paradies

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2017

Für meine Familie und meine Freunde

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. November 2013 bis 07. September 2017 am Institut für Organische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) sowie am Department Chemie der Universität Paderborn (ab Januar 2015) unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jan Paradies angefertigt

Hiermit erkläre ich, Alexander Maier, bezüglich der Dissertation „Lewissäure-katalysierte Zyklisierungsreaktionen und dehydrierende Oxidationen“ folgendes:

1. Ich habe die Arbeit selbstständig angefertigt.
2. Es wurden keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.
3. Wörtlich und inhaltlich übernommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.
4. Die Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT in der Fassung vom 27.11.2014 wurden beachtet.
5. Die elektronische Version der Arbeit stimmt mit der schriftlichen überein.
6. Die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT beim Institut ist gesichert.

Karlsruhe, den 07.09.2017

Alexander Maier

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden Publikationen veröffentlicht:

A. F. G. Maier, S. Tussing, H. Zhu, G. Wicker, P. Tzvetkova, U. Flörke, C. G. Daniliuc, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2018**, eingereicht.

A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12219-12223; A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12407-12411.

A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, „B(C₆F₅)₃ Mediated Dehydrogenative Oxidation of Indolines and other Heterocycles“, **ORCHEM 2016**, Weimar, Germany, 05. – 07.09.2016 (Poster).

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jan Paradies für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessante Themenstellung für diese Arbeit. Außerdem bedanke ich mich für die aktive Betreuung und die jederzeit gegebene Möglichkeit zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr. Stefan Bräse danke ich für die Übernahme des Referats dieser Arbeit. Des Weiteren möchte ich mich für die gute Zeit in Karlsruhe und die Integration unserer Gruppe, damals wie heute, bedanken.

Ich bedanke mich bei der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie des KIT sowie der Universität Paderborn. Ein besonderer Dank geht an Herrn PD. Dr. Hans Egold und Karin Stolte für die NMR-spektroskopischen Messungen und dem mir gegenüber entgegengebrachten Vertrauen. Weiter danke ich Herrn Dr. Ulrich Flörke für die Vermessung meiner Kristallproben.

Meinem Vertiefer- und Masterstudenten Nikolai Sitte danke ich für seinen engagierten Einsatz bei der gemeinsamen Bearbeitung des Goldprojekts. Außerdem danke ich Garrit Wicker für seine seine Arbeit als studentische Hilfskraft in unserem Arbeitskreis.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis für die fachlichen Diskussionen, die Unterstützung in intensiven Arbeitsphasen, als auch für die guten Freundschaften, die sich während unserer gemeinsamen Zeit entwickelt haben. Danke Sergej Tamke, Peter Oechsle, Sebastian Tussing, Peng Hou, Nikolai Sitte, Arne Stepen, Garrit Wicker und Laura Köring.

Ebenso möchte ich mich bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des AK Bräse für die schöne Zeit in Karlsruhe bedanken.

Vielen Dank an Sebastian Tussing, Sergej Tamke und Laura Köring für die gründlichen und zügigen Korrekturen dieser Arbeit.

Meiner Familie danke ich für ihre immerwährende Unterstützung.

Bei Laura bedanke ich mich herzlich für die Vereinfachung des Alltags und ihren Zuspruch während dem Anfertigen dieser Arbeit, sowie für eine wundervolle Zeit.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	1
2	Einleitung und Kenntnisstand	3
2.1	Einleitung.....	3
2.2	Lewissaure Gold(I)-Komplexe und $B(C_6F_5)_3$	4
2.2.1	Goldkatalyse	5
2.2.2	Dinukleare enantioselektive Goldkatalyse	7
2.2.3	Borankatalyse	9
2.2.4	Frustrierte Lewispaare.....	9
2.2.5	Hydrierungsreaktionen mit frustrierten Lewispaaren	12
2.2.6	Akzeptorfreie Dehydrierung.....	15
3	Forschungsfragen und Ziele der Arbeit.....	17
4	Diskussion der Ergebnisse	19
4.1	Die dinukleare Gold-katalysierte En-In-Zykloisomerisierung	19
4.1.1	Eigene Vorarbeiten	19
4.1.2	Modellreaktion und Wahl des Katalysatorvorläuferkomplexes	21
4.1.3	Synthese von mono- und dinuklearen Pentafluorophenyl- (phosphan)gold(I)-Komplexen	23
4.1.4	NMR-spektroskopische Untersuchungen des Aktivierungsschritts	24
4.1.5	Auswirkung der Pentafluorophenylsubstituenten auf die Enantioselektivität der katalytischen En-In Zyklisierung	29
4.1.6	Fazit.....	31
4.2	Die Boran-katalysierte Zyклоisomerisierung durch Hydridabstraktion.....	33
4.2.1	Vorwort.....	33
4.2.2	Erzeugung von Iminiumionen als reaktive Elektrophile.....	33
4.2.3	Die Hydridabstraktion von Aminen durch $B(C_6F_5)_3$	34

4.2.4	Substratsynthese	36
4.2.5	Bildung von Chinolinium-Salzen aus α -unsubstituierten Aminoalkenen.	36
4.2.6	Bildung von Tetrahydrochinolinen aus 2,5-Dimethylpyrrolidinoalkenen	52
4.2.7	Fazit.....	59
4.3	Die Boran-katalysierte Oxidation von N-Heterozyklen	61
4.3.1	Vorwort.....	61
4.3.2	Oxidation von N-Heterozyklen	61
4.3.3	Mechanistische und experimentelle Grundlagen der Dehydrierung	63
4.3.4	Substratsynthese	64
4.3.5	Substratspektrum	66
4.3.6	Reaktionsmechanismus.....	70
4.3.7	Fazit.....	73
5	Zusammenfassung.....	74
6	Experimental Part.....	77
6.1	General information	77
6.1.1	Synthesis and techniques	77
6.1.2	Reagents and materials	77
6.1.3	Characterization	78
6.2	Synthesis, catalysis and characterization	79
6.2.1	Gold catalyzed enyne cycloisomerization	79
6.2.2	Borane catalyzed cycloisomerization	93
6.2.3	FLP catalyzed dehydrogenation of N-heterocycles.....	114
6.3	Crystallographic data.....	139
7	Abkürzungsverzeichnis.....	142
8	Anhang	144
9	Literaturverzeichnis.....	145

2 Einleitung und Kenntnisstand

2.1 Einleitung

Ein verantwortungsvoller Umgang mit Rohstoffen ist eine wichtige Maxime für die Menschheit geworden. Genauso kann Umweltverschmutzung immer weniger gebilligt werden. Die Katalyse bietet die Möglichkeit, unter minimalem Einsatz von Rohstoffen und Energie, die gewünschte Reaktivität zu erzielen, und dabei minderwertige Nebenprodukte sowie stöchiometrische Reagenzien zu vermeiden.^[1]

Lewisäuren werden für die Katalyse vielfältiger chemischer Transformationen genutzt. Gold(I)-Komplexe weisen aufgrund ihrer ausgeprägten Carbophilie und der Koordinationszahl des Zentrums hohe Selektivitäten auf, da nicht mehrere Funktionalitäten von einem aktiven Zentrum simultan aktiviert werden.^[2] Gleichzeitig bedeutet ihrer bevorzugte lineare Koordination^[3] eine erschwerte enantioselektive Reaktionsführung beim Einsatz chiraler Phosphanliganden. Das Substrat befindet sich in großer Distanz vom Liganden. Die Entwicklung neuer Ansätze zur Umgehung dieser Problematik ist noch nicht weit fortgeschritten und es müssen innovative Methoden entwickelt werden, um die Anforderungen für industrielle Anwendungen zu erfüllen.^[4]

Als D. W. STEPHAN im Jahr 2006 das Konzept der frustrierten Lewispaare präsentierte,^[5] eröffneten sich Reaktivitäten, die bislang nur Übergangsmetallen zugesprochen wurden. Insbesondere die metallfreie, reversible Aktivierung von Wasserstoff kann als Paradebeispiel für die Entwicklung neuartiger Strategien angeführt werden. Durch die Summe wissenschaftlicher Beiträge wie dieser, wird Wissen geschaffen, mit dem nachhaltige und umweltorientierte Verfahren realisiert werden können.

2.2 Lewissaure Gold(I)-Komplexe und $B(C_6F_5)_3$

Eine allgemeinere Definition als das ARRHENIUS- oder BRØNSTED-Konzept liefert seit 1923 die Klassifizierung von Säuren und Basen nach GILBERT N. LEWIS.^[6] Dabei ist eine Lewissäure ein Elektronenpaarakzeptor mit tief liegendem LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), während Leisbaren einen Elektronenpaardonator mit hoch liegendem HOMO (*highest occupied molecular orbital*) darstellen. Es gibt zahlreiche Beispiele für organische Reaktionen, die durch eine Lewissäure katalysiert werden. Hier sollen zunächst Charakteristika und anschließend Reaktivitäten von Tris(pentafluorophenyl)boran ($B(C_6F_5)_3$, **1**) und Gold(I)-Komplexen als Lewissäuren vorgestellt werden.

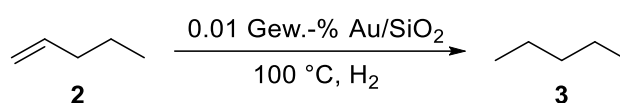
Die Geometrie der drei Bor-Kohlenstoffbindungen in $B(C_6F_5)_3$ liegt, wie bei den anderen Vertretern des Typs BR_3 , trigonal-planar koordiniert vor, wobei das leere p_z -Orbital des Boratoms als Elektronenakzeptor fungiert.^[7] Nach einer Methode von CHILDS^[8] wurde $B(C_6F_5)_3$ als vergleichbar starke Lewissäure zu BF_3 und schwächer als BCl_3 bestimmt.^[9] Im Gegensatz zu $B(C_6F_5)_3$ besitzen BF_3 , $AlCl_3$ oder $SnCl_4$, die in vielen katalysierten organischen Reaktionen eingesetzt werden, Element-Halogenid-Bindungen, die reaktiv gegenüber einigen Substraten sind. Außerdem werden diese häufig als Addukt mit einer schwachen Lewisbase eingesetzt, was ihre Lewissäurestärke senkt.^[10] $B(C_6F_5)_3$ besitzt eine hohe Hydridionenaffinität^[11] und bildet stabile Hydridoboratsalze durch Hydridabstraktion.

Auch Gold(I)-Komplexe sind Lewissäuren und finden aufgrund ihrer Carbophilie besonders in der Aktivierung von Alkenen und insbesondere Alkinen Verwendung als Katalysatoren. Die Chemie von Gold(I)-Verbindungen ist im Vergleich zu den anderen Oxidationsstufen von Gold die am weitesten entwickelte.^[12] Die stärkere Lewisacidität von Gold(I) im Vergleich zu anderen Metallen der Gruppe 11 hängt mit der relativistischen Kontraktion der der 6s- und 7p-Valenzorbitalen zusammen.^[13] Diese Kontraktion hat eine energetische Absenkung des LUMOs zur Folge, wodurch sich nach oben genannter Definition die Lewisacidität erhöht. Auch die Lanthanoidenkontraktion trägt zu diesem Effekt bei. Aus beiden Kontraktions-Effekten folgt eine Ausdehnung des 5d-Orbitals. Durch die Veränderung der Elektronendichte um das Gold(I)-Zentrum wird dessen π -Acidität durch das leere 6s-Orbital erhöht und π -Rückbindung wird durch das besetzte 5d-Orbital ermöglicht.^[14] Daher sind kationische Komplexe vom Typ $LAu(I)$ in der Lage C-C-Mehrfachbindungen zu aktivieren. Nach dem HSAB-Prinzip sind

LAu(I) Ionen weiche Lewisäuren^[15] und bevorzugen die Bindung von polarisierbaren Liganden.^[16]

2.2.1 Goldkatalyse

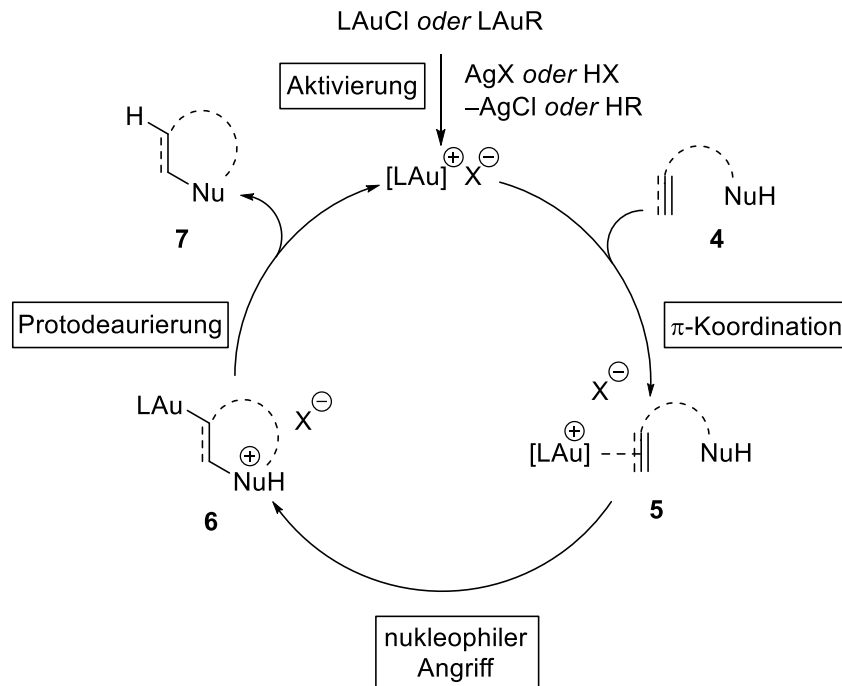
Trotz eines mittlerweile breiten Anwendungsspektrums wurde der Goldkatalyse erst gegen Ende des zwanzigsten Jahrhunderts steigende Beachtung in der heterogenen und homogenen Katalyse zuteil.^[17] Eine der ersten heterogenen, Gold-katalysierten Reaktionen ist die Hydrierung von 1-Penten (**2**) mit H₂ bei 100 °C zu *n*-Pentan (**3**) aus dem Jahr 1973 durch BOND *et al.* (Schema 1).^[17-18]



Schema 1: Hydrierung von Olefinen durch heterogene Gold-Katalyse.^[17-18]

In der homogenen Katalyse sind Gold-Komplexe insbesondere durch die Aktivierung von C–C-Mehrfachbindungen gegenüber nukleophiler Addition in Vorschein getreten. Diese Aktivierung ist eine Folge der Carbophilie dieser Lewisäure.^[19] Während frühe Forschung auf diesem Gebiet vor allem mit einfachen Gold(III)-Halogeniden durchgeführt wurden, finden Gold(I)-katalysierte Reaktionen mittlerweile eine verbreiterte Anwendung.^[20] Es sind zahlreiche Beispiele für Additionsreaktionen von N-, O- oder C-Nukleophilen in Hydroaminierungs- und Hydroalkoxylierungsreaktionen,^[21] oder beispielsweise Enin-Reaktionen^[22] bekannt, die effektiv durch Gold(I)-Komplexe katalysiert werden.

Der allgemeine Mechanismus der C–C-Mehrfachbindungsaktivierung gegenüber nukleophilem Angriff durch Gold(I)-Komplexe ist in Schema 2 dargestellt.

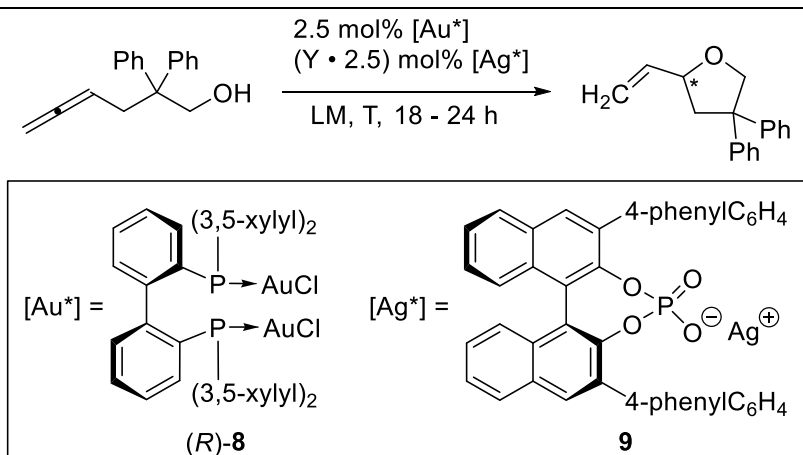


Schema 2: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Aktivierung von Alkinen gegenüber nukleophilem Angriff durch Gold(I)-Komplexe.^[14]

Der Vorläuferkomplex – ein Goldchlorid oder Gold-Alkyl/-Arylkomplex – wird durch ein Silbersalz oder eine Brønstedsäure aktiviert. Dieser wechselwirkt mit dem π -System des Substrates **4** und bildet den π -Komplex **5**. Daraufhin erfolgt der *intra*- oder *intermolekulare* nukleophile Angriff. In den meisten Fällen verläuft dieser diastereoselektiv in einer *anti*-Addition und liefert die Vinylgoldspezies **6**. Durch anschließende Protodeaurierung wird das Produkt **7** freigesetzt und der Katalysator regeneriert.^[21] Einen sehr ähnlichen Mechanismus konnte für die Enin-Zyklisierung durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gezeigt werden. Hier wird die Regeneration des Katalysators durch Protodeborylierung erreicht.^[23]

2.2.2 Dinukleare enantioselektive Goldkatalyse

Die erste bedeutende asymmetrische Gold-katalysierte Reaktion beschreibt die Aldolreaktion von ITO und HAYASHI aus dem Jahr 1986.^[24] Ein Beispiel für duale Substrataktivierung durch zwei einkernige Gold(I)-Komplexe wurde von HASHMI *et al.* berichtet.^[25] Als aktive Spezies wurde hierbei ein *gem*-diauriertes Intermediat identifiziert. Da Gold bevorzugt linear koordiniert,^[3] ist der Einfluss eines chiralen Liganden gegenüber anderen Vertretern der späten Übergangsmetalle erschwert. Dies ist auch der Fall für dinukleare Komplexe mit chiralen Bisphosphanen. Dennoch beschreiben diese seit 2005 einen Schlüsselschritt in der Entwicklung enantioselektiver Gold(I)-katalysierter Reaktionen.^[20] Eine neuere Methode, die chirale Information auf direkterem Weg auf das Substrat zu übertragen, ist die Verwendung chiraler Anionen. In einer Studie von MIKAMI *et al.*^[26] wurde der Effekt von chiralen Gegenionen mit dinuklearen chiralen Goldkomplexen in einer Hydroalkoxylierungsreaktion untersucht (Tabelle 1). Hierbei wurde ein chiraler, dinuklearer Gold(I)chlorid-Komplex (*R*)-**8** mit chiralem DM-BIPHEP-Liganden eingesetzt. Zur Aktivierung des Komplexes wurde außerdem das chirale Silbersalz **9** verwendet. Es wurde hierbei ein synergistischer Effekt des chiralen Liganden mit dem chiralen Gegenion festgestellt. Des Weiteren wurde, durch äquimolare Reaktion des Gold(I)-Komplexes (*R*)-**8** mit dem Silbersalz **9**, ein monokationischer, dinuklearer Komplex erzeugt. Dieser lag in einem Verhältnis von $L(\text{AuCl})_2/L(\text{AuX})(\text{AuCl})/L(\text{AuX})_2$ 0.5/1/0.3 vor. Im Vergleich zum dikationischen Komplex (Eintrag 1 und 2) wurden eine höhere katalytische Aktivität, sowie eine höhere Enantioselektivität der Hydroalkoxylierung festgestellt (Eintrag 3). Eine weitere Verringerung der Äquivalente des verwendeten Silbersalzes **9** zeigte keine weitere Beeinflussung der Enantioselektivität.

Tabelle 1: Enantioselective Gold(I)-katalysierte Hydroxyalkoxylierung.^[26]

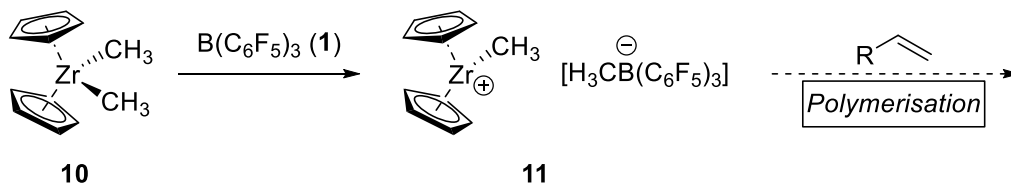
Eintrag	Y	LM	T [°C]	Ausbeute in %	%ee
1	2	Benzol	25	88	74
2	2	Benzol	10	75	75
3	1	Benzol	10	86	83
4	0.5	Benzol	10	82	83

Die Forscher erklären diese erhöhte Reaktivität und Enantioselectivität durch synergistische Effekte des chiralen Liganden und des chiralen Anions. Außerdem wird postuliert, dass die erhöhte Enantioselectivität des monokationischen Komplexes durch einen sterischen Effekt des Gold(I)chlorids hervorgerufen werden könnte. Eine Derivatisierung des Chlorids durch einen größeren Rest wurde allerdings nicht vorgenommen. Ob ein größerer Rest am nicht aktivierten Zentrum des monokationischen Komplexes einen noch deutlicheren Einfluss auf die Enantioselectivität haben könnte, ist dabei von großem Interesse. Des Weiteren wurde die Enantioselectivität der monokationischen Komplexe durch Aktivierung mit achiralen Anionen angegeben, allerdings wurde diese nicht mit den entsprechenden dikationischen Komplexen verglichen. Eine ähnliche Arbeit^[27] konnte zwar einen Effekt zwischen monokationischem und dikationischem chiralem Gold(I)chlorid-Komplex durch Aktivierung mit einem achiralen Silbersalz feststellen, verfolgte im Lauf der Reaktionsoptimierung diese Gegenüberstellung aber nicht weiter. Anstatt dessen wurden Komplexe weitergehend untersucht, bei denen beide Zentren durch schwache koordinierende Anionen aktiviert vorliegen. Auch hier wurde das Chlorid nicht durch

einen großen Rest substituiert, um speziell dessen Einfluss auf die Enantioselektivität zu untersuchen.

2.2.3 Borankatalyse

Eine der frühen Anwendungen von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) beschreibt die Reaktion mit Xenondifluorid zur Synthese von Pentafluorophenyl-Xenon-Verbindungen.^[28] Außerdem wurde es als Cokatalysator für Zirconocen-katalysierte Olefinpolymerisationen eingesetzt (Schema 3).^[29] Dabei wird eine Methylgruppe des Zirconocens **10** durch die Lewisäure **1** abstrahiert und der aktivierte Komplex **11** gebildet.

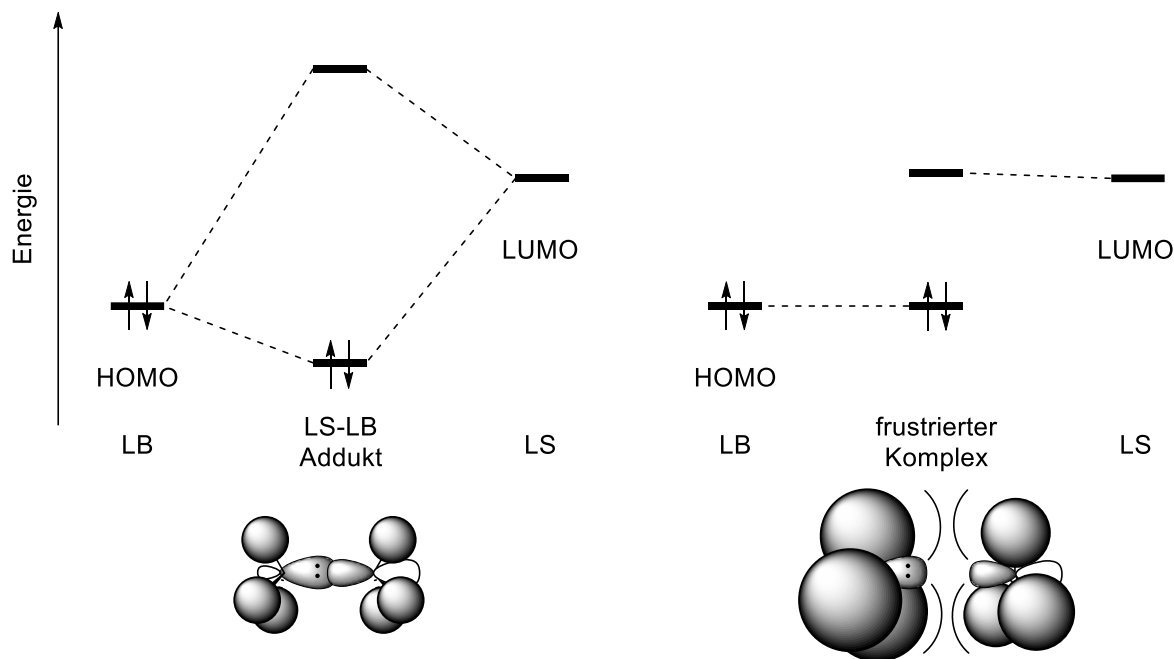


Schema 3: $B(C_6F_5)_3$ (**1**) als Cokatalysator in der Ziegler-Natta Olefinpolymerisation.^[29b]

Seit 2006 wird $B(C_6F_5)_3$ häufig als sterisch gehinderte Lewisäure in Verbindung mit einer Lewisbase als frustriertes Lewispaar verwendet.

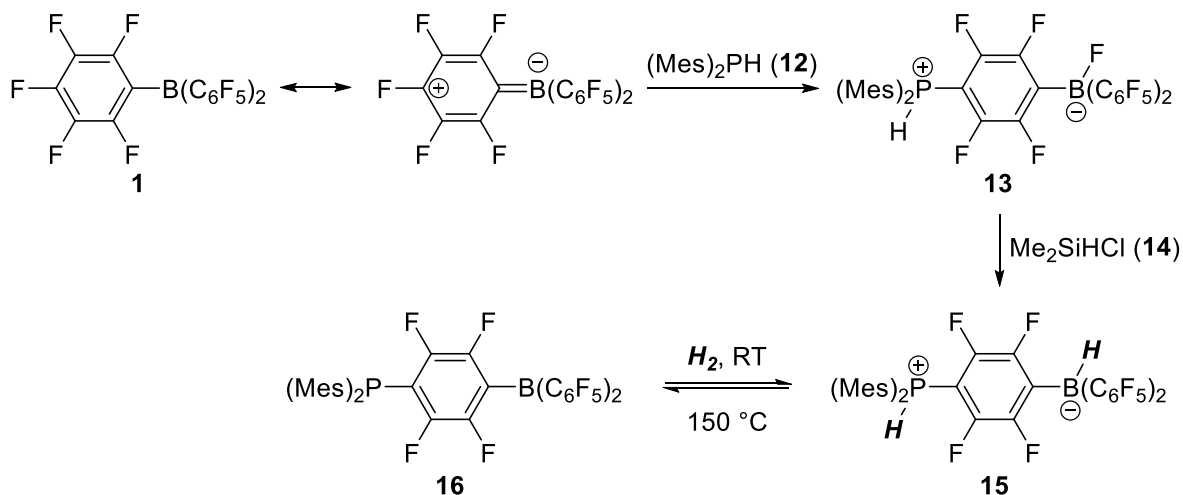
2.2.4 Frustrierte Lewispaare

Bei klassischen Lewis-Säure-Base-Paaren bildet die Lewisbase (LB) mit hoch liegendem HOMO mit der Lewisäure (LS) mit tiefliegendem LUMO eine dative Bindung aus. Es kommt zu einem Energiegewinn und Auslöschung der Reaktivität der LS und LB. Sind LS und LB sterisch stark gehindert, bilden sie einen schwach gebundenen „frustrierten Komplex“, in dem die reaktiven Zentren erhalten bleiben und gegeneinander ausgerichtet sind.^[30]



Schema 4: Orbitalwechselwirkungen bei der Bildung eines klassischen Lewispaar-Addukts (links) und eines FLPs (rechts).^[30]

STEPHAN *et al.* nutzten diese Reaktivität gezielt für die Aktivierung kleiner Moleküle und prägte den Terminus „Frustrierte Lewispaare“ (FLP). In einer bahnbrechenden Veröffentlichung stellte die Gruppe die erste metallfreie, reversible Wasserstoffaktivierung vor (Schema 5).^[5]



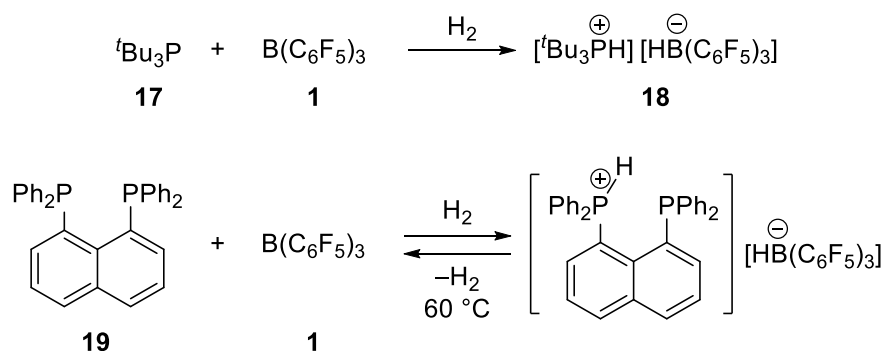
Schema 5: Metallfreie Aktivierung von Wasserstoff durch STEPHAN *et al.*^[5]

Aufgrund sterischer Hinderung kommt es zwischen dem Phosphoratom der Lewisbase Dimesitylphosphan (**12**) und dem Boratom der Lewissäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) nicht zur Ausbildung eines Addukts. Stattdessen reagieren diese über nukleophile aromatische Substitution zum Zwitterion **13**. Ein F-H-Austausch durch Reaktion mit dem Chlorsilan

14 führt zum zwitterionischen Phosphonium-Hydridoborat **15**, welches bei Erhitzen das intramolekulare FLP **16** unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff liefert. Da dieser Prozess reversibel ist, ist dieses FLP **16** in der Lage, molekularen Wasserstoff (4 bar) bei Raumtemperatur heterolytisch zu spalten. Auf Grundlage dieser neuartigen Reaktivität folgte die Erschließung weiterer solcher FLPs.

Prinzipiell kann zwischen *intramolekularen* FLPs, wie das oben gezeigte Beispiel, und *intermolekularen* FLPs unterschieden werden. Im Folgenden soll die Wasserstoffaktivierung durch einige Systeme bestehend aus Phosphanen oder Aminen als Lewisbase mit $B(C_6F_5)_3$ oder abgeleiteten Lewissäuren vorgestellt und anschließend die Hydrierungsreaktionen durch solche FLPs beschrieben werden.

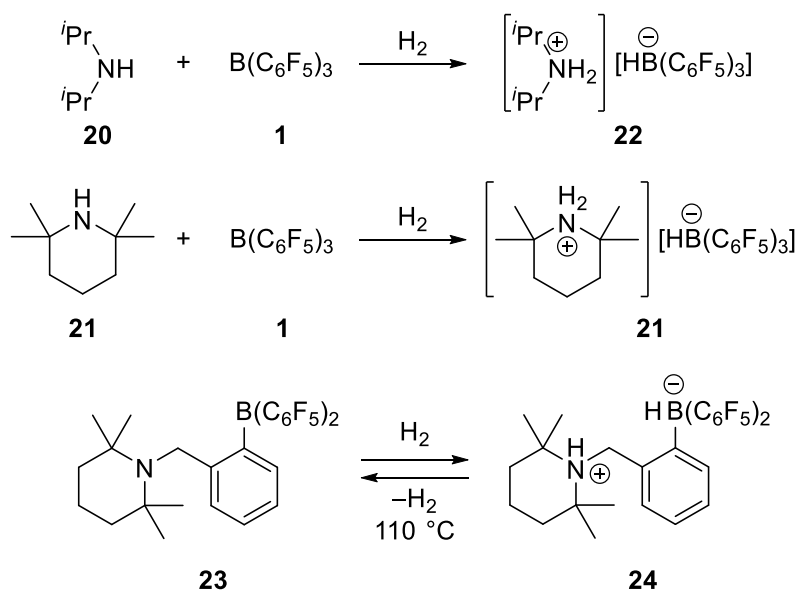
Das intermolekulare FLP bestehend aus Tri-*tert*-Butylphosphan (**17**) und $B(C_6F_5)_3$ (**1**) spaltet Wasserstoff bei Raumtemperatur (Schema 6).^[31] Das hierbei gebildete Phosphonium-Hydridoborat **18** ist nicht in der Lage, Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen wieder freizusetzen. Die Wasserstoffaktivierung für dieses FLP ist irreversibel. Im Gegensatz hierzu spaltet das Bisphosphan **19** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) Wasserstoff bei Raumtemperatur und setzt diesen oberhalb von 60 °C wieder frei.^[32]



Schema 6: H_2 -Aktivierung durch Intermolekulare Phosphan- $B(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ FLPs. ^[31-32]

Ob nun ein FLP Wasserstoff irreversibel, reversibel, oder überhaupt nicht spalten kann, hängt von der relativen Lewisacidität und –basizität ab. Tri-*tert*-Butylphosphan ist eine starke Lewisbase und $B(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eine starke Lewissäure und die Wasserstoffaktivierung verläuft irreversibel. Das Bisphosphan **19** weist gegenüber dem Monophosphan **17** eine geminderte Basizität auf. Das FLP bestehend aus diesem Phosphan **19** und $B(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) aktiviert Wasserstoff reversibel.

Auch für Amin-Boran-FLPs finden sich Beispiele für irreversible und reversible Wasserstoffaktivierung. Die stark lewisbasischen Amine Diisopropylamin (**20**) und Tetramethylpiperidin (**21**) spalten mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) Wasserstoff bei Raumtemperatur irreversibel zu den entsprechenden Ammonium-Hydridoboraten **22** und **23** (Schema 7).^[33] Ein Beispiel für eine reversible Wasserstoffspaltung stellt das intramolekulare FLP **23** dar. Das Ammonium-Hydridoborat **24** setzt Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 120 °C frei.^[34] Hierbei ist die Lewisacidität durch die fehlende Perfluorierung eines Arylsubstituenten herabgesetzt.

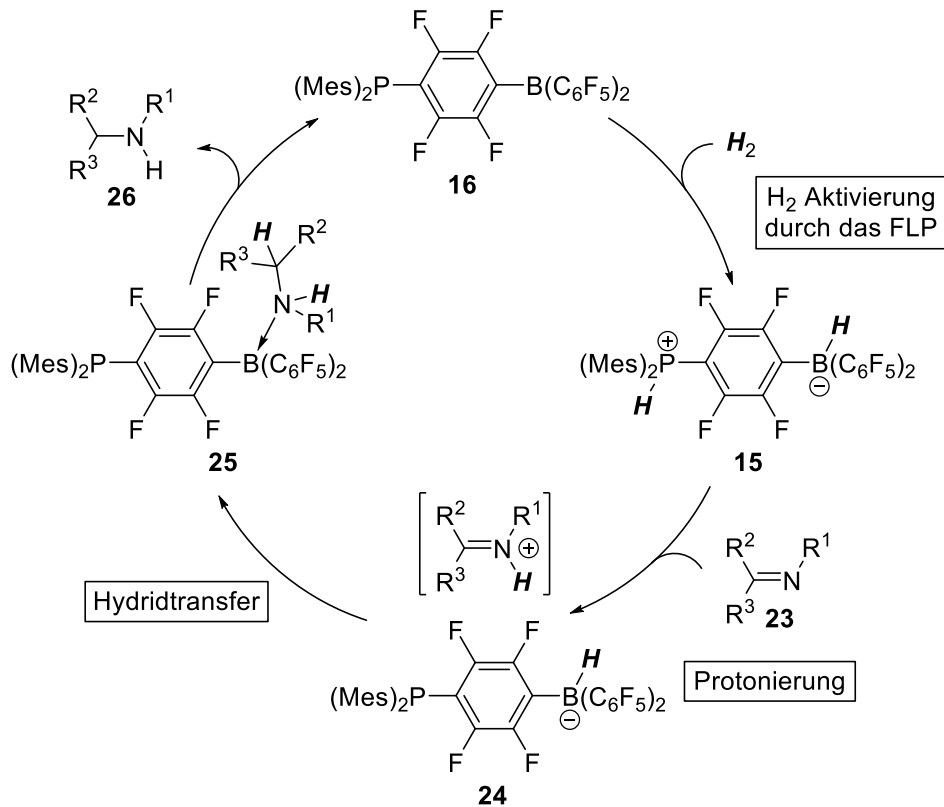


Schema 7: H_2 -Aktivierung durch Inter-/Intramolekulare Amine- $B(C_6F_5)_3$ FLPs.^[33-34]

Im folgenden Kapitel wird nun die weitaus häufigste berichtete, und für diese Arbeit wichtigste Reaktivität von FLPs vorgestellt: Die (Transfer-)Hydrierungsreaktion.

2.2.5 Hydrierungsreaktionen mit frustrierten Lewispaaren

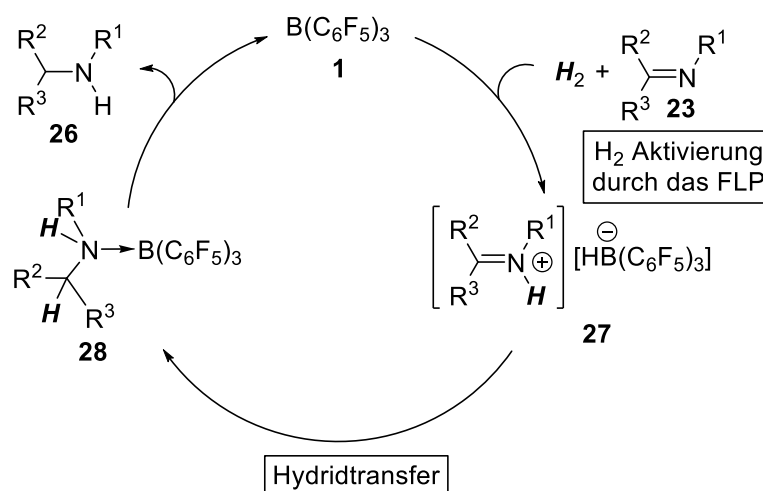
Die reversible Wasserstoffaktivierung durch FLPs liefert die Grundlage für Hydrierungsreaktionen. Diese Reaktivität konnte unter anderem für Imine nachgewiesen werden (Schema 8).^[35] Nach Wasserstoffaktivierung durch das FLP **16** wird an das Substrat **23** zunächst das Proton unter Bildung des Ammonium-Hydridoborats **24** übertragen. Anschließender Hydridtransfer liefert das Aminoboran **25**. Durch Freisetzung des Amins **26** wird der Katalysator regeneriert. Da die Protonierung des Substrats den ersten Schritt darstellt, muss das Phosphonium eine gewisse Brønstedacidität aufweisen.



Schema 8: Hydrierung von Iminen durch das intramolekulare FLP **16**.^[35]

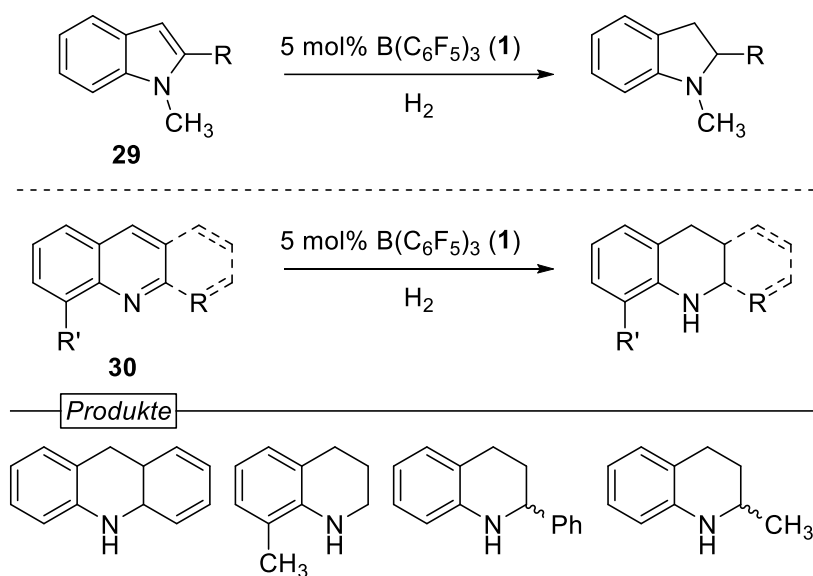
Einen besonderen Fall nimmt die Hydrierung von Iminen und anderen ungesättigten Stickstoffverbindungen ein. Hierbei muss nur die Lewisäure katalytischen eingesetzt werden. Das Substrat selbst übernimmt dabei die Rolle der Lewisbase (Schema 9).^[36]

[37]



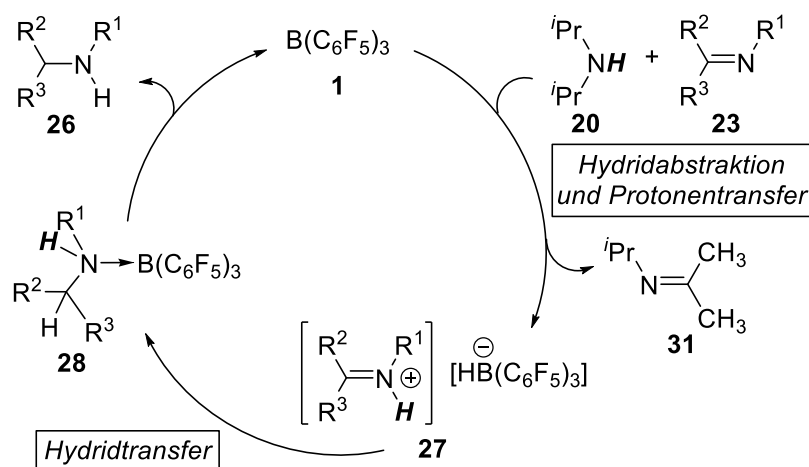
Schema 9: Hydrierung ungesättigter Stickstoffverbindungen, wobei das Substrat selbst als Lewisbase fungiert.^[36-37]

Die Wasserstoffaktivierung liefert hierbei das Ammonium-Hydridoborat **27**. Das Aminoboran **28** wird durch nachfolgende Hydridübertragung gebildet. Durch Freisetzung des Amins **26** wird die Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) als Katalysator regeneriert. Ebenso konnten durch diese $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Hydrierung auch N-Heterozyklen wie Indole **29** und Chinoline **30** reduziert werden (Schema 10).^[38] Für N-Heterozyklen konnten durch Reaktionsführung in der Mikrowelle deutlich höhere Ausbeuten als durch Erhitzen im Ölbad erzielt werden.^[39]



Schema 10: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Reduktion von N-Heterozyklen.^[38]

Außerdem können Transferhydrierungsreaktionen realisiert werden. Dabei wird anstelle von elementarem Wasserstoff ein Surrogat in Form einer gesättigten organischen Verbindung eingesetzt (Schema 11).^[40]



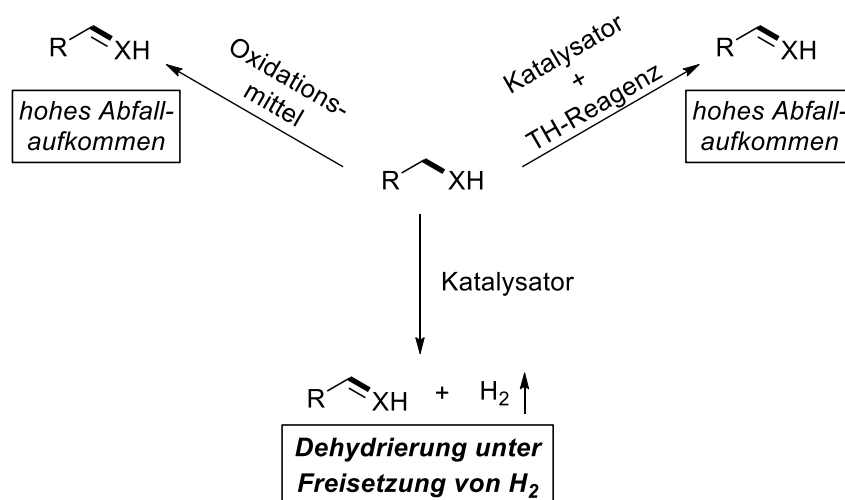
Schema 11: Transferhydrierung von Diisopropylamin auf Imine.^[40]

Durch initialen Protonentransfer auf das Imin und anschließender Hydridabstraktion in α -Position des Stickstoffatoms des sekundären Amins **20** durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) wird das Ammonium-Hydridoborat **27** unter Ausscheidung des Imins **31** gebildet. Hydridtransfer liefert das Amin-Boran-Addukt **28**. Durch Abspaltung des Amins **26** wird die Lewisäure **1** regeneriert.

Diese Auswahl an Reaktivitäten, alleine für Hydrierungsreaktionen mit $B(C_6F_5)_3$, zeigt das ungemeine Potential der noch jungen FLP-Chemie.

2.2.6 Akzeptorfreie Dehydrierung

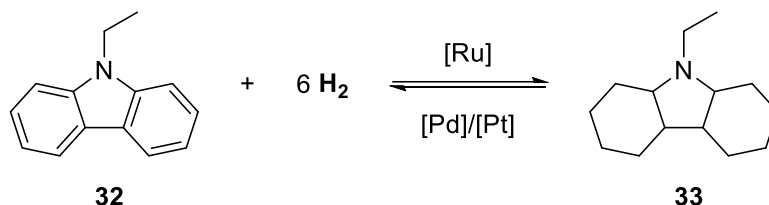
Die Rückreaktion einer Hydrierungsreaktion ist die akzeptorfreie Dehydrierung, bei der molekularer Wasserstoff freigesetzt wird. In klassischen Oxidationsreaktionen ist der (über-)stöchiometrische Einsatz von Reagenzien notwendig. Diese Stoffe fallen als Abfallprodukt an und sind häufig toxisch. Die akzeptorfreie Dehydrierung bietet eine umweltorientierte und atomökonomische Alternative. Hierbei wird ohne stöchiometrisches Abfallaufkommen wertvoller elementarer Wasserstoff freigesetzt (Schema 12).^[41]



Schema 12: Gegenüberstellung verschiedener Oxidationsmethoden.^[41]

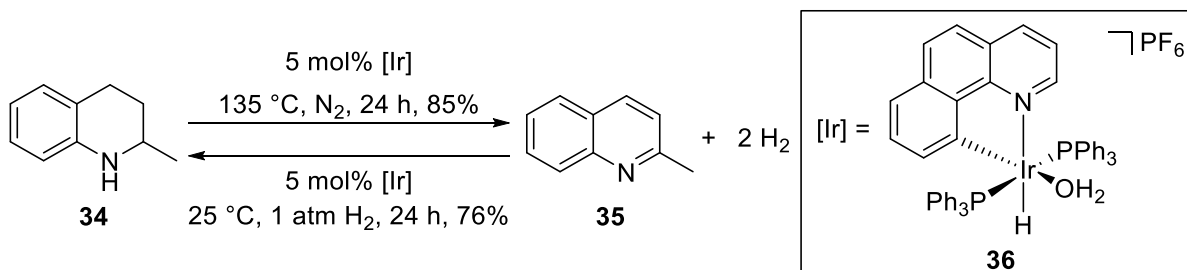
Wasserstofffreisetzende Reaktionen sind von enormem industriellen Interesse. Es müssen chemische Wasserstoffspeicher erschlossen werden, die Brennstoffe ersetzen. Neben Dibenzyltoluol^[42] ist *N*-Ethylcarbazol ein vielversprechender Kandidat im Bereich der flüssigen Wasserstoffträgermaterialien

(LOHC, *liquid organic hydrogen carriers*).^[43] Durch Aufnahme von sechs Äquivalenten Wasserstoff kann *N*-Ethylcarbazol (**32**) bis zu 5.8 Gew.% H₂ chemisch gebunden als perhydro-*N*-Ethylcarbazol (**33**) speichern und bei milderen Temperaturen wieder abgeben (Schema 13).



Schema 13: *N*-Ethylcarbazol als vielversprechender chemischer Wasserstoffspeicher.

Diese De-/Hydrierungszyklen werden unter Einsatz von heterogenen Ruthenium- bzw. Palladium- oder Platin-Katalysatoren erreicht.^[44] Im Bereich der homogenen Übergangsmetall-Katalyse wurden für dehydrierende Reaktionen vor allem Ruthenium- oder Iridium-Katalysatoren eingesetzt. Es gibt eine Vielzahl an katalysierten Reaktionen, bei denen der im Reaktionsverlauf freigesetzte Wasserstoff zur Produktbildung verwendet wird.^[45] Reaktionen unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff sind vor allem durch Arbeiten von MILSTEIN^[46], YAMAGUCHI^[47] und CRABTREE^[48] bekannt. Eine besondere Herausforderung besteht darin, die Wasserstoff freisetzende Oxidation und die Hydrierung als Rückreaktion ohne Austausch des Katalysators zu ermöglichen. 2-Methyltetrahydrochinolin **34** konnte unter Einsatz von 5 mol% des Iridiumkomplexes **36** zu 2-Methylchinolin **35** umgesetzt werden und *in situ* durch Austausch der Atmosphäre durch Wasserstoff hydriert werden (Schema 14).^[48]



Schema 14: Dehydrierung des Tetrahydrochinolins **34** und anschließende Hydrierung des Chinolins **35**.^[48]

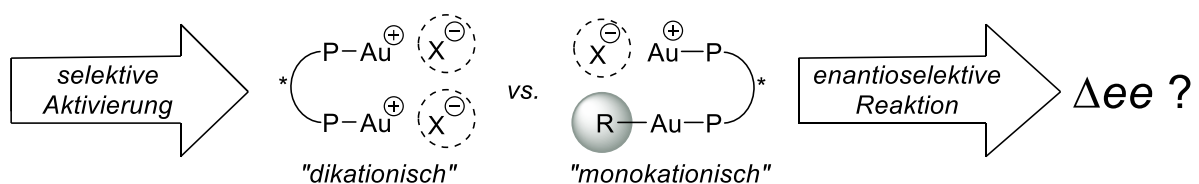
Metallfreie, katalysierte, akzeptorfremie Dehydrierungsreaktionen sind rar. Bislang konnte der Ammoniak-Boran-Komplex^[49] und 1,4-Cyclohexadiene^[50] durch Einsatz von B(C₆F₅)₃ dehydriert werden.

3 Forschungsfragen und Ziele der Arbeit

Lewisäure-katalysierte Reaktionen nehmen bereits heute einen überaus wichtigen Stellenwert in der organischen Synthese ein. Dennoch sind gerade im Bereich der Gold- und Boran-basierten Katalysatorenssysteme noch viele Reaktivitäten nicht oder nur unzureichend erforscht.

1) Sterische Beeinflussung in monokationischen, dinuklearen Gold(I)-Komplexen

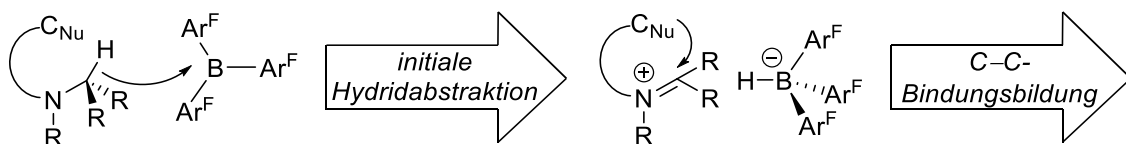
Kann ein sterisch anspruchsvoller Rest an einem monokationischen, dinuklearen Gold(I)-Komplex die Enantioselektivität der Reaktion beeinflussen?



Enantioselektive Syntheseführung ist eine der wichtigsten Fachbereiche der organischen Chemie. Aufgrund linearer Koordination liegt die Stereoinformation des Liganden bei Goldkatalysatoren räumlich weit vom aktiven Zentrum entfernt. Der Einfluss eines großen Rests an monokationischen, dinuklearen Goldkomplexen auf die Enantioselektivität ist nicht ausreichend untersucht. Ein Ziel dieser Arbeit liegt in der selektiven Aktivierung solcher Komplexe und der systematischen Untersuchung der Enantioselektivitätsbeeinflussung durch einen sterisch anspruchsvollen Rest.

2) Boran-vermittelte C–C-Bindungsknüpfung über α -Hydridabstraktion

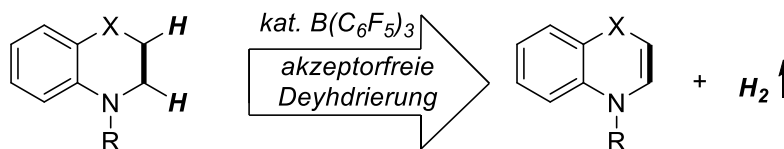
Können durch transiente Aktivierung neue Reaktionen mit frustrierten Lewispaaren realisiert werden?



Die metallfreie $C(sp^3)$ -H Aktivierung ist eine der größten Herausforderungen in der organischen Chemie. Obwohl die Hydridabstraktion von tertiären Aminen durch die Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ im Bereich der FLP-Chemie bekannt ist, wurde eine Lewisäure-vermittelte C–C-bindungsbildende Reaktion bislang nicht beschrieben. Ein weiteres Ziel ist daher die Entwicklung einer solchen Boran-katalysierten C–C-Bindungsbildung basierend auf dieser Reaktivität.

3) Metallfreie, akzeptorfreie Dehydrierung

Können aufbauend auf der C(sp³)-H Aktivierung durch frustrierte Lewispaare auch Dehydrierungsreaktionen von N-Heterozyklen realisiert werden?



Umweltorientierte und zugleich wirtschaftliche Oxidationen ohne Einsatz von Übergangsmetallen oder stöchiometrischen Oxidationsmitteln sind rar. Die metallfreie Dehydrierung von N-Heterozyklen, bei der außer wertvollem molekularem Wasserstoff keine stöchiometrischen Nebenprodukte auftreten, ist daher besonders erstrebenswert. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung einer Boran-katalysierten, akzeptorfreien Dehydrierung von N-Heterozyklen.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Die dinukleare Gold-katalysierte En-In-Zykloisomerisierung

Gold(I)-Komplexe besitzen eine hohe Reaktivität und Selektivität in der Aktivierung von C–C-Mehrfachbindungen.^[51] In der Enin-Zykloisomerisierung ist das ein Vorteil, da Nebenreaktionen durch gleichzeitige Aktivierung der Doppel- (Alkenyl-) und Dreifach- (Alkynyl-) Bindung ausgeschlossen sind.^[52] Im Gegensatz zu vielen anderen Übergangsmetallen bevorzugen Phosphangold(I) Komplexe eine lineare Koordination.^[3] Aus dieser resultiert ein großer Abstand des chiralen Ligandenrückgrats zum Substrat.^[27] Daher ist die enantioselektive Reaktionsführung anspruchsvoll. Trotz dieser Gegebenheit sind einige enantioselektive Reaktionen mit Goldkomplexen bekannt.^[53] Beispielsweise wurde die Gold-katalysierte enantioselektive En-In-Reaktionen berichtet.^[54] Im folgenden Kapitel wird der Einfluss eines großen Rests eines monokationischen dinuklearen Komplexes des nicht aktivierten Goldatoms auf die Umgebung des aktivierten Gold(I)-Kations und etwaige Auswirkungen auf die Enantioselektivität der Reaktion studiert.

4.1.1 Eigene Vorarbeiten

Goldkomplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroaminierung von Olefinen und Alkinen.^[21] Ein häufig verwendetes System besteht aus einem Phosphangold(I)chlorid-Komplex und dem Silbersalz eines schwach koordinierenden Anions.^[55] Durch Fällung von Silber(I)chlorid wird quantitativ der kationische Goldkomplex mit schwach koordinierendem Anion gebildet. Die Diplomarbeit des Autors beschäftigte sich unter anderem mit den folgenden Fragen:

- Welchen Einfluss hat das schwach koordinierende Gegenion auf die Reaktivität des Goldkatalysators?
- Beeinflusst die Anzahl der Gold(I)-Zentren in einem Komplex die Aktivität des Katalysators?

Diese Fragestellungen wurden anhand der Gegenüberstellung eines einkernigen (Triphenylphosphangold(I)-chlorid, Ph_3PAuCl , **37**) und eines zweikernigen

(Xantphos(AuCl)₂, **38**) Gold(I)-Komplexes in der katalytischen Hydroamidierung von Olefinen untersucht.

In einer systematischen Studie^[56] zur Hydroamidierung von unreaktiven Olefinen, wie Cyclohexen (**39**) und Norbornen (**40**) konnten eindrucksvoll Effekte der Wahl des Gegenions und der Anzahl der Gold(I)-Atome in einem Komplex aufgezeigt werden.

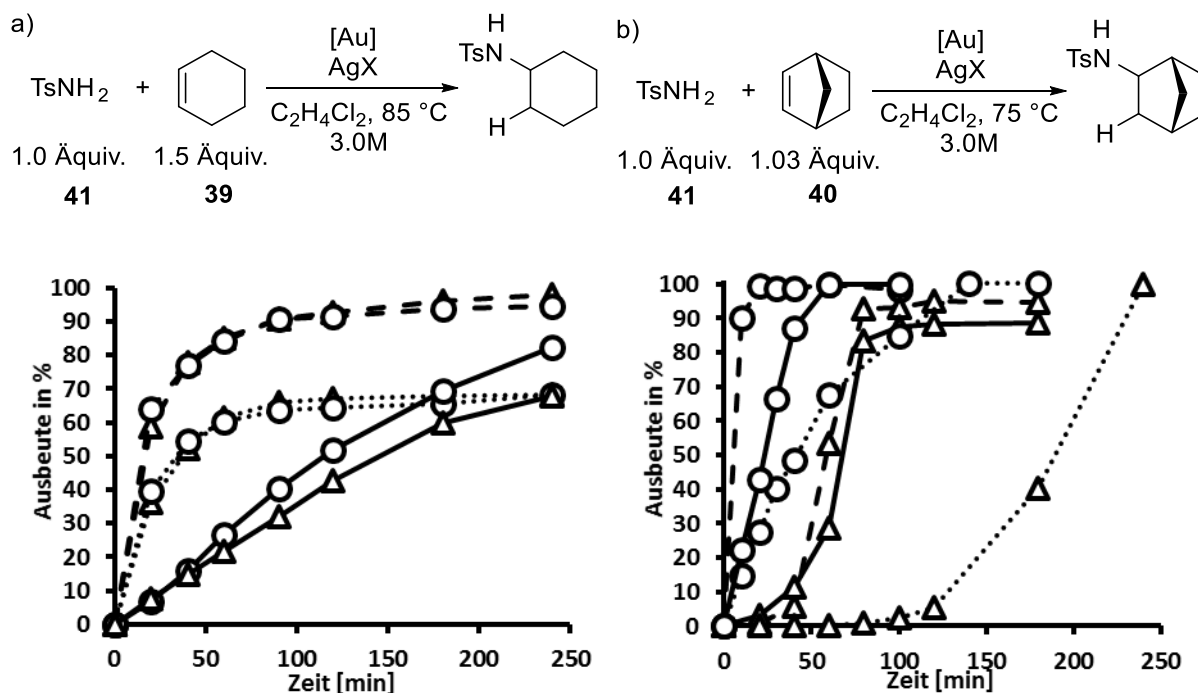


Abbildung 1: (a) Gegenioneneffekte bei der Hydroamidierung von Cyclohexen (**39**) mit Tosylamid (**41**), 4.0 mol% **37** (Dreiecke), 2.0 mol% **38** (Kreise); (b) Deutlich erhöhte Aktivität des zweikernigen Gold(I)-Komplexes bei der Hydroamidierung von Norbornen (**40**) mit Tosylamid (**41**), 2.0 mol% **37** (Dreiecke), 1.0 mol% **38**; AgX/Au 1.1/1, X = OTf⁻ (durchgezogene Linie), [BF₄]⁻ (gepunktete Linie), [SbF₆]⁻ (gestrichelte Linie); Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse mit *n*-Dodecan als internem Standard bestimmt^[57]

Es konnten unter anderem folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die Wahl des Gegenions von aktivierten Gold(I)-Komplexen hat eine enorme Auswirkung auf die Reaktivität des Katalysators für alle getesteten Olefine (Abbildung 1 a, b).
- Der dinukleare dikationische Komplex [Xantphos(Au⁺)₂]X₂ besitzt für ausgewählte Substrate eine deutlich gesteigerte Umsatzgeschwindigkeit (Abbildung 1 b).
- Die Überlegenheit des dinuklearen Komplexes könnte durch eine stärkere elektrostatische Wechselwirkung mit dem ungesättigten Substrat oder dem Nukleophil erklärt werden.

Motiviert durch diese Ergebnisse beschäftigt sich der erste Teil dieser Arbeit ebenfalls mit zweikernigen Gold(I)-Komplexen. Anstelle einer Beeinflussung eines katalytisch aktiven Zentrums durch ein weiteres katalytisch aktives Zentrum, sollte in diesem Teil der Arbeit eine Wechselwirkung zwischen einem katalytisch *inaktiven* Zentrum mit dem aktiven Zentrum eines dinuklearen, Goldkomplexes untersucht werden. Durch Einführen eines großen Liganden R soll ein dinuklearer monokationischer Komplex (Abbildung 2, rechts) erzeugt werden, der zur Untersuchung der folgenden Fragestellung dient:

Kann ein großer Ligand R, der sich in einem chiralen Bisphosphan-bisgold(I)-Komplex an einem zweiten Goldatom in unmittelbarer Nähe zum aktivierten Gold(I)-Zentrum befindet die Enantioselektivität der katalysierten Reaktion beeinflussen?

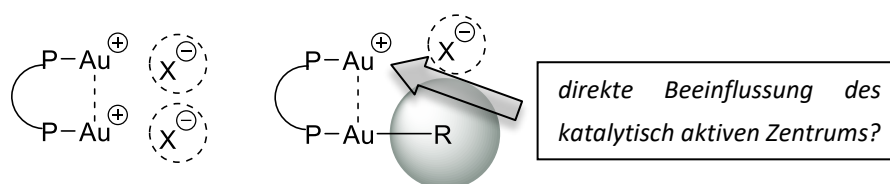


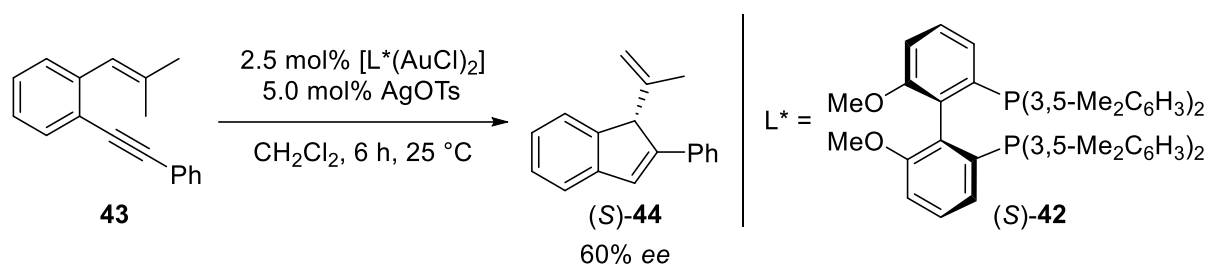
Abbildung 2: Dikationische zweikernige Gold(I)-Komplexe (links), monokationische zweikernige Gold(I)-Komplexe mit großem Ligand R (rechts).

Die Stereoinformation von einem chiralen Katalysator wird während der Koordination des Substrats auf das Produkt übertragen. Eine strukturelle Veränderung der Umgebung der Koordinationsstelle sollte eine sterisch anspruchsvollere Koordination des Substrates bewirken. Dies sollte sich in einer Veränderung der Enantioselektivität bemerkbar machen.

4.1.2 Modellreaktion und Wahl des Katalysatorvorläuferkomplexes

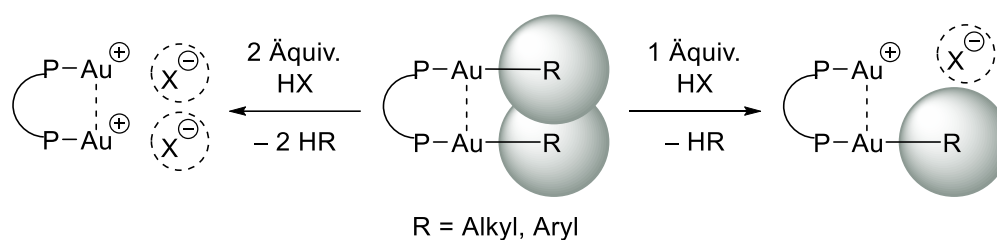
Um die Auswirkung des Rests am nicht aktivierten Zentrum eines monokationischen dinuklearen Gold(I)-Komplexes auf die Enantioselektivität zu untersuchen, wurde eine Methode von SANZ *et al.*^[54a] als Modellreaktion gewählt. Diese ermöglicht die enantioselektive Synthese von 1*H*-Indenen durch eine Gold(I)-katalysierte Zyklusomerisierung von 1,5-Eninen (Schema 15). In dieser wurde ein dinuklearer Chlorogold(I)-Komplex mit chiralem Phosphanrückgrat eingesetzt. Die höchste Enantioselektivität wurde unter Verwendung von (*S*)-2,2'-Bis[di(3,5-xylyl)phosphan]-6,6'-dimethoxy-1,1'-biphenyl ((*S*)-xylyl-MeO-BIPHEP, (*S*)-**42**) als Ligand erzielt. Die

Reaktion weist zudem einen Gegenioneneffekt auf: Neben AgSbF_6 und AgOTf konnten SANZ *et al.* durch Aktivierung mit AgOTs zum dikationischen Komplex ($n(\text{AgOTs}):n(\text{L}^*(\text{AuCl})_2) = 2:1$) die langsamste Umsetzung des Startmaterials unter höchster Enantioselektivität beobachten. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde das Modellsubstrat 2',2'-Dimethyl-*o*-(phenylethenyl)styrol (**43**) bei Raumtemperatur mit einem Enantiomerenüberschuss (*enantiomeric excess, ee*) von 60% *ee* zum (*S*)-1*H*-Inden-Derivat (*S*)-**44** umgesetzt.



Schema 15: Enantioselective Gold(I)-katalysierte 1,5-Enin Zykloisomerisierung nach SANZ *et al.*^[54a]

Anhand dieses Modellsystems sollte ein Goldkomplex synthetisiert werden, der anstelle von Chloroliganden große Reste trägt, um einen größeren sterischen Effekt zu erreichen. Die Selektivität der Aktivierung zum monokationischen oder dikationischen Komplex sollte durch die Stöchiometrie der Reaktion mit einer Brønstedtsäure gesteuert werden (Schema 16).



Schema 16: Allgemeines Schema zur selektiven Synthese di- (links) oder monokationischer Goldkomplexe.

Als Rest wurde die Pentafluorphenyl-Gruppe (C_6F_5) gewählt. Goldkomplexe mit dieser Gruppe zeichnen sich im Vergleich zu Alkyl- und anderen Arylliganden durch eine hohe Stabilität aus.^[58] Dadurch wird eine definierte Aktivierung zum monokationischen Komplex erwartet. Trotz der Popularität der C_6F_5 Gruppe sind nach Wissen des Autors beide Enantiomere von xylyl-MeO-BIPHEP(AuC_6F_5)₂ (**45**) bislang unbekannt (Abbildung 3).

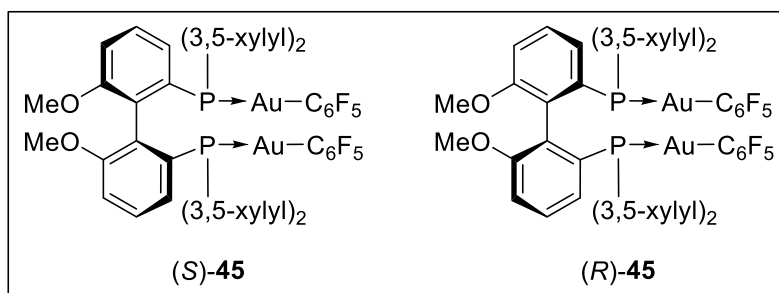
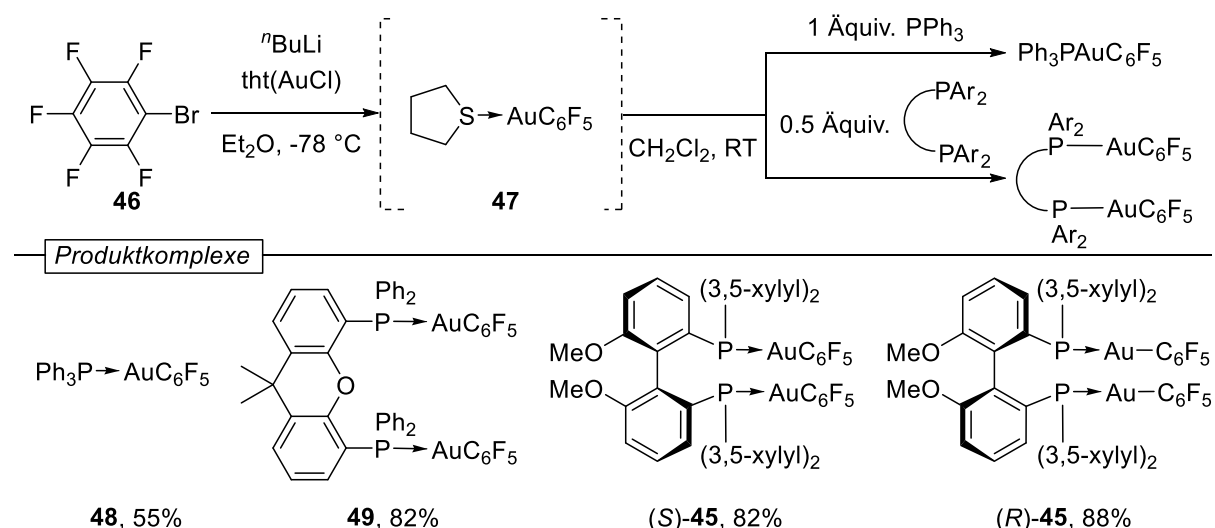


Abbildung 3: Die beiden Zielstrukturen der Enantiomere von xylyl-MeO-BIPHEP(AuC₆F₅)₂ (**45**).

In den folgenden zwei Kapiteln wird die Synthese und Aktivierung von Pentafluorophenyl(phosphan)gold(I)-Komplexen zunächst für die achiralen Phosphane Triphenylphosphan (PPh₃) und 4,5-Bis(diphenylphosphan)-9,9-dimethylxanthe (Xantphos) getestet und anschließend auf das chirale Bisphosphan **42** übertragen.

4.1.3 Synthese von mono- und dinuklearen Pentafluorophenyl-(phosphan)gold(I)-Komplexen

Die Bildung der Gold(I)-Pentafluorbenzol-Bindung kann durch Lithiierung von Brompentafluorbenzol (**46**) mit *n*-Butyllithium (ⁿBuLi) und anschließender Metathesereaktion mit Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I) ((tth)AuCl) realisiert werden.^[59] Die nachfolgende Ligandenaustauschreaktion mit einem Mono- oder Bisphosphan kann sowohl *in situ*, als auch nach Isolieren der (tth)AuC₆F₅ (**47**) Zwischenstufe erfolgen (Schema 17).



Schema 17: Allgemeine Syntheserouten für Pentafluorophenyl(phosphan)gold(I)-Komplexe.

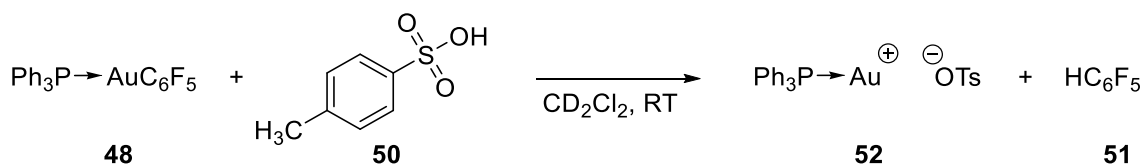
Die Methode wurde zunächst an achiralen Phosphanen getestet. Dabei führte die *in situ* Ligandenaustauschreaktion mit Xantphos zu einer guten Ausbeute von 82%. Für Triphenylphosphan wurden stets Mischungen von Ph_3PAuCl (**37**) und $\text{Ph}_3\text{PAuC}_6\text{F}_5$ (**48**) erhalten. In einer alternativen Syntheseroute nach BOURISSOU *et. al.*^[59c] konnte $(\text{tht})\text{AuC}_6\text{F}_5$ (**47**) mit einer Ausbeute von 43% dargestellt werden. Mit diesem Komplexvorläufer konnten auch $\text{Ph}_3\text{PAuC}_6\text{F}_5$ (**48**, 55%) und die beiden Enantiomere von xylyl-MeO-BIPHEP(AuC_6F_5)₂ ((*S*)-**45**, 82% und (*R*)-**45**, 88%) in guten Ausbeuten erhalten werden.

Anstelle von Silbersalzen schwach koordinierender Anionen zur Aktivierung von Chlorogold(I)-Komplexen, werden Alkyl- oder Aryl-Reste durch den Zusatz der entsprechenden Brønstedtsäure in das analoge katalytisch aktive, schwach koordinierte Kation umgewandelt. Der umstrittene Effekt des Silbersalzes^[55, 60] muss in diesem Fall nicht berücksichtigt werden. Im folgenden Kapitel wird die Aktivierung zum monokationischen Komplex behandelt.

4.1.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen des Aktivierungsschritts

Nach erfolgreicher Synthese sollte nun die Aktivierung der Komplexe durch eine Brønstedtsäure getestet werden. In der Modellreaktion wurde das Silber(I)-Salz von *para*-Toluolsulfonsäure (*p*TSA, **50**) zur Aktivierung von xylyl-MeO-BIPHEP(AuCl)₂ verwendet. Zur direkten Vergleichbarkeit der beiden Reaktionen sollte daher die Aktivierung der Gold(I)- C_6F_5 -Komplexe mit *p*TSA getestet werden.

Um das System zunächst so einfach wie möglich zu halten, wurde der einkernige Komplex $\text{Ph}_3\text{PAuC}_6\text{F}_5$ (**48**) mit einem Äquivalent *p*TSA (**50**) versetzt, in CD_2Cl_2 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 18).



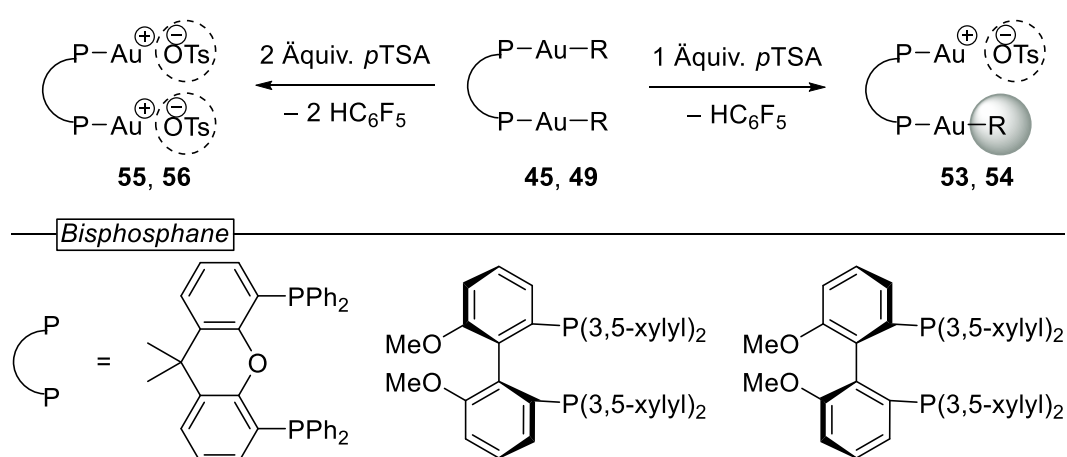
Schema 18: Aktivierung von $\text{Ph}_3\text{PAuC}_6\text{F}_5$ mit *p*TSA zur NMR-spektroskopischen Untersuchung.

Die erfolgreiche Abspaltung des C_6F_5 -Rests konnte mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie durch das charakteristische Signal für HC_6F_5 (**51**, δ [ppm] = 7.01 – 6.93 (m, 1H)) belegt werden. Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektrum wurde hauptsächlich das Signal für $\text{Ph}_3\text{PAu}^+ \text{OTs}^-$ (**52**, δ [ppm] = 27.90 (s))^[61] beobachtet. Zwei kleinere Signale wurden dem

Ausgangskomplex **48** (16%, δ [ppm] 42.21 (bs)) und dem koordinativ gesättigten Bisphosphankomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}^+]\text{OTs}^-$ (**49**, 4%, δ [ppm] 45.10 (s)) in Anlehnung an einen sehr ähnlichen Komplex mit nahezu identischer chemischer Verschiebung zugeordnet. CORMA *et al.* isolierten $[(\text{PPh}_3)_2\text{Au}^+]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ mit einer chemischen Verschiebung von δ [ppm] = 45.051 (s) im ^{31}P -NMR-Spektrum und begründen dessen Bildung durch die Zersetzung von $\text{Ph}_3\text{PAuN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ zu Gold Nanopartikeln und der koordinativ gesättigten Spezies.^[62]

Die Aktivierung von Gold(I)- C_6F_5 Komplexen mit *p*TSA (**50**) führt also wie erwartet zum gleichen Gold(I)-Tosylat Komplex, wie die Aktivierung von Gold(I)chlorid-Komplexen mit AgOTs und eignet sich somit für die geplante Vorgehensweise. Durch die Charakterisierung dieses Komplexes konnte auch ein eventueller Einfluss des Kristallwassers der Säure **50** ausgeschlossen werden (es wurde *p*TSA-Monohydrat verwendet).

Nach der erfolgreichen Aktivierung des mononuklearen Komplexes $\text{Ph}_3\text{PAuC}_6\text{F}_5$ **48** wurde nun untersucht, in welcher Selektivität die dinuklearen Komplexe Xantphos(AuC_6F_5)₂ (**49**) bzw. xylyl-MeO-BIPHEP(AuC_6F_5)₂ (**45**) zu den monokationischen Komplexen Xantphos(AuC_6F_5)(AuOTs) (**53**) bzw. xylyl-MeO-BIPHEP(AuC_6F_5)(AuOTs) (**54**) oder zu den dikationischen Komplexen Xantphos(AuOTs)₂ (**55**) bzw. xylyl-MeO-BIPHEP(AuOTs)₂ (**56**) durch Aktivierung mit einem oder zwei Äquivalenten *p*TSA umgesetzt werden können (Schema 19).



Schema 19: Aktivierung von Pentafluoro(phosphan)gold(I)-Komplexen zur mono- oder dikationischen Spezies.

Vor Verwendung der chiralen Gold(I)-Komplexe wurde die Aktivierung von Xantphos(Au₂C₆F₅)₂ (**49**) zur mono- oder dikationonischen Spezies untersucht. Hierfür wurde der Komplex **49** jeweils mit einem oder zwei Äquivalenten *p*TSA (**50**) umgesetzt und mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 4). Zur Verbesserung des Signal zu Rauschen Verhältnisses wurde für die Umsetzung mit einem Äquivalent *p*TSA (**50**) zusätzlich eine Tieftemperaturmessung (233 K, Abbildung 4 b) durchgeführt.

Neben dem Signal für die beiden Phosphoratome des nicht aktivierten Komplexes Xantphos(Au₂C₆F₅)₂ (**49**) (³¹P-NMR δ (303 K) [ppm] = 32.5 (s, 2P)) und dem Signal des dikationonischen Komplexes **55** (δ (303 K) [ppm] = 17.8 (s, 2P)) wurden zwei weitere Signale bei 31.5 (s) und 19.4 (s) ppm mit einem Integrationsverhältnis von 1:1 beobachtet. Deshalb, und aufgrund ihrer chemischen Verschiebung werden diese Signale den beiden Phosphoratomen des monokationischen Komplexes **53** zugeordnet (Abbildung 4).

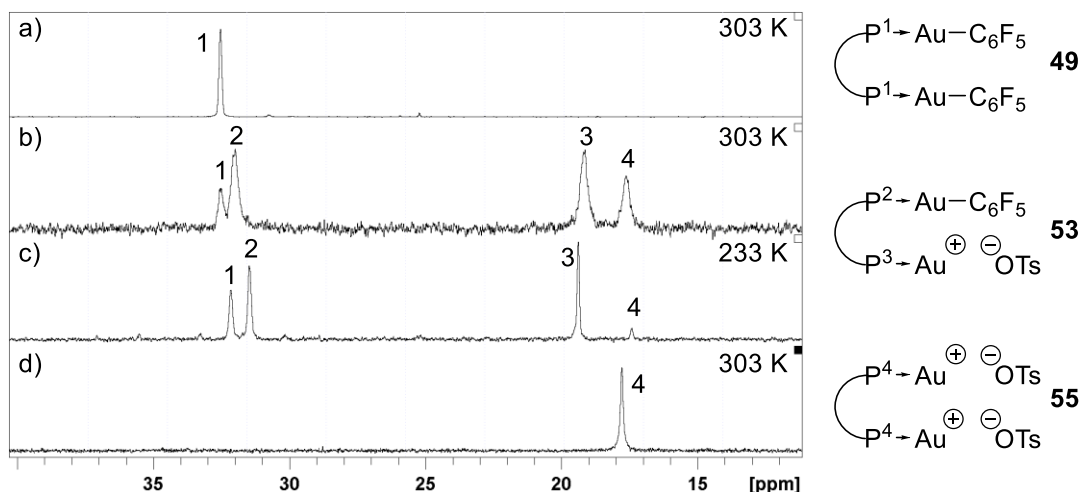


Abbildung 4: ³¹P-NMR Spektren von Xantphos(Au₂C₆F₅)₂ (**49**) mit a) 0 Äquiv. b, c) 1 Äquiv. d) 2 Äquiv. *p*TSA (**50**) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Das Integrationsverhältnis der Signale im ³¹P-NMR-Spektrum der Probe mit einem Äquivalent *p*TSA (**50**) ergibt 71% Xantphos(AuOTs)(Au₂C₆F₅) (**53**), 25% Xantphos(Au₂C₆F₅)₂ (**49**) und 4% Xantphos(AuOTs)₂ (**55**). Der dinukleare Komplex kann also mit einem Äquivalent *p*TSA (**50**) in guter Näherung als monokationisch betrachtet werden, zumal der Komplex **49** keine katalytische Aktivität aufweist. Die verbreiterten Signale bei 303 K (Abbildung 4 b), sowie das unterschiedliche Integrationsverhältnis bei unterschiedlichen Temperaturen (vergleiche Abbildung 4 b und c) lässt eine Ligandenaustauschreaktion vermuten (siehe unten).

Anschließend wurde der chirale Komplex (*R*)-**45** auf monokationische Aktivierung mit einem Äquivalent *p*TSA (**50**) getestet (Abbildung 5).

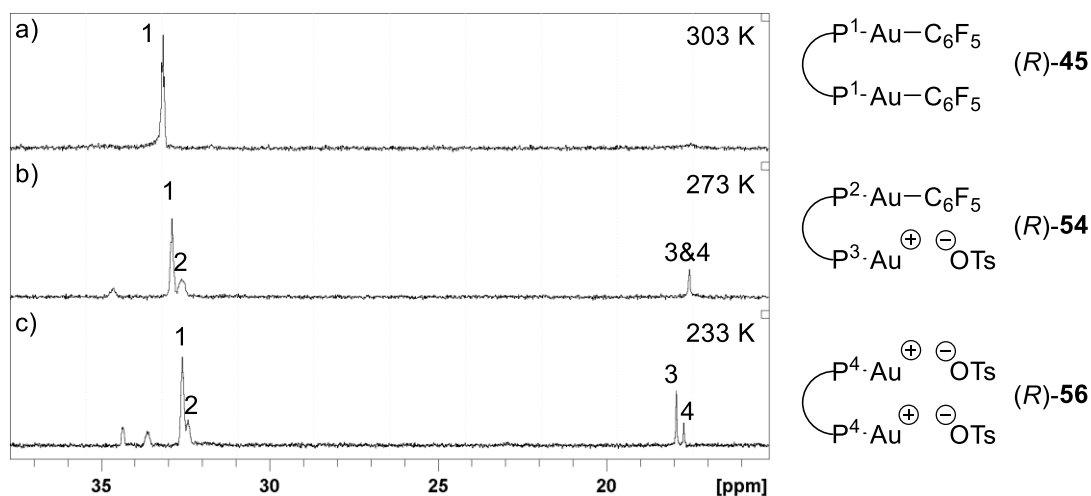
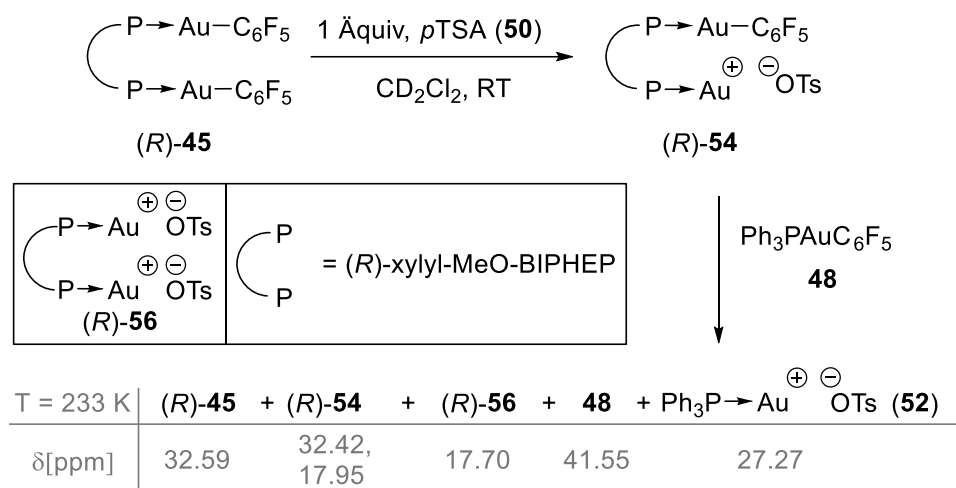


Abbildung 5: ^{31}P -NMR Spektren der stöchiometrischen Reaktion von (*R*)-xylyl-MeO-BIPHEP(AuC_6F_5)₂ ((*R*)-**45**) mit *p*TSA (**50**) bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei 303 K wird nur das Signal des nicht aktivierten Komplexes (*R*)-**45** im ^{31}P -NMR Spektrum beobachtet ($\delta = 33.16$). Die Messung bei 273 K enthüllt ein Koaleszenzsignal der Phosphoratome P^4 des dikationischen Komplexes (*R*)-**56** und P^3 des monokationischen Komplexes (*R*)-**54**. Bei weiterer Temperaturabsenkung auf 233 K können alle vier Signale ($\delta = 32.58$ (2P, P^1), 32.41 (1P, P^2), 17.92 (1P, P^3), 17.70 (2P, P^4)) der Komplexe (*R*)-**45**, (*R*)-**54** und (*R*)-**56** im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden. Das Integrationsverhältnis von mono- zu dikationischem Komplex wurde zu 4.8 : 1 bestimmt.

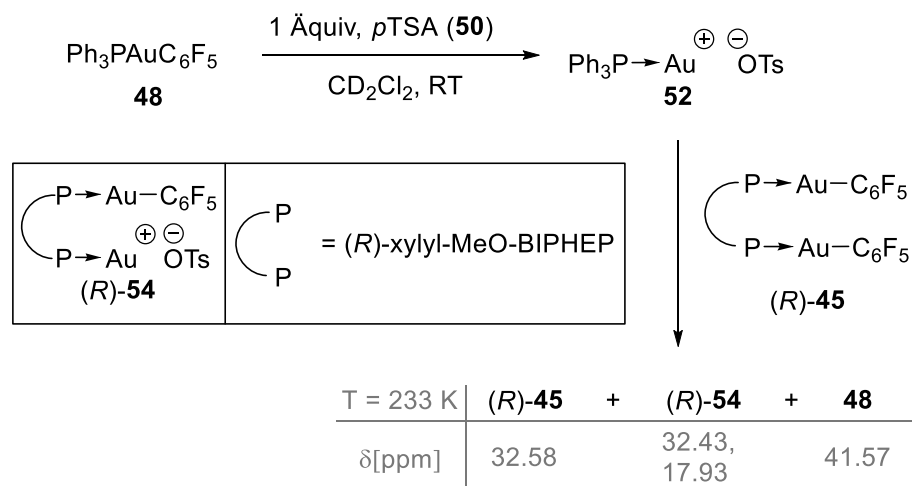
Die Signalverbreiterungen im ^{31}P -NMR-Spektrum für die monokationischen Komplexe (*R*)-**54** (Abbildung 5) und **53** (Abbildung 4) bei 303 K lässt einen intermolekularen Ligandenaustausch vermuten. Dies wurde in zwei Experimenten überprüft:

- (*R*)-xylyl-MeO-BIPHEP(AuC_6F_5)₂ ((*R*)-**45**) wurde mit einem Äquivalent *p*TSA (**50**) umgesetzt und die Bildung des monokationischen Komplexes (*R*)-**54** NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Versetzen mit einem Äquivalent $\text{Ph}_3\text{PAuC}_6\text{F}_5$ (**48**) führt u.a. zur Bildung von $\text{Ph}_3\text{PAu}^+ \text{OTs}^-$ (**52**, ^{31}P -NMR (233 K) $\delta = 27.27$ (s), Schema 20).



Schema 20: Kontrollexperiment zur Ligandenaustauschreaktion. Auflistung der entsprechenden beobachteten chemischen Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum bei 233 K.

- Ph₃PAuC₆F₅ (**48**) wurde mit einem Äquivalent *p*TSA (**50**) umgesetzt und die Bildung des kationischen Komplexes **52** NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Versetzen mit einem Äquivalent (R)-xylyl-MeO-BIPHEP(AuC₆F₅)₂ ((R)-**45**) führt zur Bildung von (R)-xylyl-MeO-BIPHEP(AuC₆F₅)(Au⁺OTs⁻) ((R)-**54**, ³¹P-NMR (233 K) δ = 32.43 (s, 1P, PAuC₆F₅), 17.93 (s, 1P, PAu⁺OTs⁻) ppm), und vollständiger Rückbildung von Ph₃PAu⁺OTs⁻ (**52**) zu Ph₃PAuC₆F₅ (**48**, ³¹P-NMR (233 K) δ = 41.57 ppm).



Schema 21: Kontrollexperiment zur Ligandenaustauschreaktion. Auflistung der entsprechenden beobachteten chemischen Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum bei 233 K.

Diese Beobachtungen stimmen mit dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse bei unterschiedlichen Temperaturen überein (vergleiche Abbildung 4 b) und c) sowie Abbildung 5). Die Änderung des Integrationsverhältnisses vom achiralen dikationischen Komplex **55** und monokationischem Komplex **53** kann nur durch den intermolekularen Austausch der C₆F₅-Liganden erfolgen. Der so nachgewiesene

intermolekulare Ligandenaustausch könnte Auswirkungen auf die Enantioselektivität in der Modellreaktion haben (siehe Kapitel 4.1.5).

Die Aktivierung des dinuklearen Komplexes zur überwiegend monokationischen Spezies konnte realisiert werden. Es wurde eine Ligandenaustauschreaktion beobachtet. Im folgenden Kapitel wird die Enantioselektivität des monokationischen Komplexes **54** dem dikationischen Komplex **56** in der Modellreaktion von SANZ *et al.*^[54a] gegenübergestellt.

4.1.5 Auswirkung der Pentafluorophenylsubstituenten auf die Enantioselektivität der katalytischen En-In Zyklisierung

Nach erfolgreicher Synthese und Bestätigung des Aktivierungsschritts wurden die monokationischen, dinuklearen Gold(I)-Komplexe (*S*)-**54** und (*R*)-**54** nun in der Modellreaktion eingesetzt. Die einzige Variation zum aktivierten Goldkomplex des Modellsystems nach SANZ *et al.*^[54a] (siehe Kapitel 4.1.2) besteht in dem Pentafluorophenylrest in direkter Nähe des katalytisch aktiven Zentrums (Abbildung 6 links). Wird eine Veränderung der Enantioselektivität beobachtet, kann diese direkt als Effekt dieses Rests gedeutet werden. Analog sollte der dikationische Komplex (*S*)-**56** die Enantioselektivität der Modellreaktion reproduzieren.

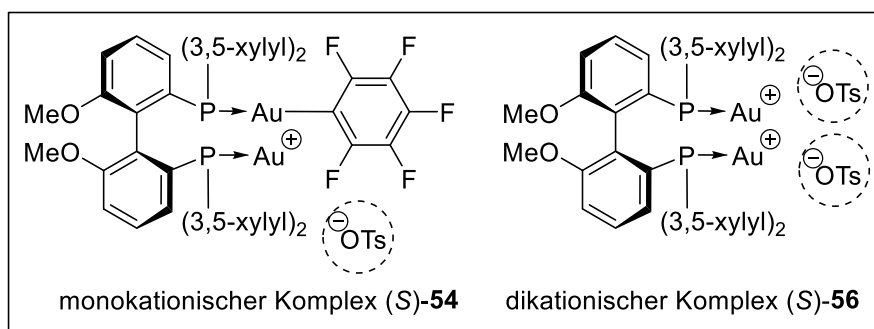


Abbildung 6: Vergleich der eingesetzten mono- und dikationischen Komplexe **54** und **56** (hier nur Abbildung des (*S*)-Enantiomers).

Die mono- und dikationisch-, *in situ* aktivierten Komplexe **54** und **56** wurden in der Enin-Reaktion nach SANZ eingesetzt. Der jeweilige Enantiomerenüberschuss des Produkts wurde mittels HPLC-Analyse bestimmt (Tabelle 2). Bei Raumtemperatur geben SANZ *et al.* eine Enantioselektivität ihres Systems für das 1*H*-Inden **44** von 60% *ee* an.^[54a] Mit dem Brønstedsäure-aktivierten dikationischen Komplex (*S*)-**56** wird die

nahezu identische Enantioselektivität erreicht (63% *ee*, Eintrag 1). Mit dem dikationischen Komplex (*R*)-**56** wird das entsprechend andere Produkt-Enantiomer mit 60% *ee* erhalten (Eintrag 2). Diese Ergebnisse bestätigen die Systematik der Aktivierung der Gold(I)-C₆F₅-Komplexe (*S*)-**45** und (*R*)-**45**.

Tabelle 2: Enantioselektivitäten der mono- und dikationischen Gold(I) Komplexe in der Modellreaktion.

Eintrag	x [mol%]	y [mol%]	L*	Produkt	% <i>ee</i>
1	2.5	5.5	(<i>S</i>)- 42	(<i>S</i>)- 44	63
2	2.5	5.5	(<i>R</i>)- 42	(<i>R</i>)- 44	60
3	5.0	0	(<i>S</i>)- 42	(<i>S</i>)- 44	– ^a
4	0	100	–		– ^a
5	5.0	5.0	(<i>S</i>)- 42	(<i>S</i>)- 44	61
6	5.0	5.0	(<i>S</i>)- 42	(<i>S</i>)- 44	61 ^b
7	5.0	5.0	(<i>R</i>)- 42	(<i>R</i>)- 44	59
8	5.0	5.0	(<i>R</i>)- 42	(<i>R</i>)- 44	– ^c

Reaktionsbedingungen: Vor Substratzugabe wurde die Aktivierung der Goldkomplexe wurde per ¹H- und ³¹P-NMR überprüft. Der Enantiomerenüberschuss wurde *via* HPLC bestimmt. ^a Es wurde keine Produktbildung im ¹H-NMR Spektrum beobachtet. ^b Zuerst wurde das Substrat **43** mit dem Komplex (*S*)-**45** versetzt, um Produktbildung auszuschließen (Eintrag 3), anschließend wurde *pTSA* zugegeben. ^c Die Reaktion wurde bei –40 °C durchgeführt, nach 4 d wurde *via* ¹H-NMR Spektroskopie ein Umsatz von 9% ermittelt. Es wurde keine HPLC Analyse durchgeführt.

Kontrollexperimente mit dem nicht aktivierten Gold(I)-C₆F₅ Komplex (*S*)-**45** ohne *pTSA* (**50**), sowie Umsatz mit stöchiometrischer Menge *pTSA* (**50**) in Abwesenheit eines Gold(I)-Komplexes führten jeweils nicht zur Produktbildung (Tabelle 2 Einträge 3 und 4). Der monokationische Komplex (*S*)-**54** liefert mit 61% *ee* die nahezu identische Enantioselektivität wie der Literaturwert von SANZ^[54A] (Tabelle 2 Einträge 5 und 6). Auch das (*R*)-Enantiomer des monokationischen Komplexes (*R*)-**54** weist für das entsprechend andere Produkt-Enantiomer mit 59% *ee* die nahezu identische

Enantioselektivität auf (Tabelle 2 Eintrag 7). Abschließend wurde versucht die Enantioselektivität des monokationischen Komplexes (*R*)-**54** bei 233 K zu bestimmen. Nach vier Tagen Reaktionszeit konnte nur ein geringer Umsatz von 9% mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Es wurde keine HPLC-Analyse durchgeführt (Tabelle 2 Eintrag 8).

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass der C₆F₅-Rest am katalytisch inaktiven Goldatom die Umgebung des aktivierten Gold(I)-Kations nicht wie erwartet beeinflusst. Einen Erklärungsansatz hierfür könnte die beobachtete Ligandenaustauschreaktion liefern (vergleiche Kapitel 4.1.4). Falls die Geschwindigkeit des Ligandenaustauschs bei Raumtemperatur eine ähnliche Größenordnung wie die Zyklisierung besitzt, könnte der Effekt der Gruppe ausgelöscht werden. Da eine vollständige Unterdrückung der Bildung des dikationischen Komplexes **56** nicht gewährleistet werden konnte, ist ebenfalls denkbar, dass der monokationische Komplex **54** aufgrund zu großer sterischer Hinderung keine katalytische Aktivität aufweist. In diesem Fall würde nur der dikationische Komplex **56** zur Produktbildung führen und damit die Selektivität des Modellsystems reproduzieren.

4.1.6 Fazit

Dieser Abschnitt der Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob ein großer Ligand R, an einem zweiten Goldatom in unmittelbarer Nähe zum aktivierten Gold(I)-Zentrum die Enantioselektivität einer durch einen chiralen Bisphosphan-bisgold(I)-Komplex katalysierten Reaktion beeinflussen kann. Um dies beantworten zu können wurde die Synthese und die monokationische Aktivierung der chiralen xylyl-MeO-BIPHEP(AuC₅F₅)₂ Komplexe (*S*)-**45** und (*R*)-**45** erfolgreich realisiert:

- Die bislang nicht beschriebenen Komplexe (*S*)-**45** und (*R*)-**45** konnten in guten Ausbeuten von 82% bzw. 88% erhalten werden.
- Durch Voruntersuchungen an achiralen Komplexen konnte eine vorwiegend monokationische Aktivierungsform dieser chiralen Komplexe (*S*)-**54** und (*R*)-**54** erzeugt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.
- Diese monokationischen dinuklearen Komplexe weisen die gleiche Enantioselektivität wie ihr dikationischen Analoga **56** in der Modellreaktion auf.

- Es konnte ein intermolekularer Ligandenaustausch durch Reaktion des dinuklearen monokationischen Komplexes (*R*)-**54** mit $\text{Ph}_3\text{AuC}_6\text{F}_5$ (**48**) beobachtet werden, der eine Erklärung für die nicht beeinflusste Enantioselektivität liefert.

4.2 Die Boran-katalysierte Zyklusisomerisierung durch Hydridabstraktion

4.2.1 Vorwort

In diesem Kapitel wird eine neuartige Reaktivität vorgestellt: Die $B(C_6F_5)_3$ (**1**) katalysierte Zyklusisomerisierung durch Hydridabstraktion von Aminoalkenen. Die initiale Hydridabstraktion von *N,N*-dialkylierten Anilinderivaten durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) stellt den Schlüsselschritt der Reaktion dar. Durch diese wird ein zyklisches Iminiumion erzeugt. Der Ringschluss gelingt durch intramolekularen nukleophilen Angriff eines Alkenylsubstituenten. Bevor die Ergebnisse dieses Projekts vorgestellt werden, soll in den folgenden Kapiteln die Bildung von Iminiumionen und die Fähigkeit der Hydridabstraktion des Borans **1** rekapituliert werden.

4.2.2 Erzeugung von Iminiumionen als reaktive Elektrophile

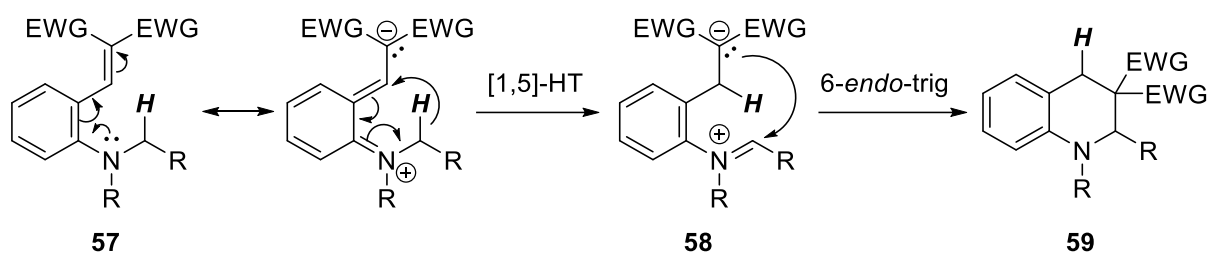
Iminiumionen dienen in der organischen Synthese als reaktive Elektrophile. Azyklische Iminiumionen kann man leicht aus der intermolekularen Kondensationsreaktion von sekundären Aminen mit Carbonylverbindungen erhalten. Die Erzeugung zyklischer Iminiumionen ist dagegen aufwändiger. Dennoch sind diese von großem synthetischen Interesse, da sie einen einfachen Zugang zu polyzyklischen Molekülen liefern. Man kann zwischen vier Methoden zur Erzeugung solcher zyklischer Iminiumionen unterscheiden:

- *Intramolekulare* Kondensation von sekundären Aminen mit Carbonylen
- Eliminierung einer Abgangsgruppe in α -Position zyklischer tertiärer Amine
- Oxidation der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung zyklischer tertiärer Amine
- Hydridabstraktion in α -Position des Stickstoffatoms in zyklischen tertiären Aminen

Die Anforderungen zur Realisierung dieser Methoden sind sehr unterschiedlich. Die intramolekulare Kondensation erfordert die Synthese bifunktionalisierter Vorläuferverbindungen. Für die Erzeugung über Eliminierung ist ein aufwändiger Aufbau zyklischer Amine mit einer Abgangsgruppe in α -Position zum Stickstoffatom nötig. Oxidationsreaktionen verlaufen oft unselektiv und benötigen einen stöchiometrischen Einsatz eines Oxidationsmittels. Dagegen liefert eine Hydridabstraktion aus leicht zugänglichen tertiären Aminen zyklische Iminiumionen. Der einzige Anspruch an das

Substrat ist mindestens ein Wasserstoffatom in α -Position zum Stickstoffatom. Zudem ist eine katalytische Aktivierung ohne Oxidationsmittel möglich, um das Iminiumion *in situ* für eine Folgereaktion bereitzustellen.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung α -zyklischer Iminiumionen und anschließender Ringschlussreaktion liefert der „*tert*-Amino Effekt“.^[63] Dieser beschreibt die intramolekulare Reaktion tertiärer Amine (insbesondere *N,N*-dialkylierter Anilinderivate) mit einem Hydridakzeptor. Mit Hilfe dieser Reaktion können unter anderem 6-gliedrige Ringe aufgebaut werden (Schema 22).



Schema 22: Der „*tert*-Amino-Effekt“ wird nur bei Substraten mit Hydridakzeptorsubstituenten beobachtet. EWG = elektronenziehende Gruppe (CN, CO₂R).^[64]

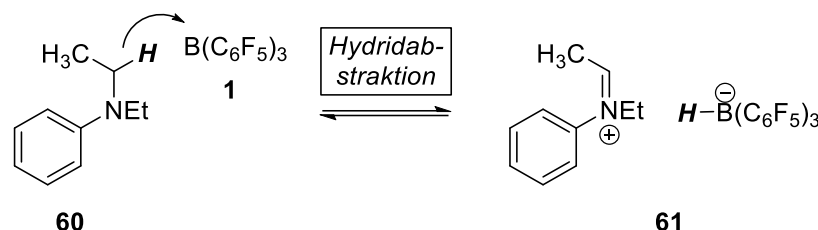
Der Schlüsselschritt dieses Effekts liegt in der Hydridübertragung von der α -Position des Stickstoffatoms eines Anilinderivates **57** an einen Hydridakzeptor in *ortho*-Position. Dieser muss elektronenziehende Gruppen tragen, um den [1,5]-Hydridtransfer unter Bildung des Iminiumions **58** zu realisieren. Der Ringschluss zum Tetrahydrochinolin **59** erfolgt über eine 6-*endo*-trig Zyklisierung.^[64] Die notwendige Bedingung elektronenziehender Substituenten an der Alkenylfunktion limitiert das Produktspektrum.

Wünschenswert wäre eine Methode, welche durch Hydridabstraktion eine Ringschlussreaktion ermöglicht. Dabei könnte auf einen intramolekularen Hydridakzeptor verzichtet werden. Die hier vorgestellte Zyklisomerisierung durch initiale Lewisäure-katalysierte Hydridabstraktion stellt eine solche Methode dar.

4.2.3 Die Hydridabstraktion von Aminen durch B(C₆F₅)₃

Die Lewisäure B(C₆F₅)₃ (**1**) besitzt als Teil eines frustrierten Lewis-Paares (FLP, siehe Kapitel 2.2.4) mit einer passenden Lewisbase die Fähigkeit Wasserstoff heterolytisch zu spalten. Insbesondere durch diese Reaktivität erhielten FLP weltweit eine große Aufmerksamkeit. Die starke Lewisäure ist für die FLP-Chemie von großer Bedeutung, da sie ein stabiles Hydridoboratanion bildet und dennoch nukleophil genug ist, um das

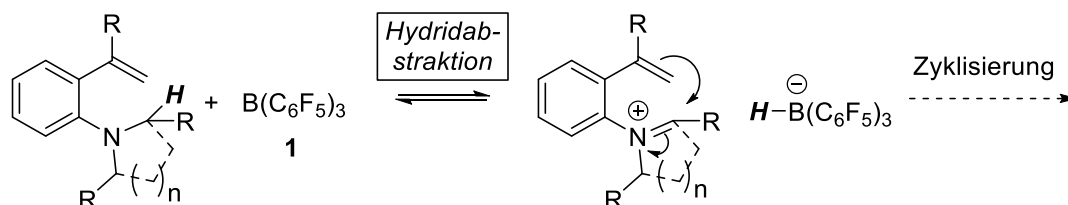
Hydrid wieder abzugeben. Im Falle des Einsatzes von Aminen mit α -C(sp³)-H Bindung als Lewisbase wurde in Abwesenheit von Wasserstoff die Hydridabstraktion zum Iminiumion als Nebenreaktion beobachtet.^[65] Außerdem konnte die Reaktion von B(C₆F₅)₃ (**1**) mit der Lewisbase Diethylanilin (**60**) aufgeklärt und die Hydridabstraktion zum Iminium-Hydridoborat **61** gezeigt werden (Schema 23).^[66]



Schema 23: Hydridabstraktion von Diethylanilin (**60**) durch B(C₆F₅)₃ (**1**).^[66]

Die Bildung dieses Iminiumions aus Aminen durch Borane beruht auf der hohen Hydridionenaffinität der Lewissäure B(C₆F₅)₃ (**1**)^[11, 67] und der Erzeugung eines stabilisierten Iminiumions. Diese elegante Methode zur Erzeugung von Iminiumionen wurde bislang noch nicht zur C-C-Bindungsknüpfung ausgenutzt.

Für polyzyklische Produkte sollte das Substrat eine nukleophile Funktion, beispielsweise ein Olefin, in räumlicher Nähe zum erzeugten elektrophilen α -C-Atom aufweisen (Schema 24).

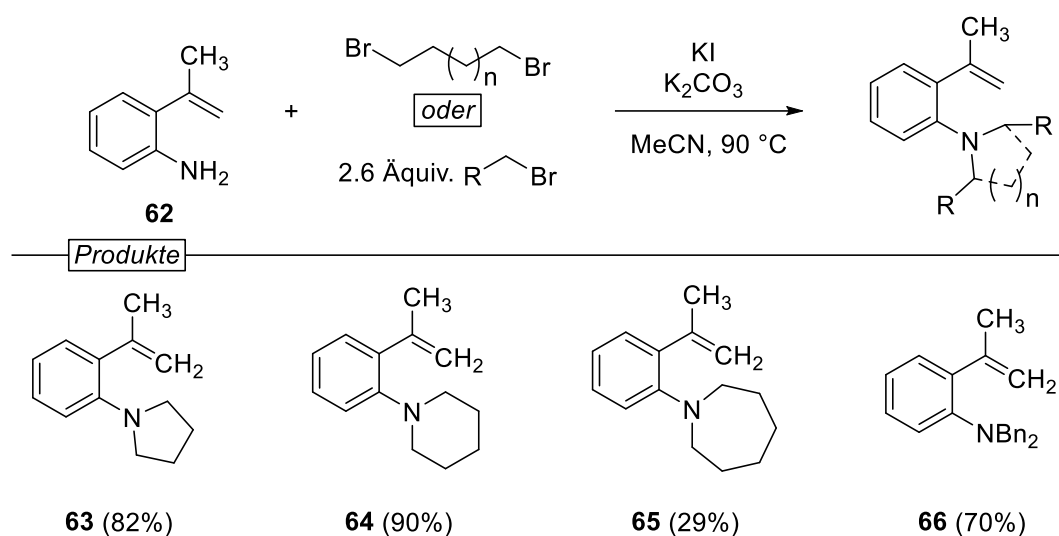


Schema 24: Allgemeines Schema zur Zyklisierung nach initialer Hydridabstraktion durch B(C₆F₅)₃ (**1**).

Um andere Effekte auszuschließen und diese Methode auf ihre allgemeine Gültigkeit zu überprüfen, sollte eine unpolare Alkenylfunktion bereits als Nukleophil ausreichen.

4.2.4 Substratsynthese

Wie oben dargestellt, werden dialkylierte Anilinderivate mit einem Olefinsubstituenten untersucht. Untersuchungen verschiedener Funktionalisierungsmethoden haben ergeben, dass die geforderten Aminoalkene durch zweifache S_N -Reaktion von 2-Isopropenylanilin (**62**) mit einem azyklischen (Di-)Halogenalkan dargestellt werden können (Schema 25).^[68] Die Aminoalkene **63** – **66** wurden in moderater bis guter Ausbeute erhalten. Versuche zur Synthese von Aminoalkenen durch HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung^[69] ergaben nur sehr schlechte Ausbeuten (siehe Experimentalteil, Kapitel 6.2.2.7).

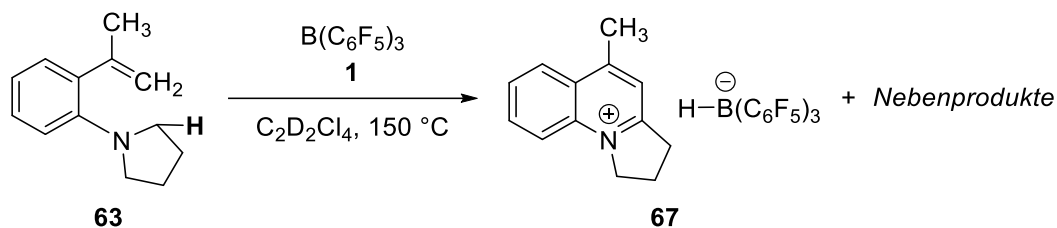


Schema 25: Synthese verschiedener Aminoalkene **63** - **66** als Substrate für die Zyklisomerisierung durch Hydridabstraktion.

4.2.5 Bildung von Chinolinium-Salzen aus α -unsubstituierten Aminoalkenen

4.2.5.1 Reaktion mit stöchiometrischer Menge der Lewissäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**)

2-(Isopropenyl)-pyrrolidinobenzol (**63**) wurde mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) in Lösung gebracht und für 40 Minuten auf 150 °C erhitzt (Schema 26). Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte ein vollständiger Umsatz des Startmaterials festgestellt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches wurden mehrere Spezies beobachtet. Interessanter Weise findet anstelle einer redoxneutralen Zyklisomerisierung eine oxidative Zyklisierungsreaktion statt.



Schema 26: Reaktion von Aminoalken **63** mit stöchiometrischer Menge $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**).

Das Chinolinium-Hydridoborat **67** konnte anhand des stark tieffeldverschobenen Singuletts bei $\delta = 7.68$ ppm identifiziert werden. (Abbildung 7).

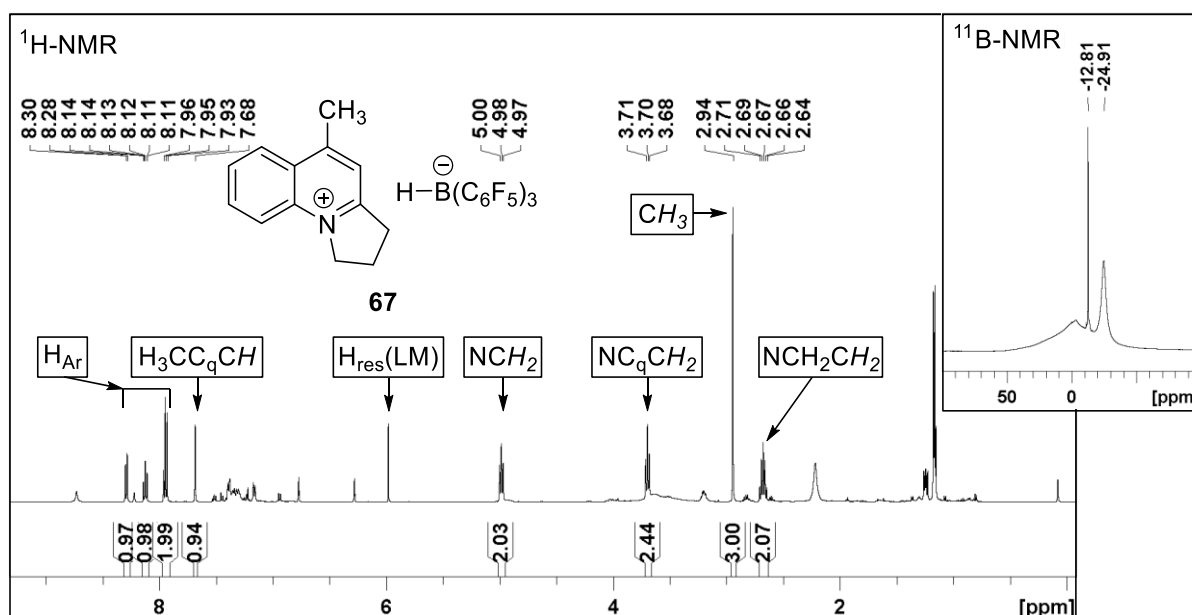
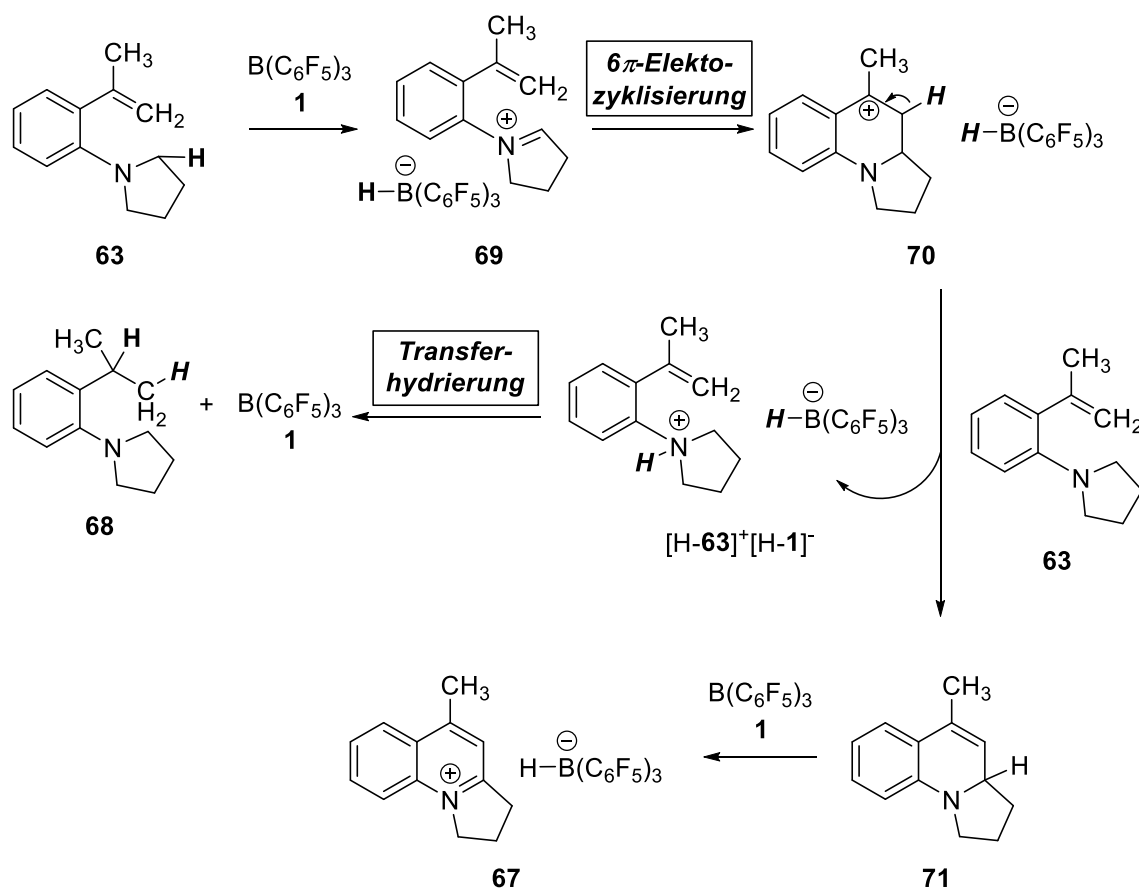


Abbildung 7: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum der stöchiometrischen Reaktion von Aminoalken **63** mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (0.8M) für 40 Minuten bei $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Das erhaltene Produktgemisch wurde aufgereinigt und mittels $^{11}\text{B-NMR}$ und 2D-NMR-Spektroskopie analysiert. Die Resonanz bei $^{11}\text{B-NMR}$ $\delta = -24.91$ ppm konnte dem Hydridoboratanion zugeordnet werden.^[66] Dass die häufig beobachtete $B-H$ Kopplung mit $J_{\text{BH}} \approx 100\text{ Hz}$ ^[31] in diesem Fall durch das verbreiterte Signal nicht beobachtet wurde, wird einem schnellen, dynamischen Austausch zugeschrieben. Durch $^1\text{H},^{15}\text{N-HMBC-NMR}$ Spektroskopie, sowie $^1\text{H},^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektroskopie konnte die erfolgte Zyklisierung belegt werden (siehe Experimentaltel Kapitel 6.2.2.2). In einem weiteren Experiment konnte durch ESI-Massenspektrometrie (ESI-MS) im positiven Modus die Masse des Kations des Chinoliniumions **67** bestätigt werden. ESI-MS im negativen Modus lieferte eine Masse für ein $[\text{Cl-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ Anion. Da dies nicht mit dem $^{11}\text{B-NMR}$

des oben aufgeführten Experiments übereinstimmt, könnte der Austausch von Hydrid und Chlorid durch omnipräsentes Natriumchlorid als Artefakt der ESI-MS-Messung erklärt werden. Ansonsten könnte als Chlorid-Quelle nur die Reaktion des Hydridoborats mit dem verwendeten Lösungsmittel Tetrachlorethan in Betracht gezogen werden. Die NMR-Spektren gaben keinen Aufschluss über eine Reaktion mit dem Lösungsmittel.

Die Zyklisierung konnte für die stöchiometrische Umsetzung von Aminoalken **63** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) nachgewiesen werden. Diese verläuft oxidativ unter Bildung des Chinoliniumions **67**. Ein mechanistischer Ansatz für diese Oxidation ist in Schema 27 abgebildet.



Schema 27: Vorgeschlagener Mechanismus zur stöchiometrischen Umsetzung von Aminoalken **63** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) zum Chinoliniumion **67** und dem hydrierten Edukt **68**.

Durch initiale Hydridabstraktion wird das Chinolinium-Hydridoborat **69** gebildet. Durch 6π -Elektrozyklisierungsreaktion wird das Hydrid vom Boration nicht auf das Carbokation des Salzes **70** übertragen, weshalb die Reaktion nicht redoxneutral zum Tetrahydrochinolinderivat verläuft. Stattdessen agiert ein weiteres Äquivalent des Aminoalkens **63** als Base und deprotoniert die kationische Spezies **70** unter Bildung des

1,2-Dihydrochinolinderivat **71**. Hierbei wird das Ammonium-Hydridoborat $[\text{H-63}]^+[\text{H-1}]^-$ gebildet, welches durch Transferhydrierung weiter zum reduzierten Substrat **68** unter Freisetzung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) reagiert. Nach erneuter Hydridabstraktion durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) von 1,2-Dihydrochinolin **71** wird das Chinolinium-Hydridoborat **67** erhalten.

Das für die Transferhydrierung verantwortliche Ionenpaar $[\text{63-H}]^+[\text{H-1}]^-$ kann als frustriertes Lewispaar angesehen werden, das ein Äquivalent heterolytisch gespaltenen Wasserstoff trägt.

Eine akzeptorfreie Dehydrierung unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff durch ein solches FLP, wäre eine neuartige, umweltorientierte und sehr wünschenswerte Methode der Oxidation von N-Heterozyklen (siehe Kapitel 4.3).

In dieser Reaktion wurde allerdings keine Bildung von molekularem Wasserstoff ($^1\text{H-NMR } \delta = 4.64 (\text{H}_2) \text{ ppm in } \text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) beobachtet.

Um experimentell die Reduktion von **63** zum Aminoalkan **68** zu belegen, wurde ebendieses 2-Isopropyl-pyrrolidinobenzol (**68**) als Referenz ausgehend von 2-Isopropylanilin synthetisiert. Die Resonanzen der Neutralverbindung **68** können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemischs aus der Reaktion des Aminoalkens **63** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) nicht gefunden werden. Sehr gute Übereinstimmung liefert allerdings das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion des Referenzsubstrates **68** mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (Abbildung 8).

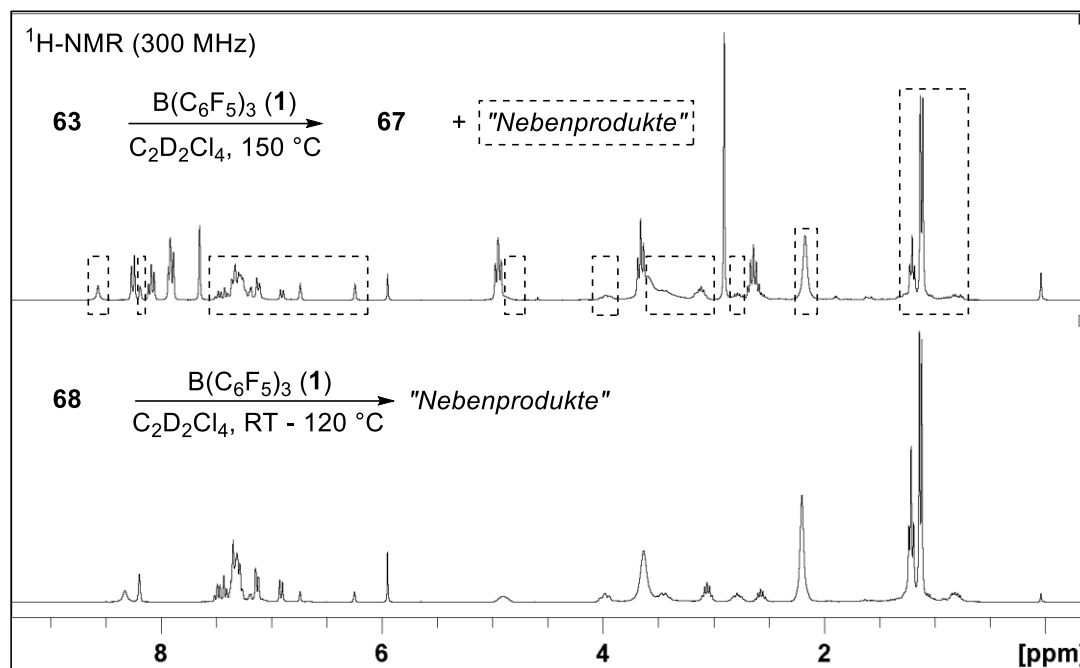


Abbildung 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Reaktionsgemischs von stöchiometrischer Menge $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) mit dem Aminoalken **63** (oben) und mit dem Referenzsubstrat **68** (unten).

Ohne diese „Nebenprodukte“ genauer zu charakterisieren, können alle Spezies neben dem Zyklisierungsprodukt **67** aus der Reaktion des Referenzsubstrates **68** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) identifiziert werden. Dies belegt die Bildung des reduzierten Edukts **68** in der Reaktion des Aminoalkens **63** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**). Die Reduktion findet höchstwahrscheinlich über eine Transferhydrierung durch das Ammonium-Hydridoborat $[\text{H-63}]^+[\text{H-1}]^-$ statt.

Zur Unterdrückung der Transferhydrierung wurde der Einfluss der beiden Additive Methallyltrimethylsilan (**72**) und 2,5-Tetramethylpiperidin (TMP, **73**) auf die Reaktion von Piperidinoalken **64** mit stöchiometrischer Menge $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) untersucht (Tabelle 3). Das Methallylsilan **72** eignet sich als Reagenz zur Transferhydrierung, weil es leicht durch FLP hydriert werden kann^[70] und keine Donorfunktionalitäten besitzt, welche die Reaktion beeinträchtigen könnten. TMP ist eine starke Base und könnte die Deprotonierung des Carbenium-Hydridoborat-Salz **70** durch das Substrat **63** verhindern (vergleiche Schema 27). Das dadurch gebildete Salz $[\text{H-73}]^+[\text{H-1}]^-$ ist nicht zur Transferhydrierung befähigt.

In dieser Versuchsreihe wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie das Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukt nach vollständigem Umsatz kontrolliert.

Tabelle 3: B(C₆F₅)₃-vermittelte Zyklisierung von Alkenylamin **64** in Anwesenheit der Additive **73** oder **72**.

CC(=C)c1ccc(N2CCCCC2)c1 (64)
 $\xrightarrow[\text{LM, 150 }^\circ\text{C, \u00f6. N.}]{\text{x \u00c4quiv. B(C}_6\text{F}_5)_3 \text{ (1)}}$
CC1=Cc2ccc(N2CCCCC2)c1 (74) + H-B(C₆F₅)₃[⊖] + Nebenprodukte

Eintrag	x	Additiv	y	LM	Umsatz	74 : NP
1	1	-	-	Tol-d ₈	quant.	1.3 : 1
2	1	-	-	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	1.2 : 1
3	2	73	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	1.2 : 1
4	1	73	5	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	1 : 1
5	1	72	1	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	2.3 : 1
6	1	72	4	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	4.5 : 1 ^a

Die Reaktionen wurden mit 50 μmol Aminoalken **64** in deuteriertem Lösungsmittel (0.08M) durchgeführt. ^a Die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz des Substrates verlängerte sich auf zwei Tage.

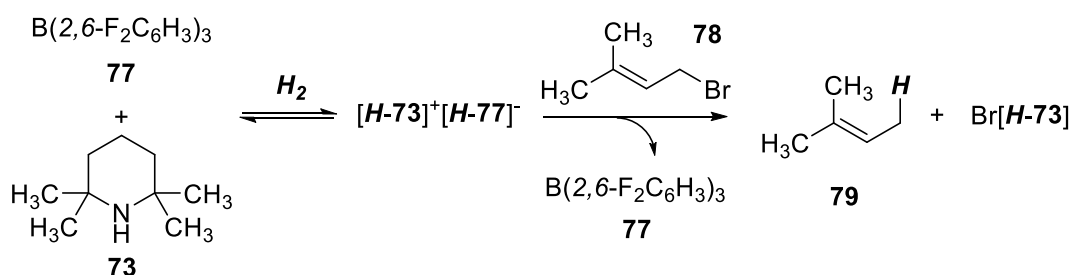
Ohne Verwendung von Additiven liefert die Reaktion des Alkenylamins **64** mit stöchiometrischen Mengen B(C₆F₅)₃ (**1**) ein annähernd äquimolares Verhältnis von **74** zu Nebenprodukten (Eintrag 1, 2). Eine Verbesserung der Produktverteilung durch den Zusatz der Base **73** ist nicht ersichtlich. Sowohl die Verwendung von zwei Äquivalenten B(C₆F₅)₃ **1** mit überschüssiger Zugabe der Base **73** (Eintrag 3), als auch der Einsatz von nur einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ (**1**) mit überstöchiometrischer Zugabe von **73** (Eintrag 4) führen nicht zu signifikant unterschiedlichen Ergebnissen. Der Einsatz von einem Äquivalent Silan **72** führt zu einer deutlichen Erhöhung der Selektivität (Eintrag 5), diese kann durch überstöchiometrische Zugabe des Silans **72** auf ein Produkt/Nebenprodukt Verhältnis von 4.5 : 1 gesteigert werden (Eintrag 6).

Die Zyklisierung konnte für die Aminoalkene **63** und **64** durch stöchiometrische Reaktion mit B(C₆F₅)₃ (**1**) realisiert werden. Durch überstöchiometrische Zugabe des Silans **72** konnte die konkurrierende Transferhydrierung weitgehend unterdrückt werden. Nun sollte versucht werden, ob eine katalytische Reaktionsführung ermöglicht werden kann.

Die Reaktion in Toluol- d_8 mit 10 mol% Katalysatorbeladung ohne Additiv führt zu einem Umsatz des Aminoalkens **64** zu 31% mit einem Produkt/Nebenprodukt-Verhältnis von 1:3 (Eintrag 1). Interessanter Weise wird in Tetrachlorethan- d_2 ein vollständiger Umsatz des Aminoalkens **63** beobachtet (Eintrag 2). Mit dem Zusatz des Silans **72** werden beide Aminoalkene **63** und **64** nicht vollständig umgesetzt (Eintrag 3, 4 Produkt/Nebenprodukt-Verhältnis 0.7:1 bzw. 1.1:1).

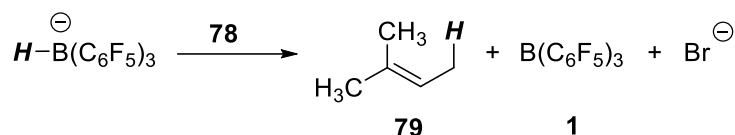
Um eine katalytische Reaktionsführung in Toluol sowie unter Verwendung der Additive zu ermöglichen, sollte nun ein Weg gefunden werden, um die Regeneration von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) durch Freisetzung aus seinen Hydridoborat-Salzen **67**, **74** – **76** zu ermöglichen.

Bei anderweitigen Experimenten in der Forschungsgruppe wurde beobachtet, dass die Reaktion des Ammonium-Hydridoborats $[H-73]^+[H-77]^-$, aus der heterolytischen Wasserstoffspaltung durch $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ (**77**) und TMP (**73**), mit Dimethylallylbromid (**78**) nicht zur Hydrierung der Doppelbindung führt. Stattdessen wird eine S_N -artige Reaktion des Hydridoborats mit dem Bromolefin beobachtet, bei welcher das Ammoniumbromid $Br[H-73]$ und das Olefin **79** als Produkte entstehen (Schema 29).



Schema 29: Nukleophile Substitution des 3,3-Dimethylallylbromid (**78**) durch $[H-B(2,6-F_2-C_6H_3)_3]^-$.

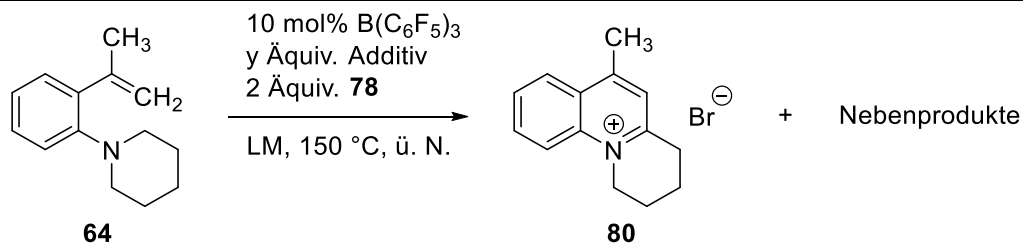
Durch Zusatz von Allylbromid **78** ist daher über eine analoge Reaktionsführung die Regeneration des Borans **1** denkbar (Schema 30).



Schema 30: Freisetzung von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) durch Reaktion von Hydridoborat mit Allylbromid **78**.

In einer Versuchsreihe wurde der Einfluss des Allylbromids **78** auf die katalytische Reaktion von Aminoalken **64** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) untersucht (Tabelle 5).

Tabelle 5: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Zyklisierung von Aminoalken **64** unter Einsatz von Additiven.



Eintrag	Additiv	y	LM	Umsatz in %	80:NP
1	-	-	$C_2D_2Cl_4$	quant.	2.2:1
2	-	-	Tol- d_8	quant.	6.4:1
3	72	5	$C_2D_2Cl_4$	quant.	1.8:1
4	73	1	$C_2D_2Cl_4$	93	2.2:1
5	73	1	Tol- d_8	quant.	6.2:1
6	73	2	$C_2D_2Cl_4$	91	1.9:1
7	73	5	$C_2D_2Cl_4$	86	1:2.2
8	73	2	Tol- d_8	72	0.9:1
9	73	5	Tol- d_8	74	0:1

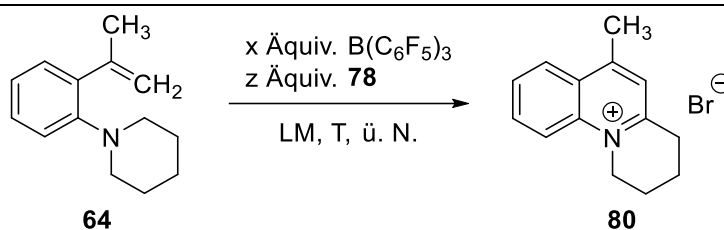
Die Reaktionen wurden mit 50 μ mol Aminoalken **64** in deuteriertem Lösungsmittel (0.08M) durchgeführt.

In der Tat konnte durch Zusatz von zwei Äquivalenten Allylbromid **78** eine vollständige Umsetzung des Produktes bei 10 mol% Katalysatorbeladung in beiden Lösemitteln erreicht werden (Tabelle 5 Eintrag 1, 2). Dabei ist die Selektivität in Toluol mit 6.4:1 gegenüber der in Tetrachlorethan deutlich gesteigert und übertrifft sogar die höchsten Selektivitäten aus der stöchiometrischen Reaktion mit Silan **72**.

Anschließend wurde getestet, ob durch Zusatz von **72** oder **73** die Selektivität noch weiter gesteigert werden kann. Das Silan **72**, welches in der stöchiometrischen Umsetzung die Bildung der Nebenprodukte deutlich reduzierte, führt durch überstöchiometrischen Einsatz in der katalytischen Reaktionsführung nicht zu einer Selektivitätssteigerung (Eintrag 3). Daraufhin wurde geprüft, ob die starke Base **73** das gleiche Verhalten, wie bei der stöchiometrischen Umsetzung aufweist. Durch Zusatz von einem Äquivalent der Base **73** (Eintrag 4, 5) wurde eine leicht verringerte

Selektivität im Vergleich zur katalytischen Umsetzung ohne TMP (Eintrag 1, 2) beobachtet. Allerdings wurde bei der Reaktion in Tetrachlorethan ein unvollständiger Substratumsatz bei Anwesenheit von **73** beobachtet. Bei überstöchiometrischer Zugabe der Base **73** führt die Zunahme der Äquivalente zu immer geringeren Umsätzen (Eintrag 6- 9). Mit fünffachem Überschuss der Base **73** in Toluol kann keine Bildung des Chinoliniumbromids **80** neben den Signalen der Nebenprodukte im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden (Eintrag 9). Ein Zusatz der Base hemmt also die katalytische Umsetzung.

Die beste Selektivität wurde in Toluol unter Zusatz des Allylbromids **78** beobachtet. Ein Zusatz von Silan **72** oder Base **73** führt zu keiner weiteren Erhöhung der Selektivität. Es wurden nun die Katalysatorbeladung, die Temperatur und die Menge des Allylbromids **78** für die Zyklisierung optimiert (Tabelle 6).

Tabelle 6: B(C₆F₅)₃-katalysierte Zyklisierung von Aminoalken **64** unter Einsatz des Allylbromids **78**.

Eintrag	x	z	LM	T [°C]	Ausbeute in % ^a
1	0.1	2	Tol-d ₈	150	87
2	0.1	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	64
3	0.1	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	120	23 ^b
4	0.1	2	Tol-d ₈	120	4 ^b
5	0.01	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	28 ^c
6	0.02	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	38 ^c
7	0.05	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	51 ^c
8	0.05	2	Tol-d ₈	150	61 ^b
9	0.2	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	74
10	0.2	2	Tol-d ₈	150	81
11	0.1	6	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	49
12	0.1	6	Tol-d ₈	150	33
14	0.1	2	Tol-d ₈	150	– ^{c, d}
15	0.1	2	Tol-d ₈	150	– ^{c, e}

Die Reaktionen wurden mit 50 µmol Aminoalken **64** in deuteriertem Lösungsmittel (0.08M) durchgeführt.

^a Die Ausbeute wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Als interner Standard wurde Hexamethylbenzol verwendet. ^b Das Substrat **64** wurde nicht vollständig umgesetzt. ^c Die Reaktionszeit betrug 2 Tage. ^d Anstelle des Bromids **78** wurde 1-Brompropan verwendet. Die Ausbeute wurde aufgrund des sehr geringen Umsatzes nicht bestimmt. ^e Anstelle des Bromids **78** wurde 1-Bromprop-2-en (stabilisiert mit 300 ppm Propylenoxid) verwendet. Die Ausbeute wurde aufgrund des sehr geringen Umsatzes nicht bestimmt.

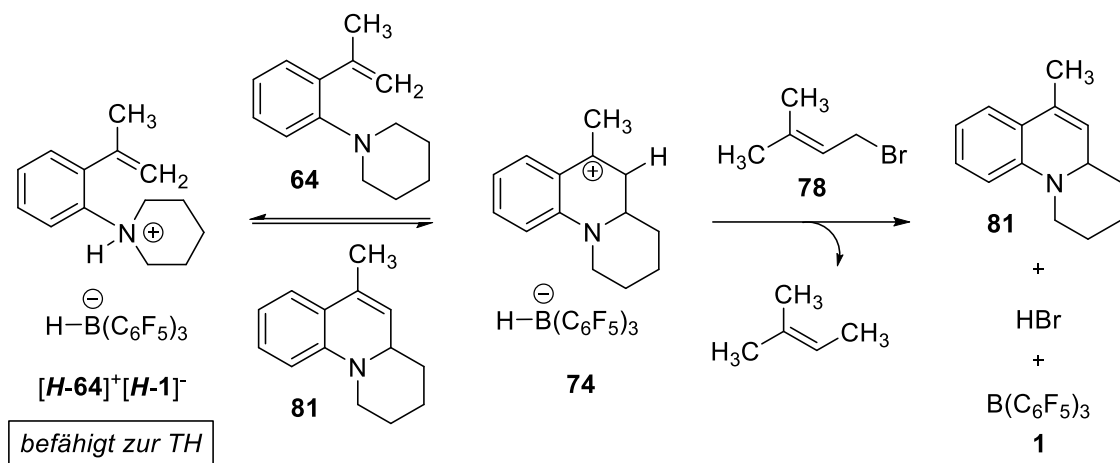
Die Reaktion mit 10 mol% Katalysatorbeladung, zwei Äquivalenten des Bromids **78** bei 150 °C liefert das Produkt **80** in einer guten Ausbeute von 64% in Tetrachlorethan bzw. 87% in Toluol (Tabelle 6 Eintrag 2 und 1). Eine Temperaturerniedrigung auf 120 °C führt zur nicht vollständigen Umsetzung des Substrates über Nacht (Eintrag 3, 4). Die Verringerung der Katalysatorbeladung liefert das Produkt in geringeren Ausbeuten in

beiden Lösemitteln (Eintrag 5 - 8). Beim Einsatz von 1 mol% und 2 mol% $B(C_6F_5)_3$ (**1**, Eintrag 5, 6) wurde eine Ausbeute von weniger als 50% als Folge eines kleinen Produkt-zu-Nebenprodukt-Verhältnisses beobachtet. Eine Verdoppelung der Katalysatorbeladung auf 20 mol% führt im chlorierten Lösungsmittel zu einer Ausbeutesteigerung von 10% (vergleiche Eintrag 9 und 2). In Toluol wurde dagegen eine um 6% verringerte Ausbeute beobachtet (vergleiche Eintrag 10 und 1). Die Nebenreaktion, kann also durch eine Erhöhung der Katalysatorbeladung in Toluol nicht weiter gehemmt werden. Eine Begründung konnte hierfür nicht gefunden werden. Die geringe Abweichung wird auf statistische Fehler zurückgeführt.

Anschließend wurde die Variation der Allylbromid-Äquivalente untersucht. Eine Erhöhung von zwei auf sechs Äquivalente des Allylbromids **78** führt in beiden Lösungsmitteln zu geringeren Ausbeuten (Eintrag 11, 12). Außerdem wurde getestet, ob das verwendete Methallylbromid **78** durch *n*-Propylbromid (Eintrag 14) oder Allylbromid (Eintrag 15) ausgetauscht werden kann. Auf Grund des sehr geringen Substratumsatzes wurde hierbei offensichtlich keine katalytische Reaktionsführung gewährleistet.

Die Tatsache, dass bereits allein der Zusatz des Allylbromids **78** die Transferhydrierung unterdrückt und so das Produkt/Nebenprodukt Verhältnis deutlich erhöht, lässt zwei Interpretationen zu:

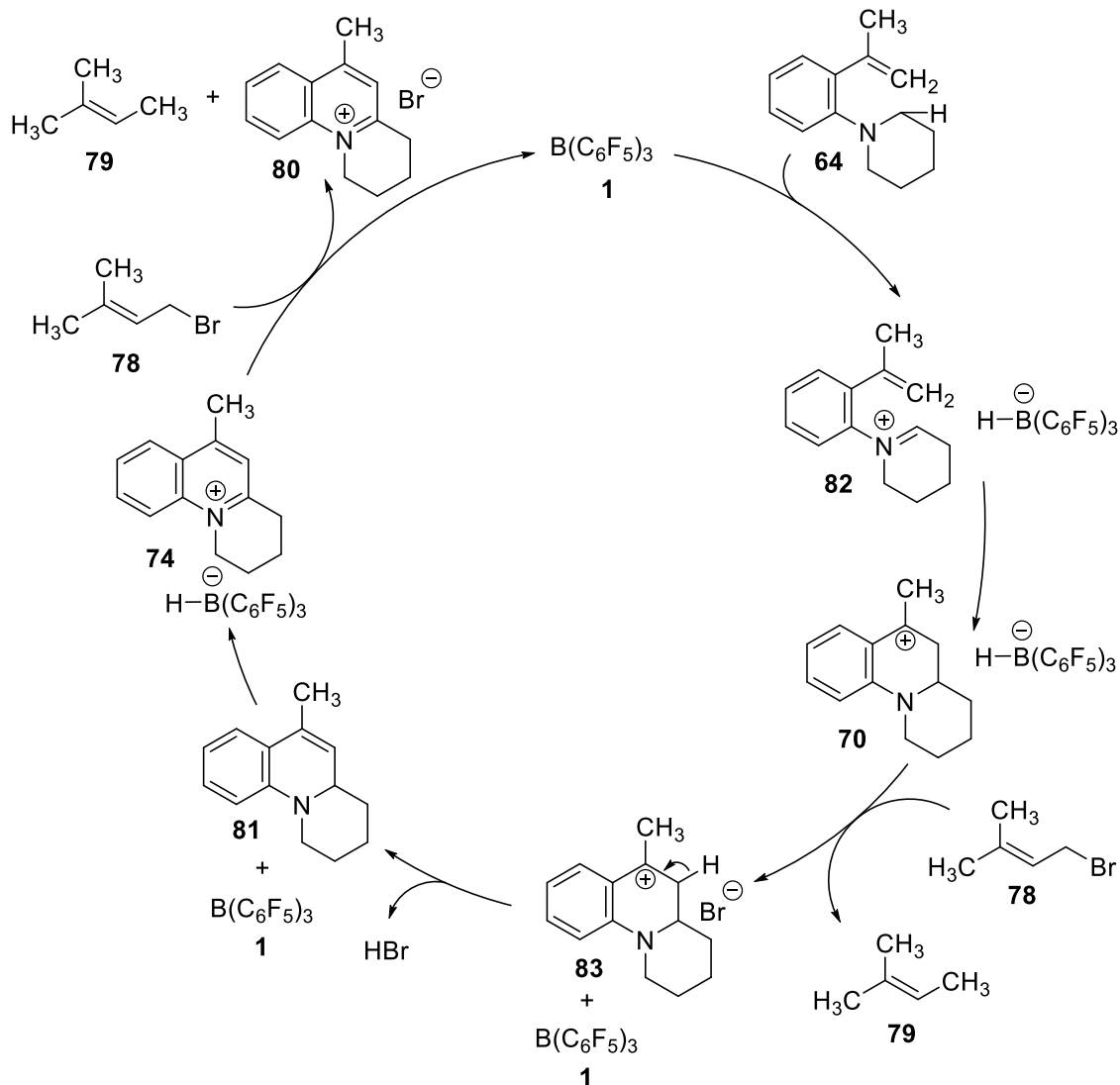
- Das Allylbromid **78** könnte aufgrund seiner ungesättigten Bindung als Reagenz ähnlich wie Methallylsilan **72** für die Transferhydrierung dienen. Die vollständige Reduktion des Allylbromids wurde allerdings nicht beobachtet.
- Die nukleophile Substitution des Bromids **78** durch das Hydridoboratanion aus **74** könnte um Größenordnungen schneller verlaufen als die Deprotonierung durch das Substrat **64**. Das hierbei gebildete Bromid-Salz könnte durch Freisetzung von HBr zum 1,2-Dihydrochinolin **81** deprotoniert werden (Schema 31 rechts). Dadurch würde das Ammonium-Hydridoborat $[H-64]^+[H-1]^-$ aus dem Gleichgewicht entfernt, so dass die Transferhydrierung unterdrückt wird (Schema 31 links).



Schema 31: Mechanistischer Vorschlag für die Unterdrückung der Transferhydrierung durch das Bromid **78** durch Erzeugung eines nicht reaktiven Ammoniumbromids

4.2.5.2.2 Reaktionsmechanismus

Mit dem Vorschlag des nachfolgenden Katalysezyklus soll die mechanistische Betrachtung der Reaktion beendet werden (Schema 32).



Schema 32: Vorgeschlagener Mechanismus der oxidativen Zyklusomerisierung von α -unsubstituierten Aminoalkenen **63** - **66**. Zur besseren Übersicht wurde der Zyklus nur für das Pyrrolidinderivat **63** abgebildet.

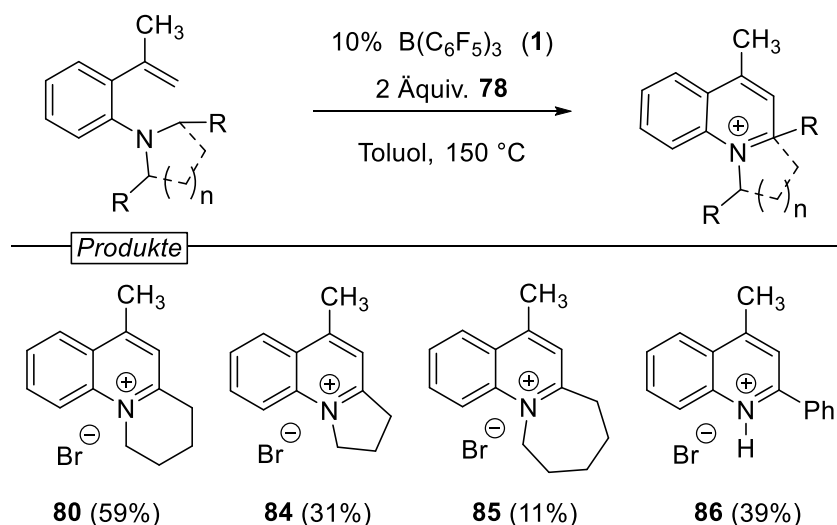
Im ersten Schritt wird in α -Position zum Stickstoffatom des Aminoalkens **63** ein Hydrid durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) abstrahiert unter Bildung des Iminium-Hydridoborats **82**. Elektrozyklische Reaktion führt zur Bildung des Carbenium-Hydridoborat-Salzes **70**. Durch nukleophile Substitution wird das Hydridoborat-Anion des Salzes **70** durch ein Bromidanion unter Freisetzung von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) getauscht. Durch Abspaltung von HBr wird das zyklische Carbeniumion **83** deprotoniert. Das gebildete 1,2-Dihydrochinolin

81 wird durch eine zweite Hydridabstraktion von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) zum Chinolinium-Hydridoborat **74** umgesetzt. Die nukleophile Substitution des zweiten Äquivalents Allylbromid **78** bildet das Chinoliniumbromid **80** unter Regeneration des Katalysators.

4.2.5.2.3 Reaktionen in größerem Maßstab

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden nun auf die Aminoalkene **63** - **66** übertragen und die isolierten Ausbeuten für Reaktionen im 0.1 mmol Maßstab bestimmt (Schema 33). Aus der katalysierten Reaktion wurden die Chinoliniumbromide **80**, **84**, **85** und **86** erhalten. Die erzielten isolierten Ausbeuten können die NMR-Ausbeuten nicht widerspiegeln. Da die Zyklisierungsprodukte **80**, **84** - **86** als Salz erhalten werden, ist eine säulenchromatographische Aufarbeitung nicht möglich. Die vollständige Zusammenführung der Salze nach Waschen oder Umkristallisieren erwies sich als problematisch.

Unter den gewählten Bedingungen wird aus dem azyklischen Dibenzylderivat **66** das debenzylierte Chinoliniumbromid **86** erhalten. Eine Debenzylierung von Arylaminen wird beispielsweise durch Palladium-katalysierte Hydrierung erreicht.^[71] Auch die katalytische Transferhydrierung von *N*-Benzylschutzgruppen wurde berichtet.^[72] Es könnte also angenommen werden, dass die Debenzylierung durch Transferhydrierung auftritt. Da die Abspaltung der Benzylgruppe allerdings nur unter Verwendung des Bromids **78** beobachtet wurde, wird angenommen, dass HBr für die Debenzylierung verantwortlich ist. Dies wurde nicht weiter untersucht und ist Gegenstand zukünftiger Forschung.



Schema 33: Isolierte Ausbeuten der Chinoliniumbromide **80**, **84** - **86**.

Für das polyzyklische Chinoliniumbromid **80** sowie für 4-Methyl-2-phenylchinolin Hydrobromid (**86**) konnte die Struktur zweifelsfrei durch Einkristall Röntgenstrukturanalyse belegt werden (Abbildung 9).

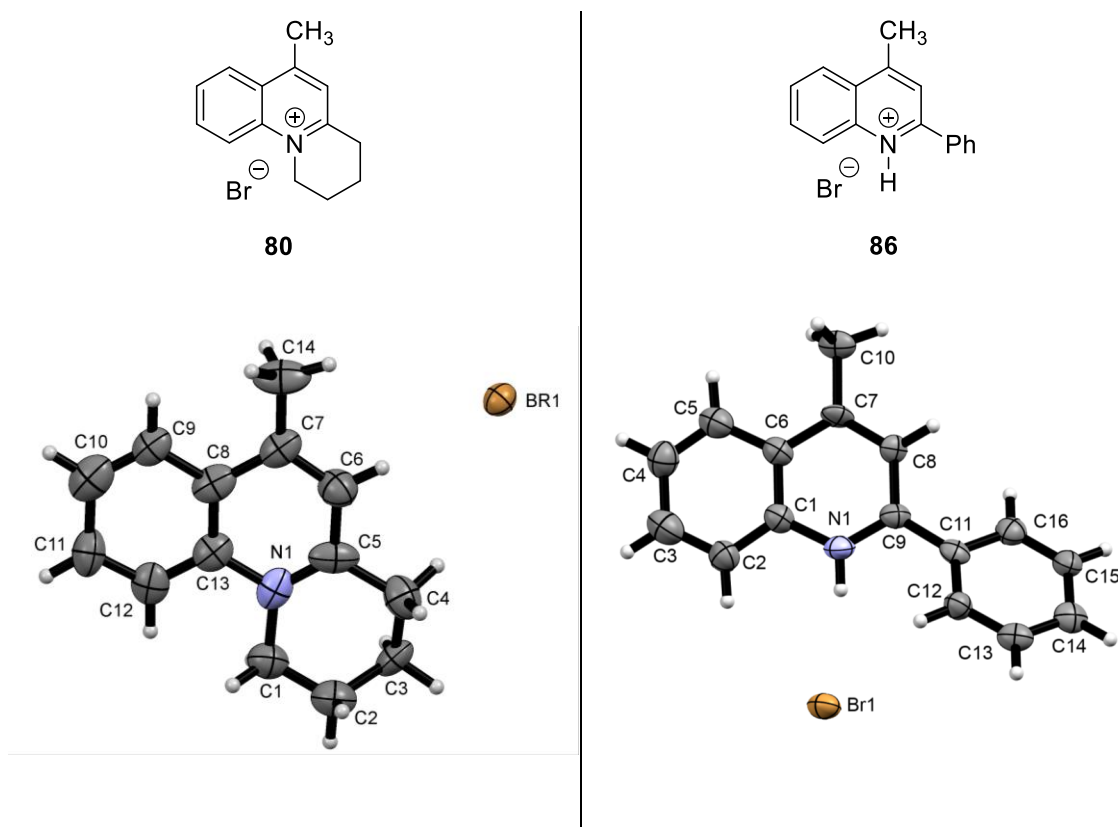


Abbildung 9: Erhaltene Kristallstrukturen für die Chinoliniumbromide **80** und **86**.

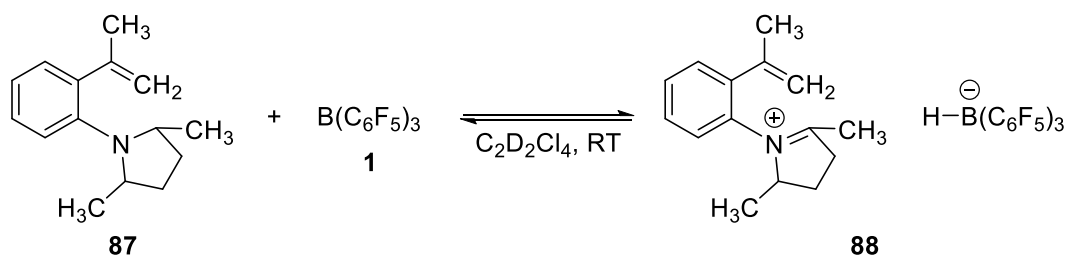
Es konnte erfolgreich die erste B(C₆F₅)₃ katalysierte C-C Bindungsbildung durch Aktivierung einer C(sp³)-H Bindung durch initiale Hydridabstraktion gezeigt werden. Diese Zyklisomerisierung führt bei den Aminoalkenen **63** - **66** durch Oxidation zur Bildung der Chinoliniumsalzen **80**, **84** - **86**. Diese Stoffklasse ist ein interessanter Synthesebaustein. Durch Additionsreaktionen mit metallorganischen Reagenzien oder durch 1,3-dipolare Cycloaddition können hochsubstituierte Alkaloidgerüste aufgebaut werden. Um mit dieser Methode auch Neutralverbindungen herstellen zu können, sollte ein Weg gefunden werden eine redoxneutrale Zyklisomerisierung durch initiale Hydridabstraktion zugänglich zu machen.

4.2.6 Bildung von Tetrahydrochinolinen aus 2,5-Dimethylpyrrolidinoalkenen

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, werden α -unsubstituierte Aminoalkene durch eine zweite Hydridabstraktion nach der oxidativen Zyklisierung zu ihren entsprechenden Chinoliniumsalzen **80**, **84** - **86** umgewandelt. Um anstatt dessen eine redoxneutrale Zyklisierung zu erhalten sollte die zweite Hydridabstraktion durch Substitution eines Wasserstoffatoms in α -Position zum Stickstoffatom durch eine Methylgruppe unterbunden werden. Hierfür wurde 2-isopropenyl-1-(2,5-dimethylpyrrolidino)benzol (**87**) nach der gleichen Methode wie die α -unsubstituierten Aminoalkene synthetisiert (siehe Experimentalteil, Kapitel 6.2.2.8). Es sollte überprüft werden, ob durch diese Substratmodifikation tatsächlich der Aufbau synthetisch schwer zugänglicher Tetrahydrochinolinderivate mit quartärem Stereozentrum möglich ist.

4.2.6.1 Nachweis der initialen Hydridabstraktion

Die initiale Hydridabstraktion sollte für das Aminoalken **87** untersucht werden. Aufgrund der Methylsubstituenten in α -Position zum Stickstoffatom wird die Bildung eines stabilen Iminiumions erwartet. Durch die damit verbundene Langlebigkeit könnte dieses charakterisiert werden. Eine Lösung von 2-Isopropenyl-(2,5-dimethylpyrrolidino)benzol (**87**) und einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ (**1**) wurde NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 34 und Experimentalteil Kapitel 6.2.2.9).



Schema 34: Untersuchung der Hydridabstraktion an 2,5-Dimethylpyrrolidinderivat **87**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs weist eine Resonanz bei $\delta = -25.3$ ppm auf (Abbildung 10). Diese wurde dem Hydridoborat-Anion $[HB(C_6F_5)_3]^-$ zugeordnet (vergleiche 4.2.5.1). Das zugehörige breite Signal im 1H -NMR-Spektrum wird bei $\delta = 3.55$ ppm beobachtet. Die ^{11}B -NMR Resonanz bei $\delta = -13.42$ ppm wurde einem Kohlenstoff-Bor-Addukt als Nebenprodukt zugewiesen (siehe 4.2.6.3, sowie Experimentalteil Kapitel 6.2.2.9).

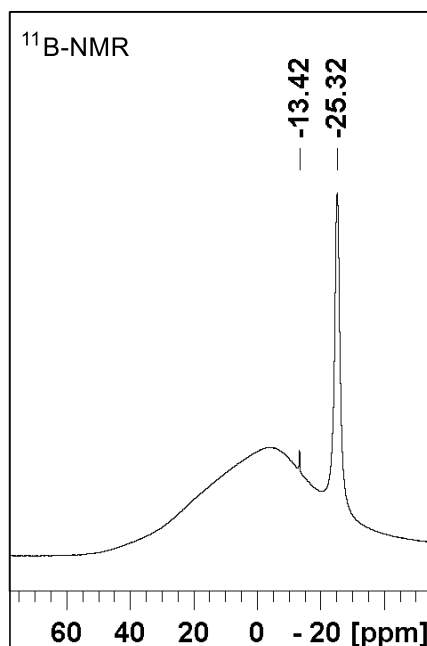


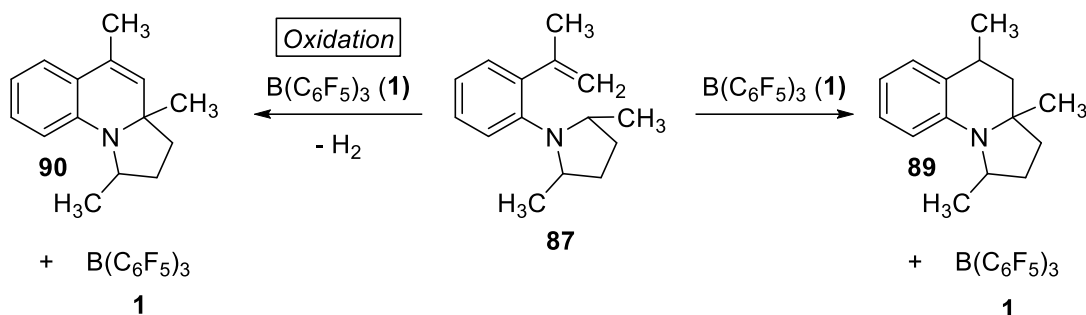
Abbildung 10: ^{11}B -NMR-Spektrum des Iminium-Hydridoborats **88**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist ein stark tieffeldverschobenes Signal eines quartären Kohlenstoffatoms auf ($\delta = 194.20$ ppm). Diese chemische Verschiebung kann aus dem Vergleich mit Literaturwerten^[73] dem $\alpha\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Atom des Iminiumions **88** zugeordnet werden. Aus dem ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum konnte dem Iminiumion **88** eine ^{15}N -Resonanz von $\delta = 229.5$ ppm ($\text{R}_2\text{N}^+=\text{C}$) zugeordnet werden. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom.^[66] Anhand ^1H , ^{13}C -HMQC- und ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektren konnte das Kohlenstoffgerüst des Iminium-Hydridoborats **88** vollständig aufgeklärt werden.

Da die Hydridabstraktion durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) am Aminoalken **87** belegt wurde, konnte nun der Zyklisierungsschritt untersucht werden.

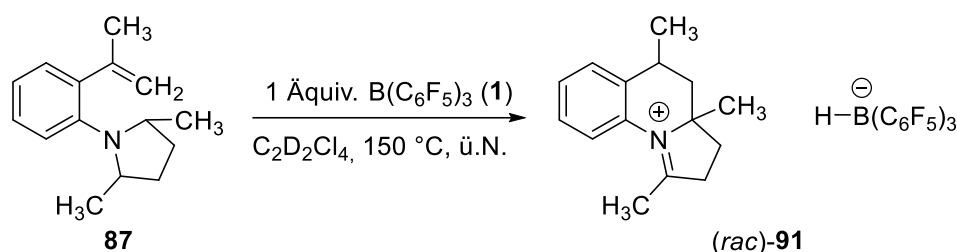
4.2.6.2 Stöchiometrische Reaktion von Aminoalken **87** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**)

Das Einführen eines α -Substituenten am Aminoalken **87** sollte in der Zyklisierungsreaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) die vollständige Oxidation zum Chinoliniumion verhindern (vergleiche Kapitel 4.2.5) und unter redoxneutralem Reaktionsverlauf das Tetrahydrochinolin **89** liefern. Im Fall einer Oxidation führt die Reaktion zum 1,2-Dihydrochinolin **90** (Schema 35).



Schema 35: Mögliche Reaktionswege für das α -substituierte Aminoalken **87** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) unter oxidativer (links) oder redoxneutraler (rechts) Zyklisierung.

Das Aminoalken **87** wurde mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) unter Erhitzen zur Reaktion gebracht und NMR-spektroskopisch analysiert (Schema 36).

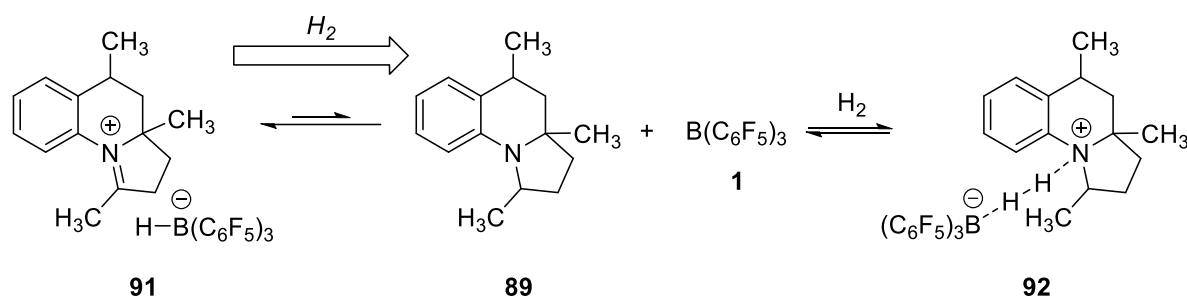


Schema 36: Die Reaktion des 2,5-Dimethylpyrrolidinderivats **87** liefert durch zweite Hydridabstraktion das zyklisierte Iminium-Hydridoborat **91**.

Im ^1H -NMR-Spektrum wurde der vollständige Umsatz des Aminoalkens **87** beobachtet. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie konnte die Bildung des Iminium-Hydridoborats **91** nachgewiesen werden. Durch $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie wird der Ringschluss durch die Kopplungssignale des quartären aliphatischen Kohlenstoffatoms mit allen CH_3 -Gruppen, sowie mit CH_2 -Gruppen aus beiden anellierten Ringen nachgewiesen (siehe Experimentalteil 6.2.2.9).

Es findet keine Oxidation zum Dihydrochinolin **90** statt und es wird ausschließlich die Bildung des N-Heterozyklus **91** beobachtet. Die drei CH_2 Gruppen der Verbindung **91** können durch ein dept135-NMR-Spektrum belegt werden. Offensichtlich ist die treibende Kraft der Oxidation bei der Reaktion α -unsubstituierter Aminoalkene **63** - **66** die Erweiterung des aromatischen Systems zum Chinoliniumderivat, die hier durch α -Substitution unterbunden wurde.

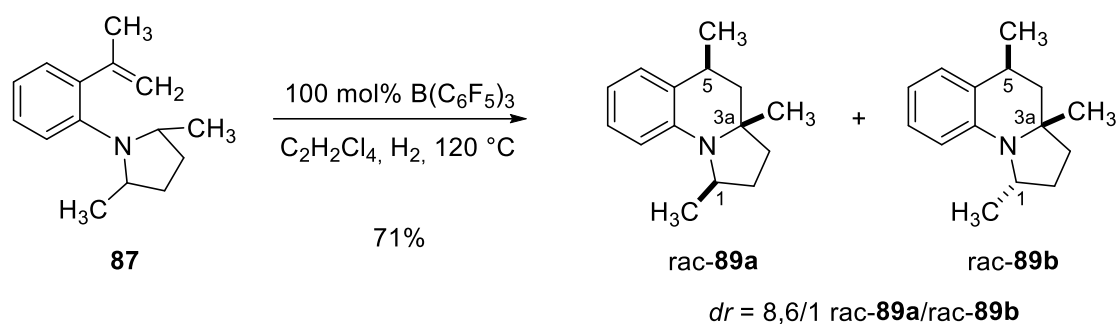
Es sollte nun ein Weg gefunden werden, eine Neutralverbindung anstelle des Iminium-Hydridoborats **91** aus der stöchiometrischen Reaktion des Aminoalkens **87** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) zu erhalten. Es wurde untersucht, ob das Gleichgewicht der Hydridabstraktion durch einen Wasserstoffüberdruck verschoben werden kann (Schema 37).



Schema 37: Veränderung des Gleichgewichts der Hydridabstraktion durch Wasserstoffüberdruck.

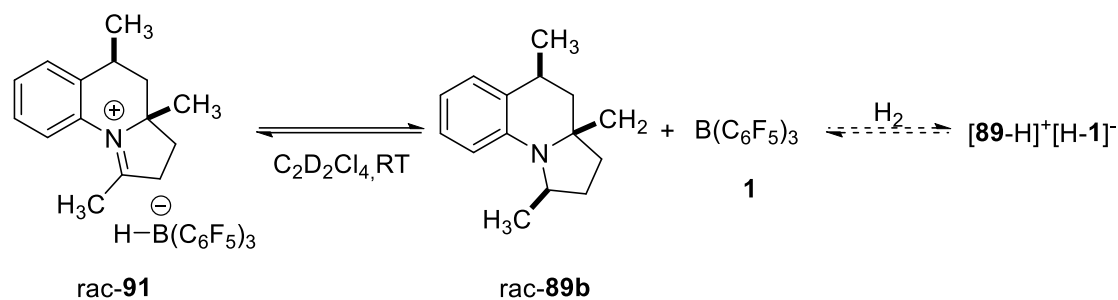
Unter Argonatmosphäre liegt das Gleichgewicht der Hydridabstraktion stark auf der Seite des Iminium-Hydridoborat (vergleiche Kapitel 4.2.6.1). Durch Wasserstoffüberdruck sollte das Gleichgewicht zwischen Tetrahydrochinolin **89** mit freiem $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und dem transient aktivierten Wasserstoff-Ammonium-Hydridoborat **92** liegen. Daher sollte die Reaktion in jedem Fall nicht zum Iminium-Hydridoborat **91** führen.

Die Reaktion unter Wasserstoffatmosphäre wurde in einem 0.5 mmol Ansatz durchgeführt. (Schema 38).



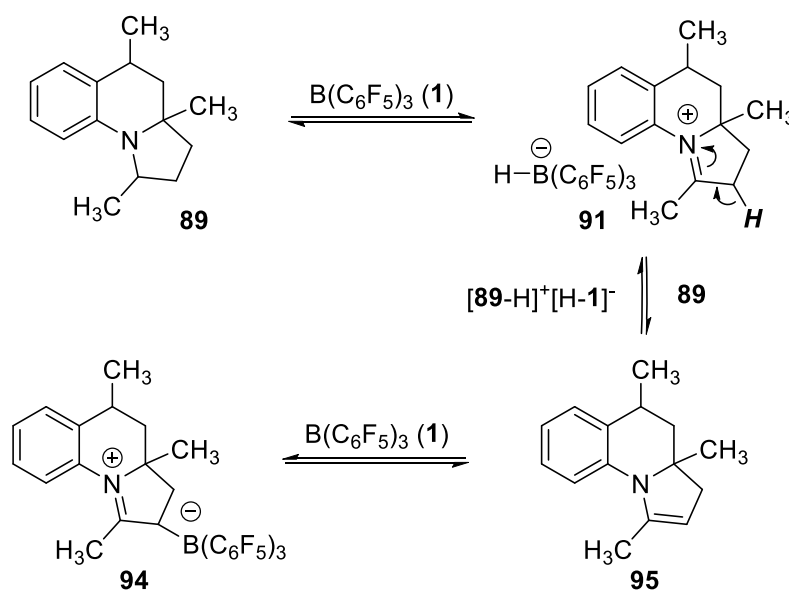
Schema 38: Stöchiometrische Reaktion von Aminoalken **87** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) unter Wasserstoffüberdruck.

In der Tat wurde durch die stöchiometrische Reaktion des 2,5-Dimethylpyrrolidinderivats **87** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) unter Wasserstoffatmosphäre das Tetrahydrochinolinderivat **89** in 71% isolierter Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung der beiden Diastereomere *rac*-**89a** und *rac*-**89b** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie in Kooperation mit Frau Dr. Pavleta Tzvetkova.^[74] Diese konnten



Schema 40: Reaktion des Tetrahydrochinolins **89** mit B(C₆F₅)₃ (**1**).

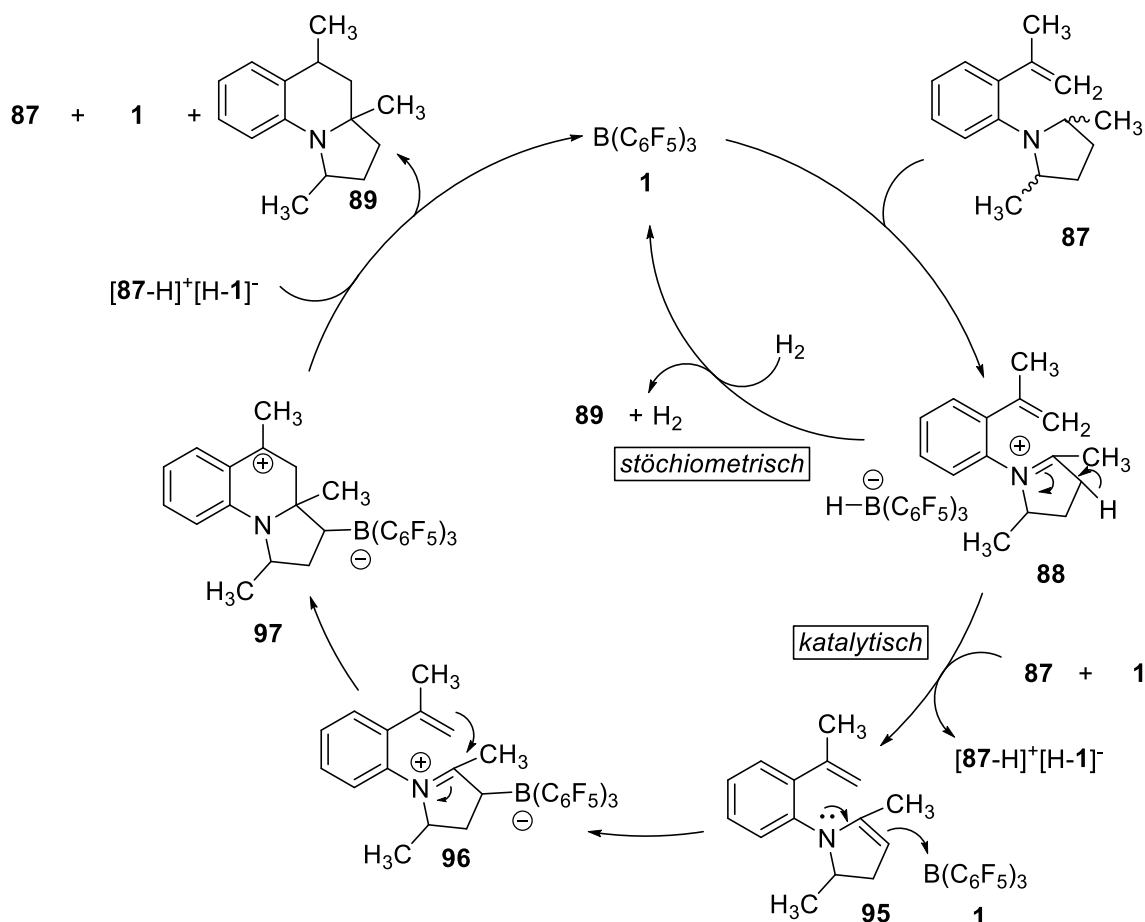
Das Tetrahydrochinolin **89** wurde mit einem Äquivalent B(C₆F₅)₃ (**1**) ohne Wasserstoff bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch analysiert. Neben dem Hydridoborat-Signal ($\delta = -25.13$ ppm) wurde im ¹¹B-NMR-Spektrum eine weitere Resonanz bei $\delta = -13.87$ ppm beobachtet. Dieses wurde in einer deutlich geringeren Intensität bereits bei der initialen Hydridabstraktion des Aminoalkens **87** beobachtet (siehe Kapitel 4.2.6.1). Durch Vergleiche mit der Literatur^[66] wurde dieses Signal einem zwitterionischen Kohlenstoff-Boran-Addukt **94** zugeordnet (Schema 41).



Schema 41: Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Iminium-Hydridoborat **91** und Addukt **94**.

Durch Hydridabstraktion von Tetrahydrochinolin **89** wird das Iminium-Hydridoborat **91** gebildet. Dieses wird durch das Tetrahydrochinolin **89** deprotoniert und reagiert über eine Enamin-Zwischenstufe mit einem weiteren Äquivalent B(C₆F₅)₃ zum zwitterionischen Kohlenstoff-Addukt **94**.

Es ist offensichtlich, dass diese Reaktivität auch für das Aminoalken **87** gültig ist. Anhand eines vorgeschlagenen Mechanismus kann der Verlauf der stöchiometrischen und katalytischen Reaktion des Aminoalkens **87** mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) erklärt werden (Schema 42).



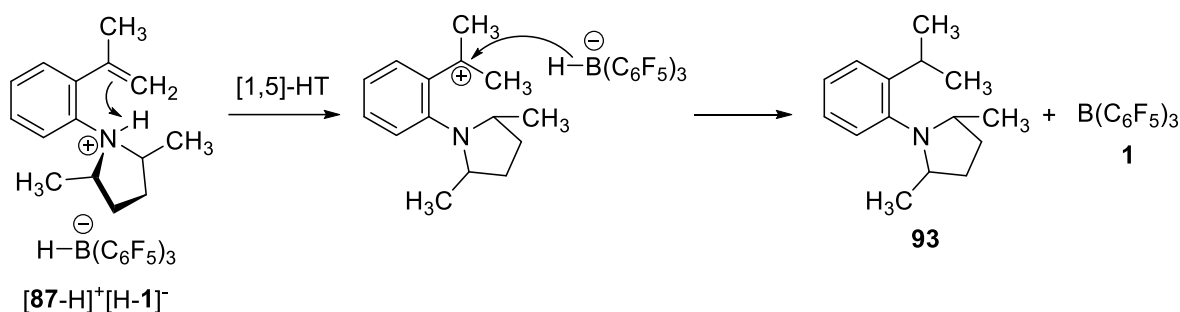
Schema 42: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die $B(C_6F_5)_3$ (**1**) katalysierte Zyklisierung des α -substituierten Aminoalkens **87**.

Bei stöchiometrischer Reaktion wird das Aminoalken quantitativ zum Hydridoborat **88** umgesetzt. Durch anschließende elektrozyklische Reaktion wird das Tetrahydrochinolin **89** unter Regeneration von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) erhalten. Dabei wird eine zweite Hydridabstraktion von Tetrahydrochinolin **89** durch die Beeinflussung des Gleichgewichtes mit Wasserstoffüberdruck verhindert.

Im Fall der katalytischen Reaktionsführung steht das Aminoalken **87** im Überschuss zur Verfügung. Dieses deprotoniert das Iminium-Hydridoborat **88** unter Bildung des Enamins **95** sowie des Ammonium-Hydridoborats $[87-H]^+[H-1]^-$. Mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) reagiert das Enamin **95** zum zwitterionischen Kohlenstoff-Boran-Addukt **96**. Aus diesem *resting state* findet die Zyklisierung zum Zwitterion **97** statt. Anschließend

Protonierung und Hydridübertragung durch $[\mathbf{87-H}]^+[\mathbf{H-1}]^-$ führt unter Freisetzung des Aminoalkens **87** und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) zur Bildung des Tetrahydrochinolins **89**.

Bei der substöchiometrischen Reaktion wurde die Reduktion des Startmaterials beobachtet. Wie oben beschrieben wird bei katalytischer Reaktionsführung das Ammonium-Hydridoborat $[\mathbf{87-H}]^+[\mathbf{H-1}]^-$ aufgrund des Überschusses des basischen Aminoalkens **87** gebildet. Mittels [1,5]-Protonentransfer und anschließender Hydridübertragung wird vermutlich das reduzierte Substrat **93** unter Freisetzung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) erhalten (Schema 43).



Schema 43: Transferhydrierung des Ammonium-Hydridoborats $[\mathbf{87-H}]^+[\mathbf{H-1}]^-$.

Da sowohl die Zyklisierung, als auch die Transferhydrierung durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) katalysiert werden, ist die Vermeidung des hydrierten Substrats **93** problematisch. Es müsste ein Additiv gefunden werden, ähnlich wie bei der Bildung der Chinolinium-Salze aus α -unsubstituierten Aminoalkenen, das die Reduktion des Startmaterials verhindert. Für die Herstellung einer Neutralverbindung ist eine Verwendung des Allylbromids **78** allerdings ungeeignet.

4.2.7 Fazit

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen konnte erstmals die oxidative sowie die redoxneutrale Zykloisomerisierung *via* initialer Hydridabstraktion durch die Lewisäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gezeigt werden. Durch diese ist der Aufbau von Chinoliniumbromiden aus α -unsubstituierten Aminoalkenen sowie der Aufbau von Tetrahydrochinolingerüsten aus leicht zugänglichen Anilinderivaten in nur einer Stufe möglich. Durch Einsatz des 2,5-Dimethylpyrrolidinoaminoalkens **87** wird das sonst nur schwer zugängliche quartäre, stereogene Zentrum in 2-Position des Tetrahydrochinolins in guter Ausbeute und sehr guter Diastereoselektivität in einem

Schritt durch stöchiometrische Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten. Auch eine katalytische Reaktionsführung ist möglich, wobei als Nebenprodukt das reduzierte Startmaterial erhalten wird.

4.3 Die Boran-katalysierte Oxidation von N-Heterozyklen

4.3.1 Vorwort

In diesem Kapitel wird die FLP katalysierte, akzeptorfreie Dehydrierung von Indolinen und anderen Heterozyklen vorgestellt.^[57, 75] Es sei auf einen parallel publizierten Fachzeitschriftenartikel hingewiesen, der unabhängig von unserem Arbeitskreis ein ähnliches System beschreibt.^[76] Die Entwicklung dieser Methode beruht auf der Fähigkeit der Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) ein Hydridion in α -Position des Stickstoffatoms eines Amins abstrahieren zu können. Diese Hydridabstraktion ist die Folge der hohen Hydridionenaffinität^[11] dieser Lewisäure und der Erzeugung eines stabilisierten Iminiumions und wurde im vorangegangenen Kapitel 4.2.3 bereits besprochen. Bei der Zyklisomerisierung wurde eine, sich der Hydridabstraktion anschließende, nukleophile Folgereaktion zum Aufbau polyzyklischer Chinolinderivate genutzt. In diesem Teil der Arbeit wird gezeigt, dass die initiale Hydridabstraktion mit katalytischen Mengen der Lewisäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) auch für eine folgende Oxidation unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff ausgenutzt werden kann.

Diese Methode wurde durch arbeitskreisinterne Kooperation mit SEBASTIAN TUSSING entwickelt. Ergebnisse, die aus dieser resultierten, wurden gekennzeichnet.

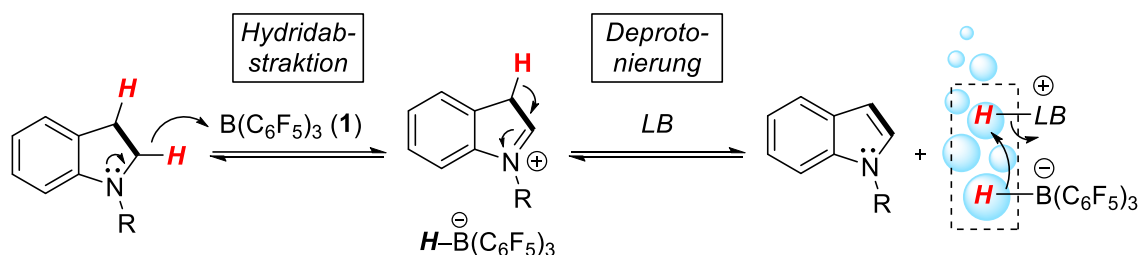
4.3.2 Oxidation von N-Heterozyklen

Die Oxidation von gesättigten Molekülen ist ein wichtiges Werkzeug des organischen Chemikers, um Substrattransformationen zu ermöglichen. Eine ungesättigte Bindung liefert durch Additionsreaktionen eine breite Spanne an Funktionalisierungsmöglichkeiten. Neben Umweltaspekten sind metallfrei katalysierte Methoden mit Verzicht auf stöchiometrische Mengen an Oxidationsmittel in der Wirkstoffsynthese zur Darstellung von Synthesebausteinen von großem Interesse. Indole sind als wertvolles Strukturmotiv biologisch aktiver Stoffe bekannt.^[77]

Die Hydrierung ungesättigter Bindungen mit $B(C_6F_5)_3$ als Teil eines FLPs unter Wasserstoffatmosphäre ist bekannt und mechanistisch gut untersucht.^[78] Dabei wird molekularer Wasserstoff durch ein FLP heterolytisch gespalten, unter Bildung des Komplexes $[LB-H]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$. Im Anschluss werden in der Regel zunächst das Proton

und anschließend das Hydrid auf die ungesättigte Bindung übertragen.^[78b, 78d] PARADIES und TUSSING zeigten die Mikrowellen-unterstützte Hydrierung eines *N*-Methylindols unter katalytischem Einsatz der Lewisäure $B(C_6F_5)_3$.^[39] Auch unter thermischen Bedingungen wurde diese Reaktion ohne Angabe konkreter Ausbeuten beobachtet.^[79]

Die Dehydrierung von Indolinen sollte durch Umkehrung des allgemeinen Mechanismus der FLP-katalysierten Hydrierung realisiert werden. Diese Reaktion wird also von einer Hydridabstraktion durch $B(C_6F_5)_3$ (**1**) eingeleitet. Anschließende Deprotonierung durch eine geeignete Lewisbase führt zum Indol (Schema 44).



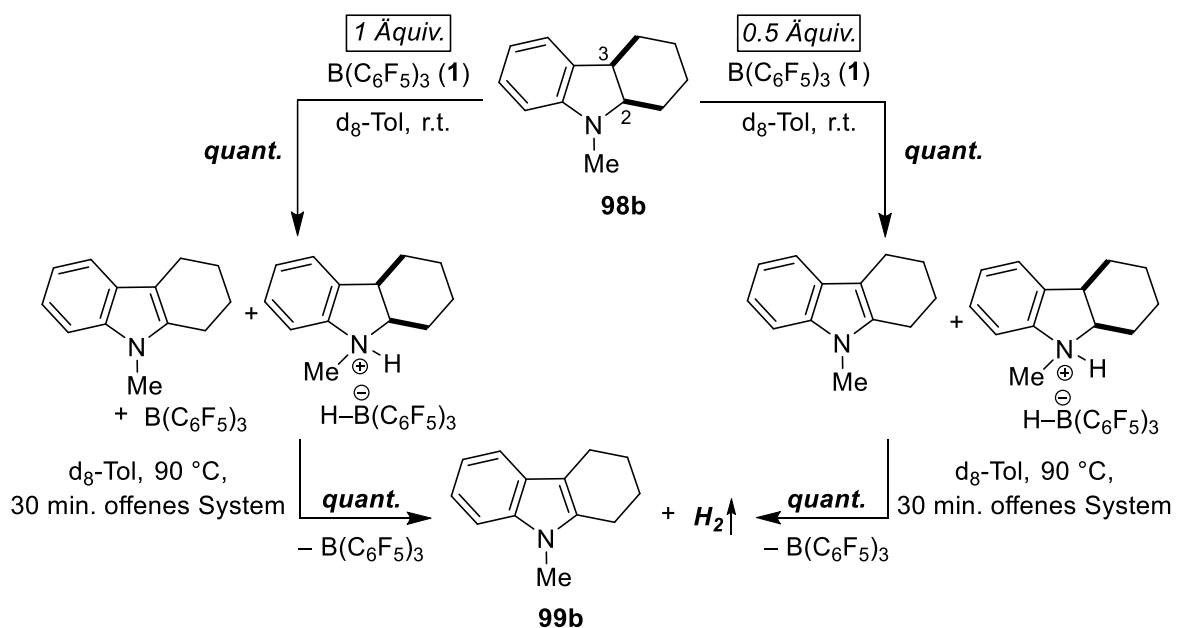
Schema 44: Allgemeines Schema zur Realisierung der Dehydrierung von Indolinen mittels initialer Hydridabstraktion durch $B(C_6F_5)_3$.

Wenn die Freisetzung des molekularen Wasserstoffs aus dem Komplex $[LB-H]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ gelingt, wird der katalytische *Turnover* ohne Notwendigkeit eines Wasserstoffakzeptors erreicht.

4.3.3 Mechanistische und experimentelle Grundlagen der Dehydrierung

Die folgenden mechanistischen Studien wurden von SEBASTIAN TUSSING an Hexahydrocarbazol **98b** durchgeführt und lieferten folgende wichtigen Erkenntnisse:

- Die Reaktion des Hexahydrocarbazols **98b** mit einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ (**1**) führt bei Raumtemperatur zur Bildung eines halben Äquivalents des dehydrierten Tetrahydrocarbazols **99b**, einem halben Äquivalent des Iminium-Hydridoborat-Ionenpaars und einem weiteren halben Äquivalent der freien Lewisäure **1** (Schema 45, links).



Schema 45: Reaktion des 1-Methyl-Hexahydrocarbazols **98b** mit einem Äquivalent (links) und einem halben Äquivalent (rechts) $B(C_6F_5)_3$ (**1**).^[57, 75]

- Die Reaktion des Indolinderivates **98b** mit einem halben Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ (**1**) führt unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur zur Bildung des Oxidationsprodukts **99b** und des Iminium-Hydridoborat-Ionenpaars in gleichen Teilen. Hierbei wird kein freies Boran **1** beobachtet (Schema 45, rechts).
- Erhitzen der Reaktion auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ im offenen System führt zur vollständigen Umsetzung des Hexahydrocarbazols **98b** unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff und Regenerierung des freien Borans **1**.

Die Dehydrierung läuft also tatsächlich ohne Wasserstoffakzeptor vollständig ab. Da das N-heterozyklische Substrat selbst als Lewisbase fungiert, muss nur die Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ (**1**) in katalytischen Mengen eingesetzt werden.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die Reaktionsbedingungen für die $B(C_6F_5)_3$ katalysierte Dehydrierung von 1,2-Dimethylindolin (**98a**) optimiert und die folgenden Eigenschaften der Reaktion gefunden:

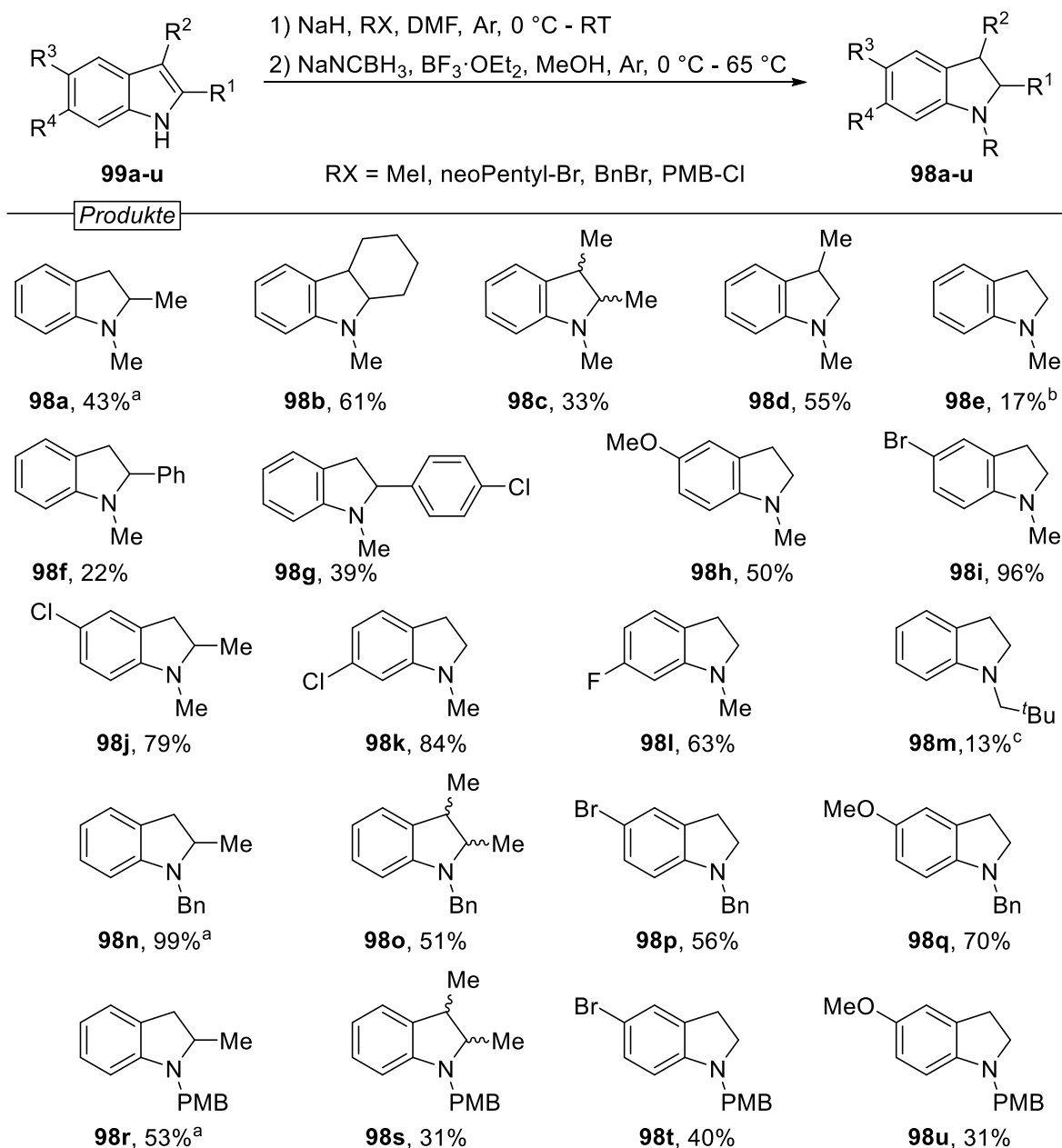
- Die Katalysatorbeladung unter 5 mol% $B(C_6F_5)_3$ (**1**) führt nicht zu quantitativem Substratumsatz.
- Reaktionen im geschlossenen System führen aufgrund der Bildung von molekularem Wasserstoff zur Einstellung des Gleichgewichts von Dehydrierung und Hydrierung. Durch Reaktionsführung im offenen System unter Argonatmosphäre wird Wasserstoff effektiv aus dem Gleichgewicht entfernt.
- Höhere Temperaturen begünstigen die Reaktion.

Bevor die katalytische Dehydrierung einer Reihe unterschiedlicher Substrate unter den oben genannten Bedingungen besprochen wird, soll im Folgenden zunächst deren Synthese erläutert werden.

4.3.4 Substratsynthese

Es wurden zwölf *N*-Methyl-, ein *N-neo*Pentyl- sowie jeweils vier *N*-Benzyl- (*N*-Bn) und *N-para*-Methoxybenzyl- (*N*-PMB) alkylierte Indoline (**98a-u**) synthetisiert. Ausgehend von 1*H*-Indolen wurde im Fall der Methylierung zuerst mit Natriumhydrid und Methyljodid alkyliert^[80] und anschließend das *N*-Methylindol mit Natriumcyanoborhydrid und Bortrifluorid in Methanol reduziert (Schema 46).^[81]

Da sich die säulenchromatographische Trennung der *N*-Benzyl- und *N*-PMB-Indolinen von ihren entsprechenden Indolen als problematisch erwies, wurden für diese, sowie für das *N-neo*Pentyl-Indolin zunächst die entsprechenden ungeschützten Indole reduziert und anschließend mit dem entsprechenden Alkylhalogenid alkyliert. Durch diese umgekehrte Synthesestrategie konnten auch diese Indoline in guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Experimententeil, Kapitel 6.2.3.2.2 bis 6.2.3.1.4).



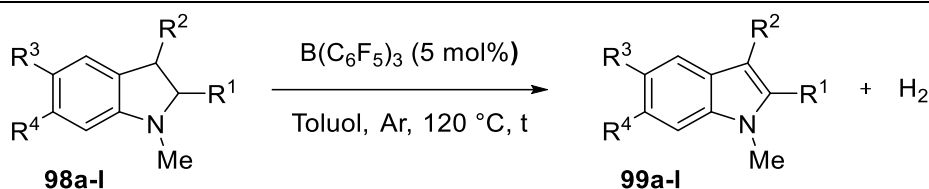
Schema 46: Synthese der *N*-alkylierten Indoline **98a** – **98u**. Für **98b**, **98o** – **98q**, **98s** – **98u** wurden die Reaktionsschritte 1) und 2) in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Ausbeute über zwei Stufen. ^a Ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Methylindolin. ^b Ausgehend von kommerziell erhältlichem Indolin.

Neben diesen 21 Indolinen wurden sechs weitere heterozyklische Substrate dargestellt (siehe Experimententeil, Kapitel 6.2.3.1.8). So konnte das Substratspektrum um die Verbindungsklassen der *iso*indoline, Thiazoline, 1,4-Dihydropyridine und 1,2-Dihydrochinoline erweitert werden.

4.3.5 Substratspektrum

Es wurde die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Unabhängigkeit der Substitutionsmuster der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Dehydrierung untersucht. Hierfür wurde systematisch durch Reaktion im NMR-Maßstab die Reaktionszeit bis zum vollständigen Substratumsatz festgestellt und die Ausbeute bestimmt. Anschließend folgte die Reaktionen im 0.7 mmol Maßstab mit gleicher Reaktionsdauer und Bestimmung der isolierten Ausbeuten. Zunächst wurden die *N*-Methyl-substituierten Indoline **98a** - **98l** den Reaktionsbedingungen unterworfen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Ausbeuten der Boran-katalysierte akzeptorfreen Dehydrierung von *N*-Methylindolinen.

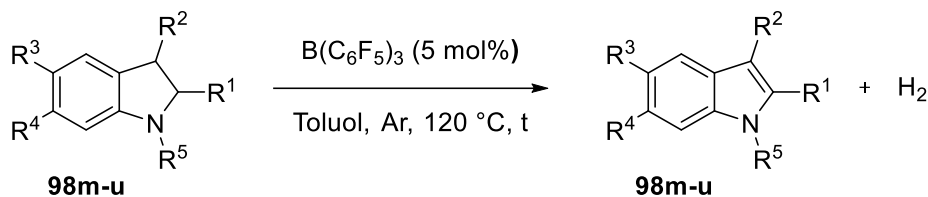


Eintrag	Indolin/ Indol	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Zeit [h]	Ausbeute in % ^a
1	98a/99a	Me	H	H	H	0.75	99 (94)
2	98b/99b	-(CH ₂) ₄ -		H	H	13.5	99 (93)
3	98c/99c	Me	Me	H	H	15.5	99 (94)
4	98d/99d	H	Me	H	H	14.5	99 (97)
5	98e/99e	H	H	H	H	23.5	99 (94)
6	98f/99f	Ph	H	H	H	16.5	99 (99) ^b
7	98g/99g	4-Cl-Ph	H	H	H	17	85 (96) ^b
8	98h/99h	H	H	OMe	H	20	82 (74)
9	98i/99i	H	H	Br	H	1.5	99 (82)
10	98j/99j	Me	H	Cl	H	1.5	99 (99)
11	98k/99k	H	H	H	Cl	23.5	99 (99)
12	98l/99l	H	H	H	F	23.5	99 (59)

NMR-Experimente: 0.1 mmol Indolin, 5 mol% $B(C_6F_5)_3$ (**1**) und 30 μ mol Ferrocen als internem Standard in Toluol (0.2M). Für Experimente zur Bestimmung der isolierten Ausbeuten: 0.7 mmol Indolin, 5 mol% $B(C_6F_5)_3$ (**1**) in Toluol (0.2M). ^a Die Ausbeuten wurden durch ¹H NMR Spektroskopie mit Ferrocen als internem Standard bestimmt. Isolierte Ausbeuten sind in Klammern angegeben. ^b Die isolierten Ausbeuten von **99f** und **99g** beinhalten 4% bzw. 11% des jeweiligen Indolins als Verunreinigung.

Alle zwölf *N*-Methyl-substituierten Indoline **98a-98l** lieferten mit einer Katalysatorbeladung von 5 mol% in guten bis exzellenten Ausbeuten (59 – 99%) die entsprechenden Indole **99a-99l**. Für 1,2-Dimethylindolin (**98a**) mit elektronenschiebendem Substituenten in C2-Position wurde bereits nach 45 Minuten vollständiger Umsatz festgestellt und das entsprechende Indol **99a** konnte mit einer Ausbeute von 94% isoliert werden (Eintrag 1). Anschließend wurden die Reaktionen im Allgemeinen über Nacht durchgeführt, ohne das Erreichen des vollständigen Umsatzes genauer zu terminieren. Effekte von elektronisch unterschiedliche Substituenten in C2- und C3-Position wird bei der Besprechung des Reaktionsmechanismus nochmals aufgegriffen. Beispielsweise liefern die beiden 2-Aryl-substituierten Indoline **98f** und **98g** stark unterschiedliche Ausbeuten in der Dehydrierung (Eintrag 6 und 7). Für das Indol **99g** mit elektronenziehendem Substituenten in C2-Position wurde eine um 11% schlechtere NMR-Ausbeute bestimmt (siehe Kapitel 4.3.6). Die Reaktion im 0.7 mmol Maßstab der Indoline **98f** und **98g** führte nicht zu vollständigem Umsatz. Die Indole **99f** und **99g** konnten säulenchromatographisch nicht von ihren reduzierten Analoga **98f** und **98g** getrennt werden, weshalb die isolierten Ausbeuten 4% bzw. 11% Verunreinigung durch Indolin enthalten. 5-Methoxyindolin (**98h**), 5-Bromindolin (**98j**) sowie 6-Fluorindolin (**98l**) (Eintrag 8, 9 und 12) wurden in verringerter isolierter Ausbeute im Vergleich zum NMR-Experiment erhalten. Alle anderen 1-Methylindoline mit unterschiedlichem Substitutionsmuster **98b – 98e** und **98i – 98k** konnten in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden (Eintrag 2 – 6, 9 - 12).

Anschließend wurde der Einfluss eines großen *N*-Substituenten untersucht. Dieser sollte die Hydridabstraktion, durch das ebenfalls sterisch anspruchsvolle Boran **1**, erschweren. Auch den Protonentransfer (siehe Kapitel 4.3.6) könnte der große Substituent beeinflussen. In der Tat konnte 1-*neo*Pentylindol (**99m**) nur in einer Ausbeute von 30% im NMR-Experiment erhalten werden (Tabelle 8 Eintrag 1). Aufgrund dieses Ergebnisses wurde die isolierte Ausbeute für das Indol **99m** nicht bestimmt. Auch Indoline mit abspaltbaren Schutzgruppen können nach diesem Protokoll oxidiert werden (Tabelle 8 Eintrag 2 - 9).

Tabelle 8: Oxidation von *neo*Pentyl, Benzyl, und *p*-Methoxybenzyl-geschützten Indolinen.

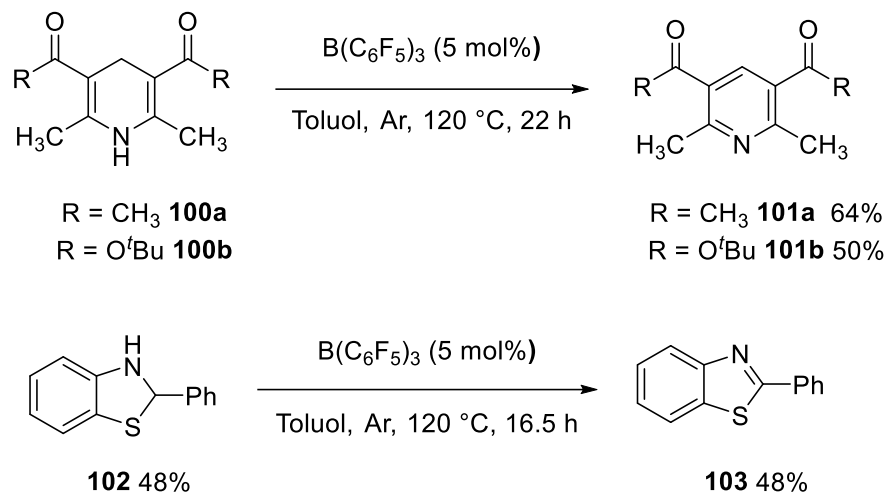
Eintrag	Indolin/ Indol	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Zeit [h]	Ausbeute in % ^a
1	98m/99m	H	H	H	H	<i>neo</i> Pentyl	17	30
2	98n/99n	Me	H	H	H	Bn	20.75	99 (86)
3	98o/99o	Me	Me	H	H	Bn	18	99 (88)
4	98p/99p	H	H	Br	H	Bn	15	99 (97)
5	98q/99q	H	H	OMe	H	Bn	17.25	95 (93)
6	98r/99r	Me	H	H	H	PMB	24	69 (51)
7	98s/99s	Me	Me	H	H	PMB	30	51 (55)
8	98t/99t	H	H	Br	H	PMB	14.75	99 (79)
9	98u/99u	H	H	OMe	H	PMB	15.75	95 (94)

Für NMR-Experimente wurden 0.1 mmol Indolin, 5 mol% B(C₆F₅)₃ (**1**) und 30 μmol Ferrocen als internem Standard in Toluol (0.2M) verwendet. Für Experimente zur Bestimmung der isolierten Ausbeuten wurden 0.7 mmol Indolin, 5 mol% B(C₆F₅)₃ (**1**) in Toluol (0.2M) verwendet. ^a Die Ausbeuten wurden durch ¹H NMR Spektroskopie mit Ferrocen als internem Standard bestimmt. Zahlen in Klammern bezeichnen isolierte Ausbeuten.

Die *N*-Benzylindole **99n** – **99q** wurden in sehr guten isolierten Ausbeuten von 86 – 93% erhalten (Eintrag 2 - 5). Die *para*-Methoxybenzyl (PMB) geschützten Indoline **98r** und **98s** unterscheiden sich durch den Methylsubstituenten in C3-Position. Ihre entsprechenden Indole wurden in einer verminderten NMR-Ausbeute von 69% bzw. 51% erhalten, wobei das C3-unsubstituierte Indolin **98r** das bessere Ergebnis lieferte. Allerdings wird diese verringerte Reaktivität für die *N*-PMB-Indoline **98t** und **98u** nicht beobachtet. Ihre entsprechenden Oxidationsprodukte **99t** und **99u** konnten in hervorragenden NMR-Ausbeuten von 99% und 95% erhalten und durch gute bis sehr gute isolierte Ausbeuten von 79% und 94% bestätigt werden (Eintrag 8, 9).

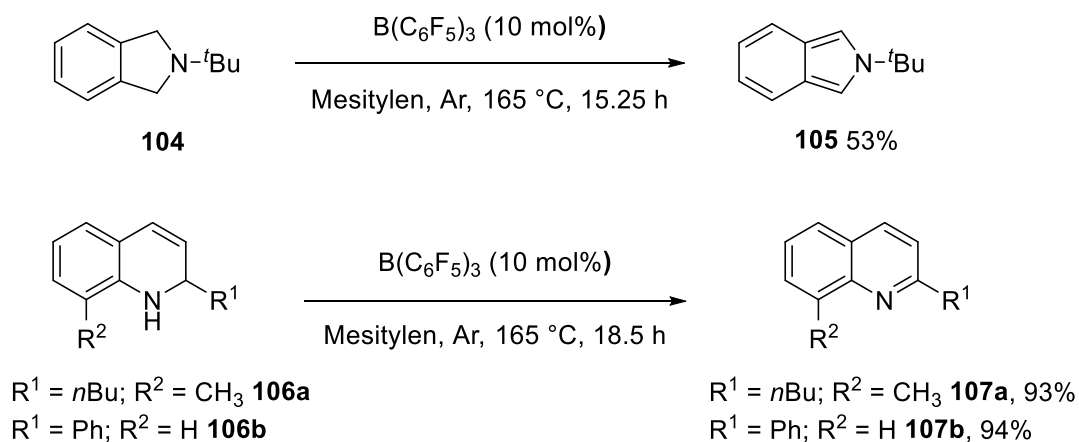
Die ausgezeichneten Ergebnisse für die Dehydrierung von Indolinen motivierten zur Suche nach weiteren geeigneten Substratklassen. Unter den gleichen

Reaktionsbedingungen, wie die zur Oxidation von Indolinen konnten die 1,4-Dihydropyridine **100a** und **100b** zu ihren entsprechenden Pyridinderivaten **101a** und **101b** in 64% und 50% isolierter Ausbeute umgesetzt werden (Schema 47). In einer ähnlichen Ausbeute von 48% verläuft die Dehydrierung von 2,3-Dihydro-2-phenylbenzothiaol (**102**) zum Thiazol **103**.



Schema 47: Ausweitung des Substratspektrums auf 1,4-Dihydropyridine (oben) und Thiazoline (unten).

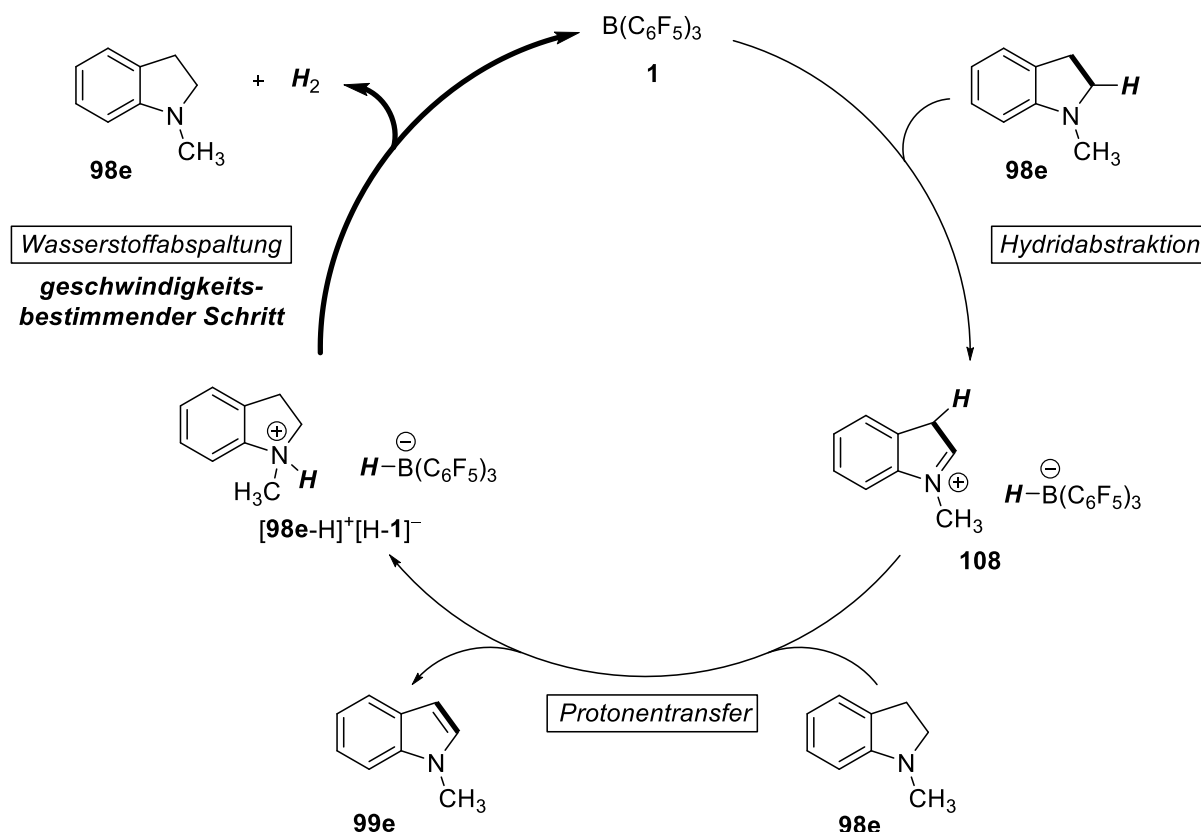
Durch Erhöhung der Temperatur und damit einhergehendem Lösemittelwechsel zu Mesitylen, sowie Verdoppelung der Katalysatorbeladung auf 10 mol% $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$ (**1**) konnten zwei weitere Stoffklassen erschlossen werden (Schema 48). Das Isoindolin **104** wird in 53% Ausbeute zum Isoindol **105** oxidiert. Außerdem konnten die beiden 1,2-Dihydrochinoline **106a** und **106b** zu ihren aromatischen Analoga **107a** und **107b** in sehr guten Ausbeuten von 93% und 94% umgesetzt werden.



Schema 48: Dehydrierung von Isoindolin **104** und den Dihydrochinolinen **106a** und **106b**.

4.3.6 Reaktionsmechanismus

Zur besseren Übersicht ist der Reaktionsmechanismus für 1-Methylindolin (**98e**) abgebildet (Schema 49). Für alle weiteren N-Heterozyklen gilt dieser Vorschlag analog.



Schema 49: Postulierter Reaktionsmechanismus für die $B(C_6F_5)_3$ katalysierte, akzeptorfremie Dehydrierung von N-Heterozyklen am Beispiel des unsubstituierten 1-Methylindolins (**98e**).

Der initiale Schritt der dehydrierenden Oxidation mit $B(C_6F_5)_3$ (**1**) ist die Hydridabstraktion in α -Position zum Stickstoffatom des Indolins **98e**. Das erzeugte Iminium-Hydridoborat **108** wird durch die Lewisbase Indolin **98e** an C3-Position deprotoniert und verlässt als Indol **99e** den Katalysezyklus. Im letzten Schritt wird aus dem Kontaktionenpaar $[98e-H][H-1]^-$ unter Regeneration des Katalysators **1** das Indolin **98e** und molekularer Wasserstoff freigesetzt.

Experimente von SEBASTIAN TUSSING mit selektiv deuterierten Hexahydrocarbazol-derivaten belegen die Hydridabstraktion in α -Position des Stickstoffatoms, sowie den Protonentransfer aus C3-Position.^[57, 75] Dies kann mit den Beobachtungen für die beiden 2-Arylindoline **98f** und **98g** in Einklang gebracht werden. Hier wurde eine stark unterschiedliche NMR-Ausbeute von 14% trotz nahezu gleicher Reaktionsdauer

beobachtet (Tabelle 7, Eintrag 6 und 7). Ihr Molekülaufbau unterscheidet sich einzig durch ein Chloratom in *para*-Position des Arylsubstituenten.

Der elektronische Effekt des C2-Substituenten wurde daher durch Gegenüberstellung der Umsatz-Zeit-Verläufe der Reaktionen dieser Indoline weitergehend untersucht. Dafür wurden die Indoline den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen und der Reaktionsfortschritt zu den gegebenen Zeitintervallen durch Bestimmung der Ausbeute *via* $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gegen internen Standard bestimmt (Abbildung 11).

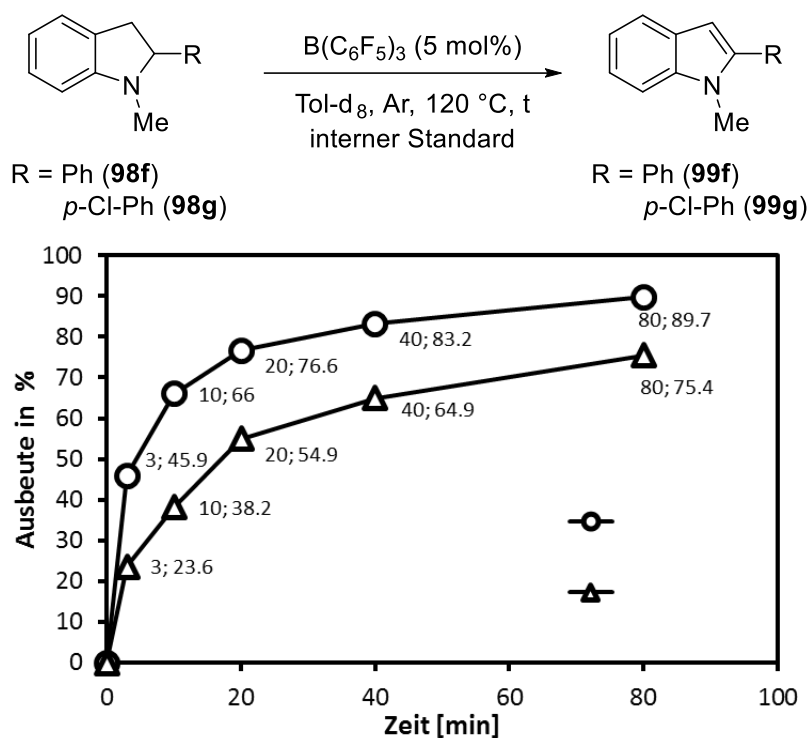


Abbildung 11: Vergleich der Umsatz-Zeit-Verläufe der Dehydrierung von Indolin **98f** und **98g**. Die Reaktionen wurden mit 0.1 mmol des entsprechenden Indolins mit 5.0 mol% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) und Ferrocen als interner Standard in Toluol- d_8 (0.2M) bei 120°C durchgeführt.

Das Indolin **98f** mit elektronenschiebendem C2-Substituent reagiert mit deutlich höherer initialer Reaktionsrate als das Indolin **98g** mit elektronenziehendem Substituent.

Dies kann nun anhand des Mechanismus erklärt werden:

- Ein elektronenschiebender Substituent in C2-Position stabilisiert das Indololiniumion **108** und erleichtert dadurch die Hydridabstraktion.

- Ein solcher Substituent in C3-Position senkt die Acidität dieser Position und erschwert den Protonentransfer.

Des Weiteren identifizierten DFT-Berechnungen von QU und GRIMME die Wasserstoffabspaltung für die Reaktion des Hexahydrocarbazols **98b** mit $B(C_6F_5)_3$ mit $\Delta G^\ddagger = 18.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (GBS).^[57, 75] Eine denkbare direkte Wasserstofffreisetzung aus dem Iminium-Hydridoborat **108** ist gegenüber dem Protonentransfer energetisch ungünstig. Außerdem wurde durch weitere DFT-Berechnungen die Bildung des Kontaktionenpaares $[98b-H]^+[H-1]^-$ als Energiesenke mit $\Delta G = -3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt und stützt die NMR-analytischen Beobachtungen für die Reaktion des Hexahydrocarbazols **98b** bei Raumtemperatur (vergleiche Kapitel 4.3.3). Unter Verwendung des polaren 1-Methyl-6-Chlorindolins (**98k**) konnte das Kontaktionenpaar $[98k-H]^+[H-1]^-$ durch Kristallstrukturanalyse aus der Reaktion mit einem halben Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ (**1**) bestätigt werden (Abbildung 12).

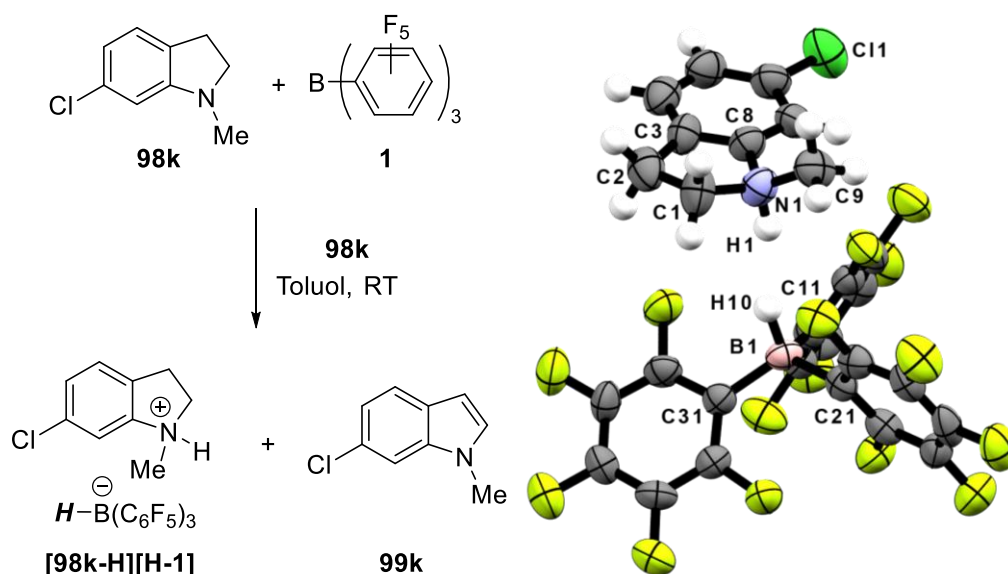


Abbildung 12: Kristallstruktur des Ammonium-Hydridoboratsalzes $[98k-H]^+[H-1]^-$ aus der Reaktion von 6-Chlor-1-methylindolin (**98k**) mit einem halben Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ (**1**) bei Raumtemperatur.

Im Festkörper wurde ein Abstand der Wasserstoffatome H1 und H10 von $d = 1.73 \text{ \AA}$ beobachtet. Diese Distanz liegt im Bereich für Diwasserstoffbrückenbindungen von Hydridoboraten.^[82] Es kann davon ausgegangen werden, dass es insbesondere in einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol ebenfalls zur Bildung des Kontaktionenpaares mit kurzem H-H-Abstand kommt. Die Ausbildung von Diwasserstoffbrückenbindung erklärt die Stabilisierung dieser Zwischenstufe.

4.3.7 Fazit

Es wurde die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte akzeptorfremie Dehydrierung von N-Heterozyklen entwickelt. Die Reaktion verläuft für N-geschützte Indoline unter ausgezeichneten Ausbeuten. Außerdem konnte die Methode auf Vertreter vier weitere Substratklassen, 1,4-Dihydropyridine, Benzothiazoline, Isoindoline und 1,2-Dihydrochinoline ausgeweitet werden. Ein elektronenziehender Substituent in C2-Position von Indolinen führt zu Ausbeuteeinbuen, was durch weniger stabilisierte Zwischenstufen erklärt werden kann. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Freisetzung von molekularem Wasserstoff aus dem Indolinium-Hydridoborat-Kontaktionenpaar. Es konnte ein Einkristall dieser Zwischenstufe erhalten und die Struktur zweifelsfrei durch Röntgenbeugungsexperimente bestimmt werden.

5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung innovativer Synthesemethoden basierend auf Lewisäure-Katalyse.

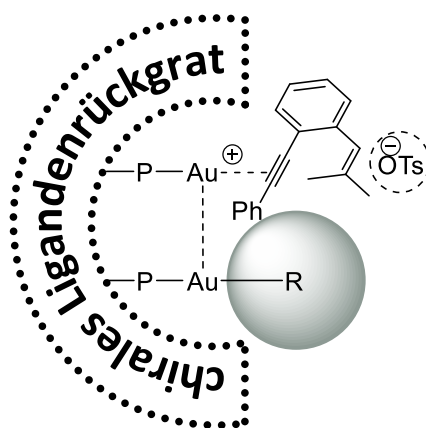
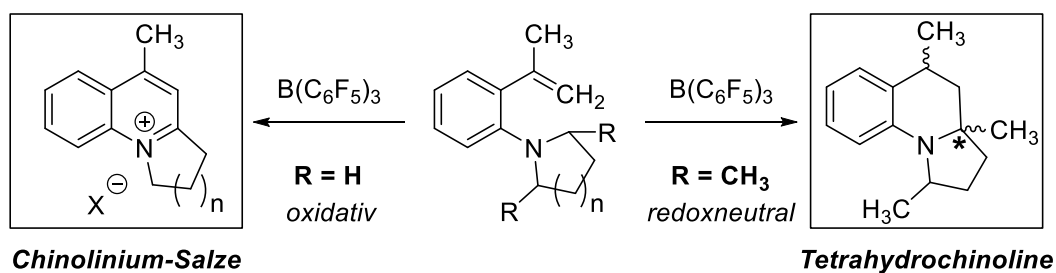


Abbildung 13: Beeinflussung des aktiven Zentrums durch einen Pentafluorophenyl-Rest?

Im ersten Teil der Arbeit wurden dinukleare Gold(I)-Komplexe selektiv zur monokationischen Spezies mit einem *aktiven* und einem *inaktiven* Zentrum umgesetzt. Hierfür wurden erstmals die beiden Enantiomere von xylyl-MeO-BIPHEP(AuC₆F₅)₂ synthetisiert. Mittels ³¹P-NMR-spektroskopischer Untersuchungen bei tiefen Temperaturen gelang es den Aktivierungsschritt zum monokationischen, dinuklearen Komplex zu bestätigen. Diese Komplexe wurden in einer adaptierten Modellreaktion zur enantioselektiven Zyklusomerisierung von 1,5-Eninen eingesetzt. Durch einen Pentafluorophenyl-Rest am katalytisch *inaktiven* Kern sollte das aktive Zentrum in direkter räumlicher Nähe beeinflusst werden. Der Effekt dieser sterischen Modifikation wurde durch direkten Vergleich mit dem analogen dikationischen Komplex bestimmt. Obwohl die erwartete Beeinflussung der Enantioselektivität nicht beobachtet wurde, geben die Ergebnisse großen Aufschluss über die dynamischen Prozesse, welche bei solchen Komplexe in Lösung auftreten können.



Schema 50: B(C₆F₅)₃ vermittelte oxidative (links) und redoxneutrale (rechts) Zyklusomerisierung.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte erstmals eine neue Reaktivität beschrieben werden: Die B(C₆F₅)₃-katalysierte Zyklusomerisierung von Aminoalkenen durch initiale

α -Hydridabstraktion. Der Schlüsselschritt dieser Methode liegt in der Erzeugung eines zyklischen Iminiumions durch die Lewisäure. Dabei reagieren α -unsubstituierte Aminoalkene unter Oxidation zu polyzyklischen Chinolinium-Salzen. Hierbei konnten Produkte der Zyklisierung zweifelsfrei durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Substitution der α -Position führt unter redoxneutraler Zykloisomerisierung zur Bildung eines Hexahydropyrrolochinolins. Durch diese Methode ist der Aufbau polyzyklischer Tetrahydrochinolingerüste unter Ausbildung eines sonst nur schwer zugänglichen quartären Stereozentrums in nur einem Schritt aus einfachen Aminoalkenen möglich. Zudem konnte für beide Systeme ein Weg zur katalytischen Reaktionsführung gefunden werden. Diese Reaktivität liefert den innovativen Zugang zu polyzyklischen Alkaloidgrundgerüsten, unter anderem mit quartärem Stereozentrum.

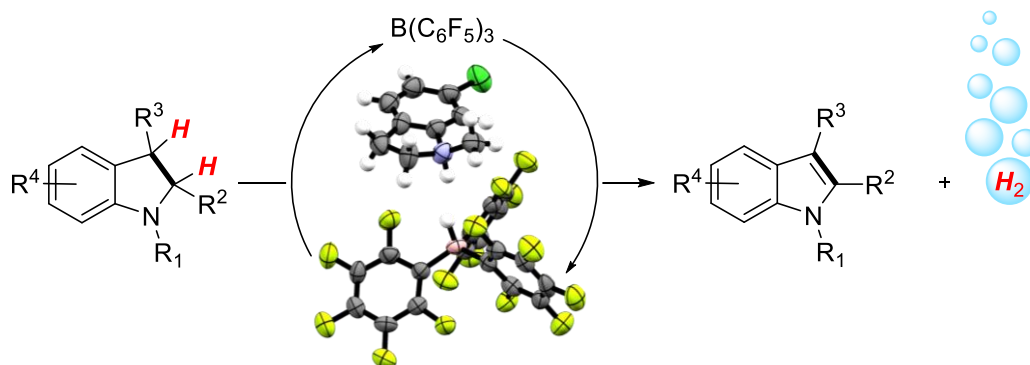


Abbildung 14: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte, akzeptorfreie Dehydrierung von Indolinen.

Im dritten Teil der vorliegenden Dissertation wurde die bislang unbeschriebene metallfreie, Lewisäure-katalysierte Dehydrierung von Indolinen unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff entwickelt. Diese Methode stellt eine effiziente und umweltorientierte Methode zur Oxidation dieser N-Heterozyklen dar. Insgesamt konnten bei einer Katalysatorbeladung von 5 mol% $B(C_6F_5)_3$ *einundzwanzig* unterschiedlich substituierte Indoline in guten bis exzellenten Ausbeuten zu ihren Indol-Analoga oxidiert werden. Außerdem konnte das Substratspektrum zusätzlich um vier weitere N-Heterozyklenklassen, 1,4-Dihydropyridine, Benzothiazoline, Isoindoline und 1,2-Dihydrochinoline, erweitert werden. Die Reaktion verläuft über initiale Hydridabstraktion durch $B(C_6F_5)_3$ an C2-Position und anschließender Deprotonierung an C3-Position. Erstaunlicher Weise liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Abspaltung von molekularem Wasserstoff. Die Bildung des Ammonium-Hydridoborats $[98k-H]^+[H-1]^-$ konnte als wichtige Zwischenstufe mittels Röntgenstrukturanalyse belegt werden.

Das Ziel dieser Arbeit wurde erreicht. Die erschlossenen Reaktivitäten vereinen innovative Synthesemethoden mit grundlegenden Reaktionsschritten. Sowohl die C–C-Bindungsknüpfung, als auch die Oxidation sind alltäglich benötigte Werkzeuge eines Chemikers. Diese Arbeit liefert eine originelle Methode zum Aufbau komplizierter Molekülgerüste. Die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Zyklisomerisierung aus einfachen Vorläufern liefert, auf anderem Weg nur schwer zugängliche, quartäre Stereozentren. Darüber hinaus wurde die metallfreie, akzeptorfreie Dehydrierung entwickelt, die ein umweltorientiertes Protokoll zur effizienten Oxidation von N-Heterozyklen liefert.

6 Experimental Part

6.1 General information

6.1.1 Synthesis and techniques

All preparations containing moisture or air sensitive compounds were carried out in oven dried glassware (120 – 130 °C) under an atmosphere of dry, O₂-free inert gas (Argon 5.0, AIR LIQUIDE) employing SCHLENK line techniques and an inert atmosphere glovebox by MBRAUN (Labmaster 130) or GLOVEBOX SYSTEMS. Liquids were transferred using plastic syringes and steel cannulas. For reactions at low temperatures an immersion cooler by JULABO (FT902) or cooling baths (0 °C: ice/water, -20 °C: ice/NaCl, below -20 °C: acetone/liquid N₂) were used. Solvents were removed under reduced pressure using a rotatory evaporator or using a nitrogen cooling trap for moisture or oxygen sensitive compounds. Flash chromatography was performed under an excess pressure of 0.8 bar with silica gel by MERCK (0.040 – 0.063 mm). Experiments on NMR scale were carried out in Teflon tap sealed J YOUNG NMR tubes.

6.1.2 Reagents and materials

All commercially available substrates were used as received (ABCR, ACROS, ALFA-AESAR, BOULDER SCIENTIFIC COMPANY, SIGMA-ALDRICH, TCI CHEMICALS) 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). Diethyl ether, heptane, hexane, pentane, tetrahydrofuran and toluene were distilled from sodium/benzophenone and were stored over 4 Å molecular sieves under inert atmosphere. Deuterated solvents were obtained from EURISOTOP or DEUTEREO, were degassed by three freeze-pump-thaw cycles and vacuum transferred from sodium/benzophenone (C₆D₆), CaH₂ (CDCl₃, CD₂Cl₂), or were stored over 3 Å molecular sieves in the glovebox without further purification (C₂D₂Cl₄, C₇D₈). Molecular sieves (3 or 4 Å) were dried at 140 °C in vacuum for 24 h prior to use. Hydrogen gas (Hydrogen 5.0, AIR LIQUIDE) was 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 as solutions in spinning mode (standard tubes) or non-spinning mode (J YOUNG tubes) at frequencies as stated below.

Spectrometer	¹ H-NMR	¹¹ B-NMR	¹³ C-NMR	¹⁹ F-NMR	³¹ P-NMR
BRUKER AC 250	250 MHz		62.5 MHz		101 MHz
BRUKER Avance 300	300 MHz		75 MHz	282 MHz	
BRUKER Avance 500	500 MHz	160 MHz	125 MHz		202 MHz

Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ) downfield from tetramethylsilane (TMS) and are referenced to the residual solvent signal of CDCl₃ (7.26 ppm for ¹H-NMR, 77.16 ppm for ¹³C-NMR), CD₂Cl₂ (5.32 ppm for ¹H-NMR, 53.84 ppm for ¹³C-NMR), C₂D₂Cl₄ (5.98 ppm for ¹H-NMR, 73.80 for ¹³C-NMR)^[83], and C₆D₆ (7.16 ppm for ¹H-NMR, 128.1 ppm for ¹³C-NMR) as internal standards.^[84] ¹¹B-NMR, ¹⁹F-NMR, ³¹P-NMR, ¹H-¹⁵N-HMBC-NMR spectra are referenced to BF₃·OEt₂, CFCl₃, 85% H₃PO₄ and NH_{3(l)}, 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 ¹H-¹³C-HMQC, ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹H-COSY, ¹H-¹H-NOESY, ¹H-¹⁵N-HMBC and DEPT135 spectra. The following abbreviations were used: CH₃ = primary (RCH₃), CH₂ = secondary (R₂CH₂), CH = tertiary (R₃CH), C_q = quaternary (R₄C), H_{Ar} = aromatic hydrogen, H_{olefin} = olefinic hydrogen, H_{Alk} = alkyl hydrogen.

Thin layer chromatography (TLC)

TLC was carried out on silica gel coated aluminium plates purchased from MERCK (Kieselgel 60, F254, 0.2 mm) and analyzed by fluorescence using UV light ($\lambda = 254$ nm, UV lamp HERAEUS, model Floutest) or stained using either aqueous potassium permanganate solution, or vanillin solution and subsequent development under a hot air stream.

Mass spectrometry (MS)

All mass spectra were recorded on a WATERS Synapt 2G spectrometer (electrospray ionization, ESI). Molecule fragments are given as mass to charge ratio [m/z], the intensity is normalized to the base signal (100%). The molecule ion is designated as [M⁺].

X-ray single crystal structure analysis

Crystallographic studies were conducted on a BRUKER AXS SMART APEX diffractometer by Dr. U. FLÖRKE at the University of Paderborn.

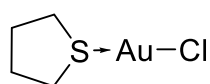
High performance liquid chromatography (HPLC)

For analytical HPLC at chiral stationary phase for the determination of enantiomeric excess (*ee*) a VARIAN 920-LC (column temperature: 15 °C) or MERCK HITACHI L-7000 series (column temperature: room temperature) was used with the following capillary columns: CHIRALPAK-I A, CHIRALPAK-I B, CHIRALPAK-I C, CHIRALPAK AZ-H, CHIRALCEL OJ-H.

6.2 Synthesis, catalysis and characterization

6.2.1 Gold catalyzed enyne cycloisomerization

chloro(tetrahydrothiophene)gold(I) ((tht)AuCl)

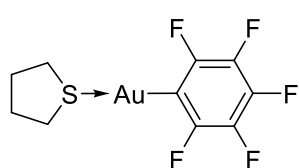


According to a modified literature procedure^[85] gold (99.99%, 5.005 g, 25.53 mmol, 1.000 equiv.) were dissolved in *aqua regia* (130 mL, HCl/HNO₃ 3/1) in a 2 l ERLNMEYER flask over the flame of a BUNSEN burner. The red solution was reduced to ca. 15 mL, diluted with 50 mL concentrated hydrochloric acid and evaporated almost to dryness. This process was repeated two times. After cooling to room temperature, the obtained H[AuCl₄] was dissolved in a mixture of EtOH (380 mL) and distilled water (13 mL). The yellow solution was heated up to 50 °C under stirring and tetrahydrothiophen (tht, 26 mL, 26 g, 0.29 mmol, 11 equiv.) was added dropwise until no further precipitation of (tht)AuCl was observed. The mixture was stirred for another 15 minutes The white precipitate was filtered off and was washed

three times with EtOH (100 mL, 0 °C) and three times with Et₂O (50 mL, 0 °C). After drying under reduced pressure the title compound was obtained as white solid (78%, 6.356 g, 19.83 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 3.40 (bs, 2H, S(CH₂)₂), 2.18 (bs, 2H, S(CH₂CH₂)₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 40.77, 30.96.

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

pentafluorophenyl(tetrahydrothiophene)gold(I) (Au(tht)C₆F₅), 47



Attention aryne formation could be possible!

According to a literature procedure^[59c] a SCHLENK flask was charged with bromopentafluorobenzene (1.235 g, 623.3 μL, 5.000 mmol, 1.000 equiv.) and dissolved in dry Et₂O (30 mL). The solution was cooled to -78 °C and *n*-butyl lithium (2.0 mL, 2.5M in *n*-hexane, 5.0 mmol, 1.0 equiv.) was added dropwise. The color of the solution changed to pink and then to red. The solution was stirred for 1 h at the same temperature. Then (tht)AuCl (1.603 g, 5.000 mmol, 1.000 equiv.) was added as a suspension in dry THF (20 mL) via syringe to the dark red solution and the syringe was washed with dry THF (10 mL). The reaction mixture was stirred for 2 h at -78 °C. The suspension was allowed to warm up to -50 °C by transferring the flask to another cooling bath and stirred at this temperature for 30 minutes. The solvent of the brown greyish mixture was removed at temperatures as low as possible around -30 °C and the black residue thus obtained was extracted with toluene (99%, HPLC grade approx. 10 mL, -30 °C) in order to quench eventual left over organolithium species and the extract was filtered over celite[®] into a flask held at -30 °C. The yellow solution was concentrated under reduced pressure at temperatures as low as possible. A light brown mixture was obtained accompanied by a small amount of gold mirror. The suspension was filtered off and the colorless filtrate was collected in another flask held at -30 °C. As a first fraction a grey solid was obtained. The filtrate was filtered off again in the same manner as before without further manipulation, again a grey solid was obtained (fraction 2). To the cooled filtrated CH₂Cl₂ (5 mL) was added and a white precipitate was observed after a few minutes, which was filtered off (fraction 3). Fraction 1 and 2 were combined, dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated by cooling this solution to -60 °C. The solid was filtered off and a light grey solid was obtained. The title compound was collected in fractions as white and light grey solid (43%, 983.6 mg, 2.175 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 3.43 (dd,

$^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, SCH₂), 2.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, SCH₂CH₂); **$^{19}\text{F-NMR}$** (282 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) $\delta = -116.37 - -116.56$ (m, 2F, *o-F*), -159.62 (t, $^3J_{\text{FF}} = 19.6 \text{ Hz}$, 1F, *p-F*), $-163.08 - -163.33$ (m, 2F, F_{meta}).

The NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[59c]

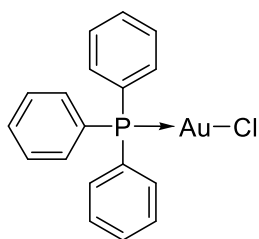
General procedure for the synthesis of phosphine gold(I) chloride complexes (GP1)

In a SCHLENK flask the corresponding phosphine (1.0 equiv.) and Au(tht)Cl (1.0 equiv. for mononuclear complexes; 2.0 equiv. for dinuclear complexes) were dissolved in dry CH₂Cl₂ (0.03M) and stirred overnight at room temperature under exclusion of light. The solvent was removed under reduced pressure and the crude solid was washed with EtOH/Et₂O (1/1, 60 mL/mol regarding the phosphine). The solvents were removed under reduced pressure to obtain the solid complexes.

General procedure for the synthesis of phosphine gold(I) pentafluorophenyl complexes starting from Au(tht)C₆F₅ (GP2)

In a SCHLENK flask the corresponding phosphine (1.0 equiv.) and Au(tht)C₆F₅ (**47**, 1.0 equiv. for mononuclear complexes; 2.0 equiv. for dinuclear complexes) were dissolved in dry CH₂Cl₂ and stirred at room temperature under exclusion of light overnight. The solvent and the generated tetrahydrothiophene was removed under reduced pressure to obtain the solid complexes.

chlorotriphenylphosphinegold(I) (**37**)

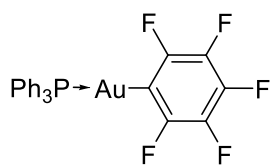


GP1, starting from commercially available triphenylphosphine, white solid, 78%; **$^1\text{H-NMR}$** (300 MHz, 298 K, CDCl₃) $\delta = 7.53 - 7.35$ (m, 15H, H_{Ar}); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, 298 K, CDCl₃) $\delta = 134.24, 134.06, 132.01, 131.97, 129.32, 129.16$; **$^{31}\text{P-NMR}$** (101 MHz, 298 K, CDCl₃) $\delta = 33.91$ (s, 1P, PAu); **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 7.50 -$

7.57 (m, 9H, H_{Ar}), $7.45 - 7.50$ (m, 6H, H_{Ar}); **$^{31}\text{P-NMR}$** (202 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 33.35$ (s).

The NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[87]

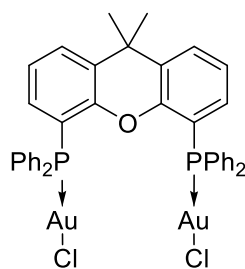
pentafluorophenyl(triphenylphosphine)gold(I) (48)



GP2, starting from commercially available triphenylphosphine, white solid, 55%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2): $\delta = 7.64 - 7.57$ (m, 6H, H_{Ar}), $7.59 - 7.55$ (m, 3H, H_{Ar}), $7.54 - 7.50$ (m, 6H, H_{Ar}); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 134.81, 134.70, 132.16, 132.14, 130.52, 130.08, 129.78, 129.69$; $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = -116.37 - -116.50$ (m, 2F, *o*-F), -159.23 (t, $^3J_{\text{FF}} = 19.9$ Hz, 1F, *p*-F), $-162.83 - -163.10$ (m, 2F, *m*-F); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, 303 K, CD_2Cl_2): $\delta = 42.23$ (s, 1P, PAu).

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

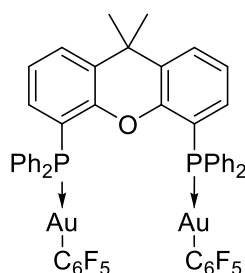
dichloro((4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene)bis(gold(I)) (xantphos(AuCl)₂, 38)



GP1, starting from commercially available xantphos, 98%; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 298 K, CDCl_3) $\delta = 7.69$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, PCCHCHCH), $7.51 - 7.25$ (m, 20H, H_{Ar}), 7.11 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 2H, PCCH), 6.50 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, 7.7 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, PCCH), 1.74 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 298 K, CDCl_3) $\delta = 152.59$ (Cq), $135.43 - 133.70$ (CH), 133.10 (Cq), 131.50 (Cq), 129.55 (CH), 129.48 (CH), $129.12 - 128.87$ (CH), $124.53 - 124.27$ (CH), 116.50 (CH), 34.59 (Cq), 31.58 (CH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.73$ (s); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 7.63$ (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, $\text{C}_{1/8}\text{H}$), $7.39 - 7.44$ (m, 4H, *p*-CH), $7.24 - 7.34$ (m, 16H, *o*-CH, *m*-CH), 7.06 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1.4$ Hz, 2H, $\text{C}_{2/7}\text{H}$), 6.45 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, $\text{C}_{3/6}\text{H}$), 1.69 (s, 6H, CH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, 303 K, CDCl_3): $\delta = 23.71$ (s, 2P, PAu).

The NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[89]

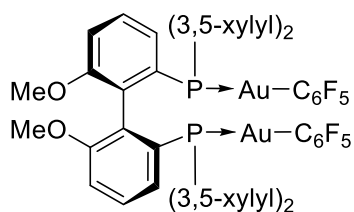
dipentafluorophenyl((4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene)bis(gold(I)) (xantphos(AuC₆F₅)₂, 49)



In a SCHLENK flask bromopentafluorobenzene (24.7 mg, 100 μ mol, 1.00 equiv.) were dissolved in dry Et₂O (2.1 mL) and cooled to -78 °C. To the solution *n*-butyllithium (0.04 mL, 2.5M in *n*-hexane, 0.1 mmol, 1 equiv.) was added and stirred for 1 in order to quench eventual left over organolithium species. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was washed with EtOH

(0 °C, 5 mL) and *n*-hexane (20 mL). The residue was dried under reduced pressure and the title compound was obtained as a grey solid (82%, 535 mg, 409 μ mol); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, C₆D₆) δ = 7.45 – 7.41 (m, 8H, H_{Ar}), 7.09 – 7.07 (m, 2H, H_{Ar}), 6.89 – 6.82 (m, 12H, H_{Ar}), 6.64 – 6.59 (m, 4H, H_{Ar}), 1.30 (s, 6H, CH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 7.70 – 7.69 (m, 2H, H_{Ar}), 7.42 – 7.39 (m, 4H, H_{Ar}), 7.32 – 7.25 (m, 16H, H_{Ar}), 7.13 – 7.10 (m, 2H, H_{Ar}), 6.53 – 6.48 (m, 2H, H_{Ar}), 1.74 (s, 6H, C(CH₃)₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 152.93, 152.88, 134.49, 134.38, 133.49, 133.47, 131.69, 131.66, 131.45, 131.02, 129.74, 129.43, 129.34, 124.79, 124.73, 117.94, 117.55, 35.03, 31.76; ¹⁹F-NMR (282 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ = -114.96 (d, ³J_{FF} = 32.6 Hz, 4F, *o*-F), -160.66 (t, ³J_{FF} = 20.0 Hz, 2F, *p*-F), -163.64 – -163.81 (m, 4F, *m*-F); ³¹P{H}-NMR (202 MHz, 303 K, C₆D₆) δ = 32.94 (s, 2P, PAu); ³¹P{H}-NMR (202 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 32.54 (s, 2P, PAu).

(S)-(6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-diyl)bis[bis(3,5-dimethylphenyl)phosphino-gold(I)pentafluorobenzol] ((S)-3,5-xylyl-MeO-BIPHEP(AuC₆F₅)₂, ((S)-45))

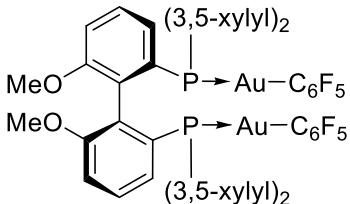


GP2, starting from commercially available (*S*)-MeO-xylyl-BIPHEP, 82%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = ;7.27 – 7.23 (m, 6H, H_{Ar}), 7.06 – 6.97 (m, 8H, H_{Ar}), 6.87 (bs, 2H, H_{Ar}), 6.82 – 6.80 (m, 2H, H_{Ar}), 3.47 (s, 6H, OCH₃), 2.26 (s, 12H, CH₃), 2.14 (s, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CD₂Cl₂)

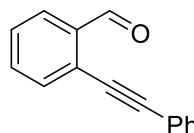
δ = 157.75, 157.65, 138.27, 138.22, 138.17, 138.14, 132.93, 132.57, 132.55, 132.49, 132.41, 132.39, 132.25, 132.14, 131.84, 131.73, 130.99, 130.55, 130.51, 130.46, 130.32, 129.69, 129.62, 129.06, 128.63, 128.28, 128.26, 113.95, 54.91, 21.02, 20.78; ¹⁹F-NMR (282 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = -114.42 – -114.53 (m, 2F, *o*-F), -160.54 (t,

$^3J_{FF} = 20.0$ Hz, 1F, *p*-F), $-163.43 - -163.62$ (m, 2F, *m*-F); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 33.14$ (quint, $^{4/5}J_{PF} = 6.8$ Hz, 2P, PAu).

(R)-(6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-diyl)bis[bis(3,5-dimethylphenyl)phosphino-gold(I)pentafluorobenzol] ((R)-3,5-xylyl-MeO- BIPHEP(AuC₆F₅)₂, (R)-45)

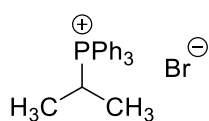
 GP2, starting from commercially available (*R*)-MeO-xylyl-BIPHEP, 88%; ^1H -NMR (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 7.27 - 7.23$ (m, 6H, H_{Ar}), $7.06 - 6.97$ (m, 8H, H_{Ar}), 6.87 (bs, 2H, H_{Ar}), $6.82 - 6.80$ (m, 2H, H_{Ar}), 3.46 (s, 6H, OCH₃), 2.26 (s, 12H, CH₃), 2.14 (s, 12H, CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 158.23, 158.13, 138.75, 138.71, 138.65, 138.61, 133.40, 133.03, 132.97, 132.87, 132.72, 132.61, 132.32, 132.20, 131.47, 131.09, 130.80, 130.17, 130.10, 129.54, 129.10, 128.76, 114.43, 55.39, 21.50, 21.26$; ^{19}F -NMR (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): $\delta = -114.42 - -114.55$ (m, 2F, *o*-F), -160.54 (t, $^3J_{FF} = 20.1$ Hz, 1F, *p*-F), $-163.41 - -163.66$ (m, 2F, *m*-F); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, 303 K, CD_2Cl_2): $\delta = 33.14$ (quint, $^{4/5}J_{PF} = 7.4$ Hz, 2P, PAu).

2-(phenylethynyl)benzaldehyde



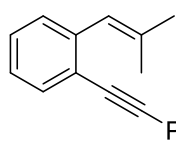
A vial was charged with tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (69.3 mg, 6.00 μmol , 10.0 mol%) and copper(I) iodide (22.9 mg, 2.00 μmol , 20.0 mol%). The solids were suspended in THF (8 mL), then trimethylamine (1.1 mL, 0.81 g, 8.0 mmol, 1.3 equiv.), phenylacetylene (919 mg, 9.00 mmol, 1.50 equiv.) and 2-bromobenzaldehyde (1.110 g, 6.000 mmol, 1.000 equiv.) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Water (30 mL) and CH_2Cl_2 (30 mL) were added, as 2-bromobenzaldehyde was consumed as determined by TLC. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3x 30 mL). The solvent of the combined organic layers was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , *c*Hex) to obtain the title compound as a light brown oil (79%, 978.2 mg, 4.747 mmol). ^1H -NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 10.65$ (d, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, 1H, CHO), $7.95 - 7.93$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.64 - 7.62$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.57 - 7.54$ (m, 3H, H_{Ar}), $7.44 - 7.41$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.39 - 7.36$ (m, 3H, H_{Ar}).

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

isopropyltriphenylphosphonium bromide

According to a slightly modified literature procedure^[91] in a SCHLENK bomb with J. YOUNG Teflon tap triphenylphosphine (7.87 g, 30.0 mmol, 1.00 equiv.) and 2-bromopropane (12.9 g, 105 mmol, 3.50 equiv.) were dissolved in toluene (45 mL) and the solution was heated to 140 °C for 5 days. The mixture was transferred into a round bottom flask by dissolving in CH₂Cl₂. The solvent was removed under reduced pressure and the solid was washed with THF and Et₂O. Drying under reduced pressure yielded a white solid (54%, 6.33 g, 16.4 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.92 – 7.88 (m, 6H, H_{Ar}), 7.74 – 7.69 (m, 3H, H_{Ar}), 7.67 – 7.62 (m, 6H, H_{Ar}), 5.32 (dsept, ³J_{HP} = 11.0 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 1.28 (dd, ³J_{HP} = 18.9 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

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

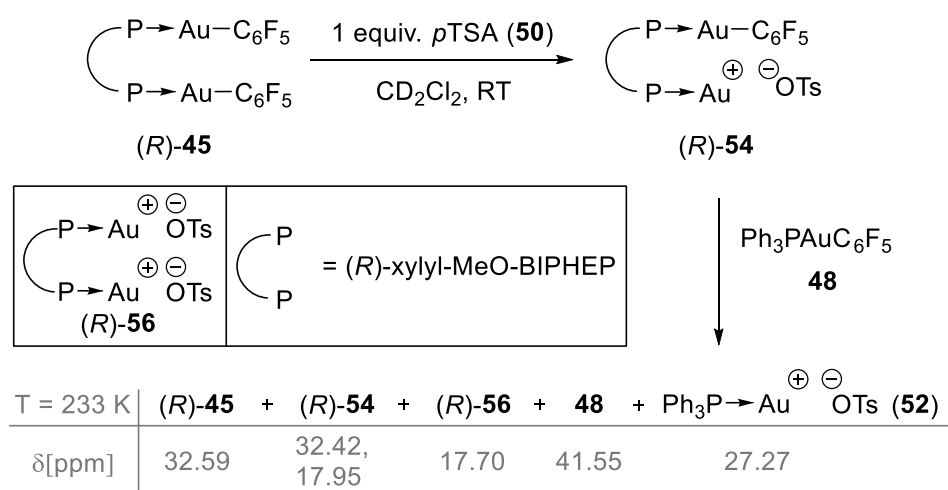
2',2'-Dimethyl-*o*-(phenylethenyl)styrene (43)

According to a slightly modified literature procedure^[54a] in a SCHLENK flask *isopropyltriphenylphosphonium bromide* (3.384 g, 8.784 mmol, 1.100 equiv.) was dissolved in THF (24 mL) and cooled to 0 °C. Then *n*-butyllithium (3.2 mL, 2.5M in *n*-hexane, 0.51 g, 8.0 mmol, 1.0 equiv.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 20 minutes at this temperature, then 2-(phenylethynyl)benzaldehyde (1.646 g, 7.985 mmol, 1.00 equiv.) was slowly added. The mixture was allowed to warm up to room temperature and was stirred overnight. Water and CH₂Cl₂ were added to the resulting brown mixture. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3x 20 mL). The solvent of the combined organic layers was removed and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, *c*Hex) to obtain the product as a colorless liquid (54%, 1.001 g, 4.309 mmol). **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.55 – 7.52 (m, 3H, H_{Ar}), 7.37 – 7.33 (m, 3H, H_{Ar}), 7.30 – 7.29 (m, 2H, H_{Ar}), 7.21 – 7.17 (m, 1H, H_{Ar}), 6.59 – 6.57 (m, 1H, H_{olefin}), 1.98 (d, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 1.85 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 3H, CH₃).

The NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[54a]

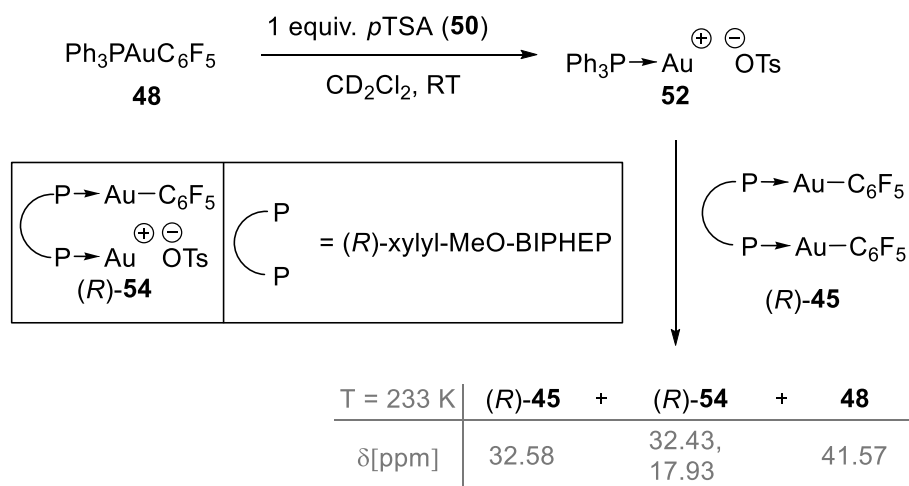
Ligand exchange control experiments

In a glove box a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with the dinuclear gold(I) complex (*R*)-**45** (11.4 mg, 8.00 μmol , 1.00 equiv.) and *p*TsOH·H₂O (1.5 mg, 8.0 μmol , 1.0 equiv.). The mixture was dissolved in CD₂Cl₂ (0.24M) and the activation of to the monocationic gold(I) complex (*R*)-**54** monitored *via* ¹H- and ³¹P-NMR spectroscopy. Then pentafluorophenyl(triphenylphosphine)gold(I) (**48**, 5.0 mg, 8.0 μmol , 1.0 equiv.) was added under argon atmosphere. The obtained solution was analyzed *via* ³¹P-NMR spectroscopy at 303 K and 233 K. The observed chemical shifts were assigned to the products, depicted in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**



Scheme 51: Ligand exchange control experiment starting from complex (*R*)-**45**.

In a glove box a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with pentafluorophenyl(triphenylphosphine)gold(I) (**48**, 5.0 mg, 8.0 μmol , 1.0 equiv.) and *p*TsOH·H₂O (1.5 mg, 8.0 μmol , 1.0 equiv.). The mixture was dissolved in CD₂Cl₂ (0.24M) and the activation to the complex **52** was monitored *via* ¹H- and ³¹P-NMR spectroscopy. Then the dinuclear gold(I) complex (*R*)-**45** (11.4 mg, 8.00 μmol , 1.00 equiv.) was added under argon atmosphere. The obtained solution was analyzed *via* ³¹P-NMR spectroscopy at 303 K and 233 K. The observed chemical shifts were assigned to the products, depicted in Scheme 52.

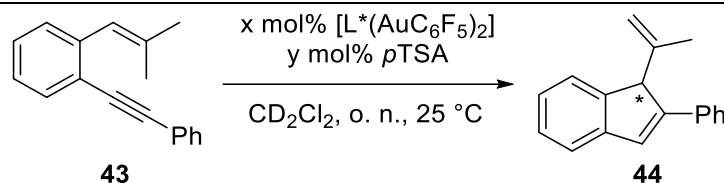


Scheme 52: Ligand exchange control experiment starting from complex **48**.

General procedure for the gold(I) catalyzed enyne cyclization of 2',2'-Dimethyl-*o*-(phenylethenyl)styrene (**43**) (GP3)

In a glove box a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with the dinuclear gold(I) complex ((*S*)-**45** or (*R*)-**45**, see table below) and *p*TsOH·H₂O (see table below). The mixture was dissolved in CD₂Cl₂ (0.24M) and the activation of the gold(I) complexes was monitored *via* ¹H- and ³¹P-NMR spectroscopy. Then 2',2'-Dimethyl-*o*-(phenylethenyl)styrene (**43**), 1 equiv.) was added to the solution and the NMR tube was subjected to controlled motion (HEIDOLPH Polymax 1040, 3 rpm) at room temperature overnight. After determination of the consumption of the starting material, the solvent of the reaction mixture was removed under reduced pressure and the residue was filtered over a silica/cotton filled PASTEUR pipette with *c*Hex. After removal of the solvent under reduced pressure the obtained solid was subjected to HPLC analysis to determine the enantiomeric excess.

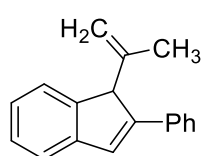
The absolute configuration of the product was assigned in comparison to the literature.^[54a]



entry	x [mol%]	y [mol%]	L*	product	% ee
1	2.5	5.5	(S)- 42	(S)- 44	63
2	2.5	5.5	(R)- 42	(R)- 44	60
3	5.0	0	(S)- 42	(S)- 44	– ^a
4	0	100	–		– ^a
5	5.0	5.0	(S)- 42	(S)- 44	61
6	5.0	5.0	(S)- 42	(S)- 44	61 ^b
7	5.0	5.0	(R)- 42	(R)- 44	59
8	5.0	5.0	(R)- 42	(R)- 44	– ^c

^a product formation was not observed by ¹H-NMR spectroscopy ^b First the reaction of the substrate **43** with complex (S)-**45** was tested (entry 3), then *p*TSA was added to the reaction mixture. ^c The reaction was performed at –40 °C. 9% conversion after 4 d, determined *via* ¹H-NMR spectroscopy. The sample was not analyzed via HPLC.

2-phenyl-1-(prop-1-en-2-yl)-1H-indene (**44**)



For HPLC calibration a racemic sample was synthesized:

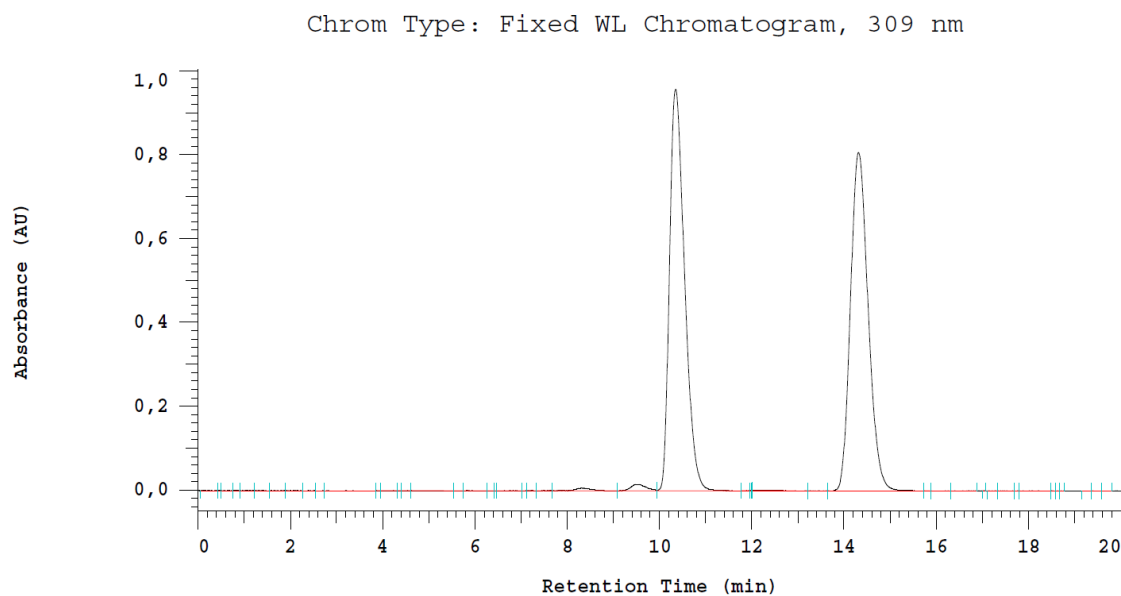
In a glovebox a vial was charged with xantphos(AuC₆F₅)₂ (**49**, 7.8 mg, 6.0 μmol, 0.025 equiv.) and *p*TsOH·H₂O (2.3 mg, 12 μmol, 0.050 equiv.).

The solids were dissolved in CH₂Cl₂, 2',2'-Dimethyl-*o*-(phenylethenyl)styrene (**43**, 55.8 mg, 0.240 mmol, 1.00 equiv.) was added and the mixture was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, *c*Hex) to obtain the title compound as a light yellow solid (70%, 38.8 mg, 0.167 mmol). ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 7.68 – 7.66 (m, 2H, H_{Ar}), 7.40 – 7.35 (m, 3H, H_{Ar}), 7.30 – 7.25 (m, 3H, H_{Ar}), 7.22 – 7.18 (m, 1H, H_{Ar}), 5.35 – 5.34 (m, 1H, H_{olefin}), 5.08 – 5.07 (m, 1H, H_{olefin}), 4.61 (bs, 1H, H_{olefin}), 1.14 (dd, ⁴J_{HH} = 1.4, 0.8 Hz, 3H, CH₃).

The NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[54a]

HPLC calibration for the racemic sample of **44** above:

Column: CHIRALCEL OJ-H; Eluent: 90/10 (*n*-hexane/*i*PrOH); flow: 0.6 mL min⁻¹

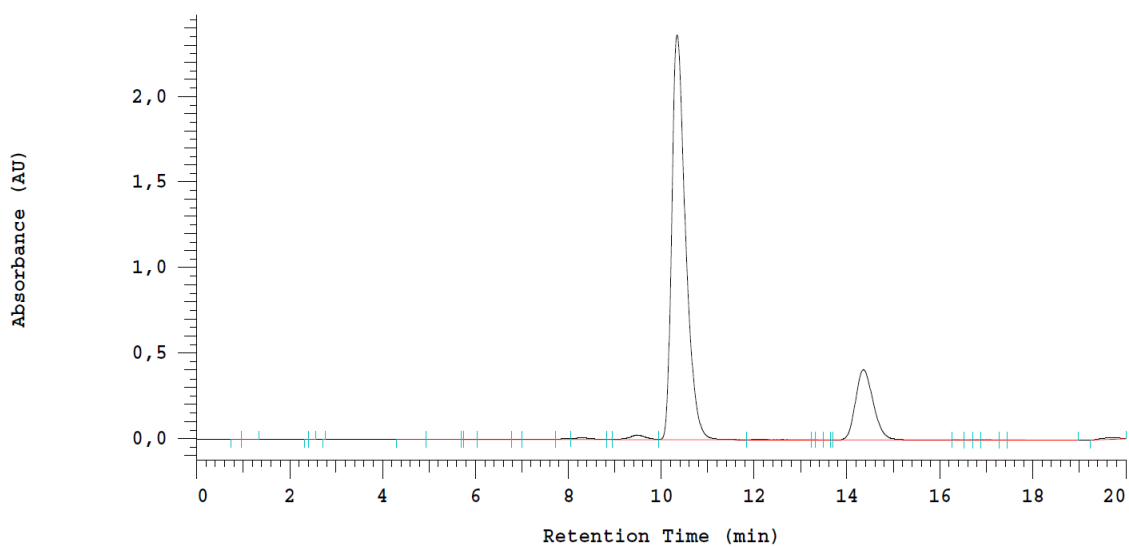


All HPLC analyses for the enantioselective catalyzed reactions (compare table GP3) were performed with the following method:

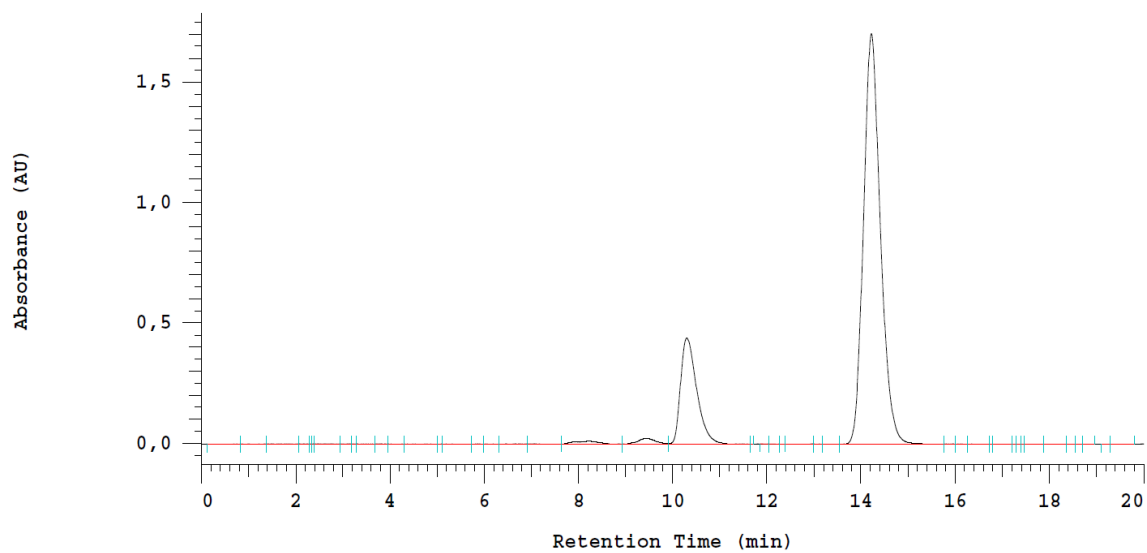
Column: CHIRALCEL OJ-H; Eluent: 90/10 (*n*-hexane/*i*PrOH); flow: 0.6 mL min⁻¹

Entry 1, 63% *ee*

Chrom Type: Fixed WL Chromatogram, 309 nm

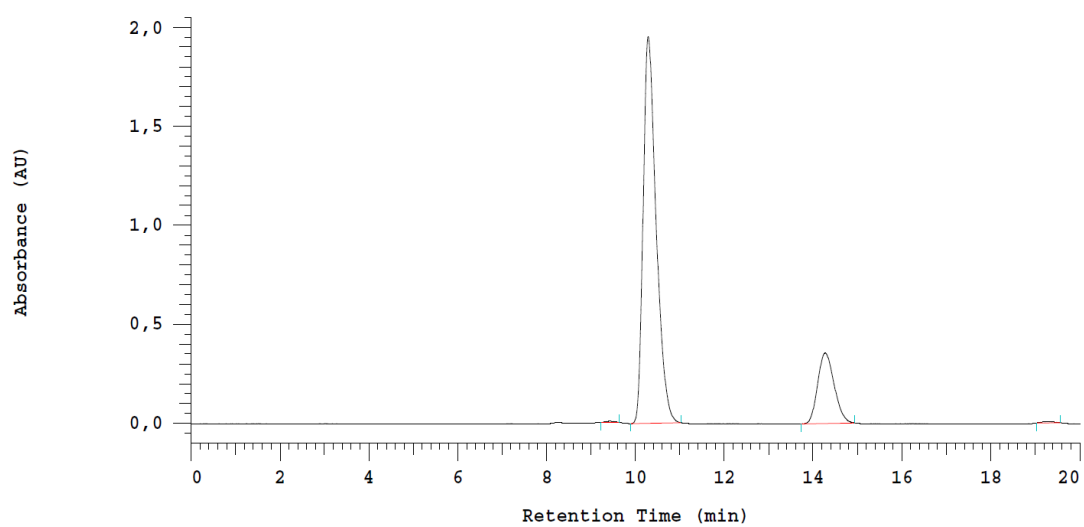
Entry 2, 60% *ee*

Chrom Type: Fixed WL Chromatogram, 309 nm

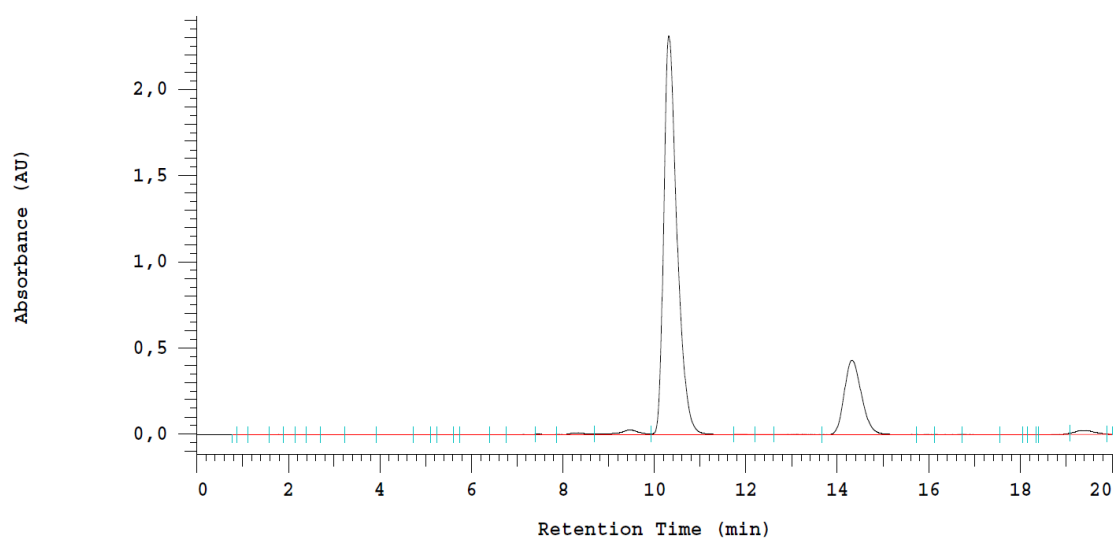


Entry 5, 61% *ee*

Chrom Type: Fixed WL Chromatogram, 309 nm

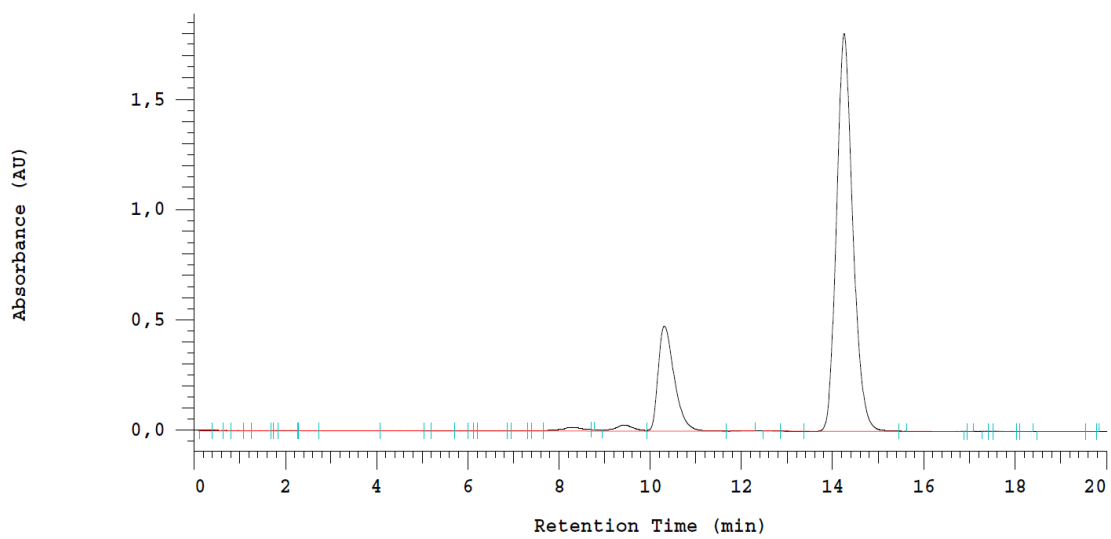
Entry 6, 61% *ee*

Chrom Type: Fixed WL Chromatogram, 309 nm



Entry 7, 59% *ee*

Chrom Type: Fixed WL Chromatogram, 309 nm



6.2.2 Borane catalyzed cycloisomerization

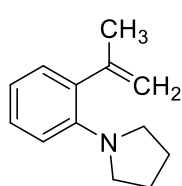
Parts of the chapter 6.2.2 were taken from the supporting information of a publication by the author.^[74]

Teile des Kapitels 6.2.2 wurden aus der Zusatzinformation einer Publikation des Autors in einer Fachzeitschrift übernommen.^[74]

6.2.2.1 General procedure for the synthesis of *N,N*-dialkylated anilines (GP4)

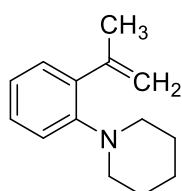
According to a literature procedure^[68] a vial was charged with potassium iodide (2.20 equiv.), potassium carbonate (2.20 equiv.), the aniline derivative (1.30 equiv.), the corresponding (di-)bromide (1.00 equiv. or 2.60 equiv. for benzyl bromide) and MeCN (0.78 M). The mixture was stirred overnight at 90 °C. The reaction mixture was then cooled to room temperature, filtered and washed with EtOAc. The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure followed by column chromatography (SiO₂, *c*Hex) to yield the alkylated amines.

2-isopropenyl-1-pyrrolidino benzene (63)



GP4 starting from commercially available 2-isopropenylaniline and 1,4-dibromobutane, colorless oil, 82%; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.24 – 7.21 (m, 1H, H_{Ar}), 7.18 – 7.16 (m, 1H, H_{Ar}), 6.89 – 6.84 (m, 2H, H_{Ar}), 5.16 – 5.15 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 5.10 – 5.09 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 3.29 – 3.26 (m, 4H, N(CH₂)₂), 2.14 (dd, ⁴J_{HH} = 1.5, 0.9 Hz, 3H, CH₃), 1.96 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 148.14, 147.46, 133.20, 130.41, 127.68, 118.58, 114.73, 113.96, 50.49, 25.32, 22.68; **HRMS (ESI +)** exact mass for [MH]⁺ (C₁₃H₁₈N): calc *m/z* 188.1439, found 188.1434.

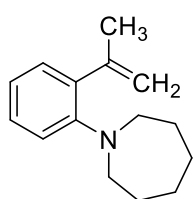
2-isopropenyl-1-piperidino benzene (64)



GP4 starting from commercially available 2-isopropenylaniline and 1,5-dibromopentane, colorless oil, 90%; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.25 – 7.22 (m, 1H, H_{Ar}), 7.18 – 7.16 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02 – 6.96 (m, 2H, H_{Ar}), 5.11 – 5.10 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 5.09 – 5.07 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 2.97 (dd, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 4H, N(CH₂)₂), 2.24 – 2.23 (m, 3H, CH₃), 1.70 (dt, ³J_{HH} = 10.9, 5.4 Hz, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 1.55 (dt, ³J_{HH} = 11.3, 5.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K,

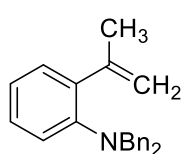
CDCl₃) δ = 151.47, 148.21, 138.42, 130.24, 128.06, 122.20, 118.63, 114.19, 53.10, 26.65, 24.55, 21.89; **HRMS (ESI +)** exact mass for [MH]⁺ (C₁₄H₂₀N): calc m/z 202.1596, found 202.1593.

2-isopropenyl-1-azepano benzene (65)



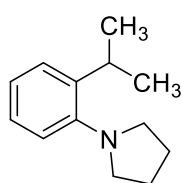
GP4 starting from commercially available 2-isopropenylaniline and 1,6-dibromohexane, colorless oil, 29%; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.20 – 7.17 (m, 1H, H_{Ar}), 7.12 – 7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.04 – 7.03 (m, 1H, H_{Ar}), 5.08 – 5.06 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 5.00 – 5.00 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 3.24 (dd, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 4H, N(CH₂)₂), 2.15 (dd, ⁴J_{HH} = 1.3, 0.9 Hz, 3H, CH₃), 1.74 – 1.71 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 1.67 (dt, ³J_{HH} = 6.0, 3.0 Hz, 4H, N(CH₂CH₂CH₂)₂); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 152.09, 148.36, 137.64, 130.37, 127.83, 121.13, 119.88, 113.84, 55.07, 29.35, 27.60, 22.64; **HRMS (ESI +)** exact mass for [MH]⁺ (C₁₅H₂₂N): calc m/z 216.1752, found 216.1759.

2-isopropenyl-dibenzyl aniline (66)



GP4 starting from commercially available 2-isopropenylaniline and benzyl bromide, light yellow highly viscous oil, 70%; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.38 – 7.35 (m, 4H, H_{Ar}), 7.34 – 7.30 (m, 3H, H_{Ar}), 7.26 – 7.25 (m, 4H, H_{Ar}), 7.23 – 7.21 (m, 1H, H_{Ar}), 7.09 – 7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 6.95 – 6.94 (m, 1H, H_{Ar}), 5.28 – 5.27 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 5.24 (bs, 1H, C(CH₃)CH₂), 4.27 (s, 4H, N(CH₂)₂), 2.41 (bs, 3H, CH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 148.46, 147.90, 138.33, 138.23, 130.62, 129.20, 128.33, 127.72, 127.08, 122.38, 121.35, 115.02, 55.61, 22.73; **HRMS (ESI +)** exact mass for [MH]⁺ (C₂₃H₂₄N): calc m/z 314.1909, found 314.1917.

2-isopropyl-1-pyrrolidino benzene (68)

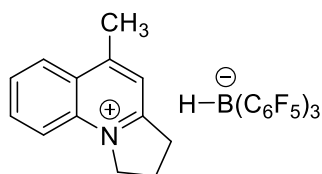


GP4 starting from commercially available 2-isopropylaniline and 1,4-dibromobutane, orange oil, 35%; **¹H-NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.27 – 7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.16 – 7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.06 – 6.98 (m, 2H, H_{Ar}), 3.42 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.12 – 3.08 (m, 4H, N(CH₂)₂), 1.95 – 1.91 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 1.24 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, tol-d₈) δ = 7.20 – 7.18 (m, 1H, H_{Ar}), 7.08 – 7.04 (m, 1H, H_{Ar}), 7.00 – 6.95 (m, 2H, H_{Ar}), 3.53 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.91 – 2.88 (m, 4H, N(CH₂)₂),

1.68 – 1.62 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 7.26 – 7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.13 – 7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.04 – 7.02 (m, 1H, H_{Ar}), 7.00 – 6.97 (m, 1H, H_{Ar}), 3.42 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.12 – 3.10 (m, 4H, N(CH₂)₂), 1.94 – 1.92 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 1.25 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 148.75, 142.57, 136.82, 126.23, 122.34, 118.37, 52.98, 27.70, 25.13, 24.57.

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

6.2.2.2 5-methyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[1,2-a]quinolin-10-ium hydrido(tris(pentafluoro-phenyl)borane) (67)



This experiment was carried out in four parallel experiments, to obtain a large amount of product for subsection to ¹H,¹⁵N-HMBC-NMR-septctoscopy. Four J. YOUNG NMR tubes with Teflon tap were charged with 2-*isopropyl*-1-pyrrolidino benzene (**63**, 18.7 mg, 100 μmol, 1.00 equiv.) and B(C₆F₅)₃ (**1**, 51.2 mg, 100 μmol), respectively. The mixtures were dissolved in the C₂D₂Cl₄ (0.8M) and heated to 150 °C for 40 minutes. The obtained reaction mixture was analyzed by ¹H-NMR-spectroscopy. ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 8.30 – 8.28 (m, 1H, H_{Ar}), 8.14 – 8.11 (m, 1H, H_{Ar}), 7.96 – 7.93 (m, 2H, H_{Ar}), 7.68 (s, 1H, H₃CCCH), 4.98 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, NCH₂), 3.70 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, NCCH₂), 2.96 (s, 3H, CH₃), 2.67 (quint. ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, NCH₂CH₂).

The reaction mixtures of the four experiments were combined under argon atmosphere and the solvent was removed under reduced pressure. The obtained sticky solid was washed with dry *n*-pentane (approx. 5 mL) under an argon atmosphere to obtain a yellow solid. The crude product analyzed by NMR-Spectroscopy. ¹¹B-NMR (160 MHz, C₂D₂Cl₄) δ = -12.81 (s, imp.), -24.91 (bs, [H-B(C₆F₅)₃]⁻).

In the ¹H,¹⁵N-HMBC-NMR-spectrum the coupling signals (193.9/7.68, “a”), (193.9/4.98, “b”), among others, approve the cyclization (Figure 15).

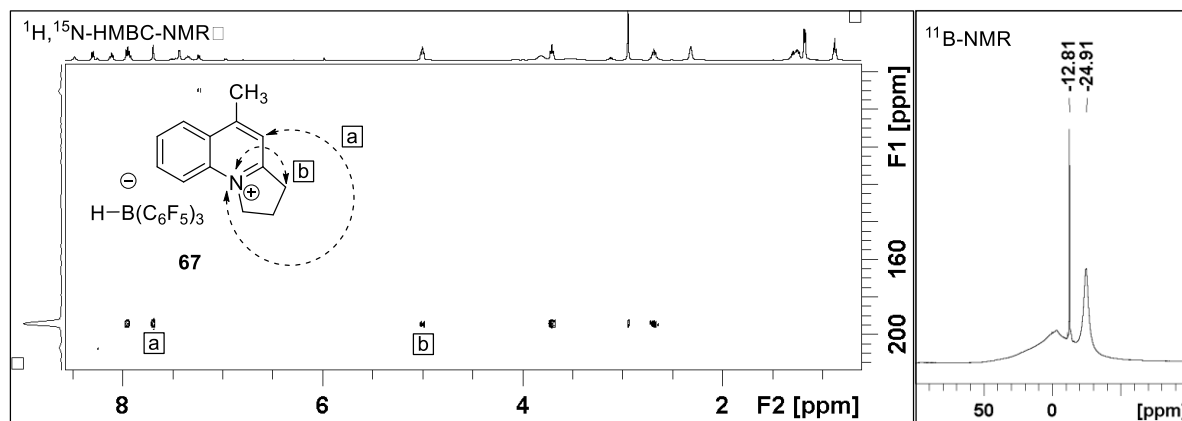
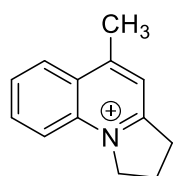


Figure 15: ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR and ^{11}B -NMR of quinonolinium hydridoborat **67**.



In another experiment, a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with 2-isopropyl-1-pyrrolidino benzene (**63**, 9.4 mg, 50.0 μmol , 1.00 equiv.) and B(C₆F₅)₃ (**1**, 25.6 mg, 50.0 μmol). The mixture was dissolved in the C₂D₂Cl₄ (0.8M) and heated to reflux overnight. The solvent was removed under reduced pressure and a sticky solid was obtained. This solid was washed with dry *n*-pentane (approx. 5 mL) under an argon atmosphere to obtain a yellow solid. For the assignments of the NMR-Data, 2D-NMR-spectroscopy was taken into account. The product was not isolated. ^1H -NMR (500 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 8.30 – 8.29 (m, 1H, H_{Ar}), 8.15 – 8.12 (m, 1H, H_{Ar}), 7.97 – 7.94 (m, 2H, H_{Ar}), 7.69 (s, 1H, H₃CCCH), 4.99 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 2H, NCH₂), 3.70 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H, NCCH₂), 2.96 (s, 3H, CH₃), 2.67 (quint. $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, NCH₂CH₂); ^{13}C -NMR (125 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 160.41 (C_q), 158.62 (C_q), 135.84 (C_q), 135.62 (CH), 129.88 (CH), 127.75 (C_q), 126.44 (CH), 119.63 (H₃CCCH), 118.17 (CH), 55.71 (NCH₂), 33.87 (NCCH₂), 20.16 (CH₃), 20.03 (NCH₂CH₂).

In the ^1H , ^1H -COSY-NMR-spectrum the coupling signals (7.69/2.96, “a”) and (7.69/3.70, “b”) approve the cyclized quinolinium ion **67** (Figure 16). These long range $^4J_{\text{HH}}$ scalar couplings are in agreement with ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum, considering the ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR spectrum.

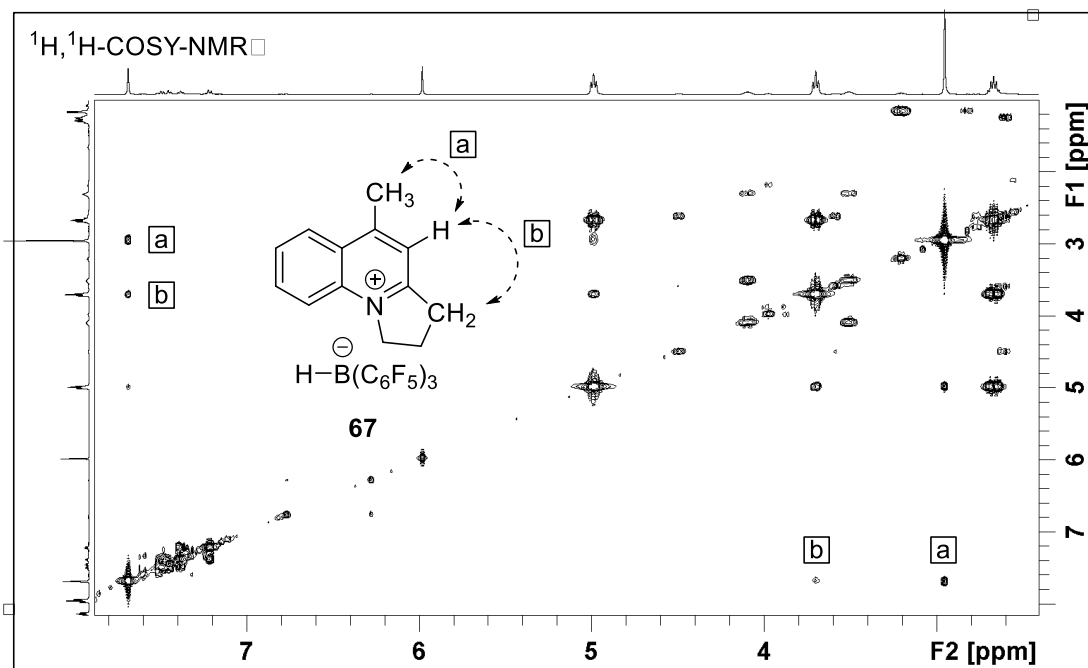


Figure 16: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-spectrum of the stoichiometric reaction of **63** and **1**.

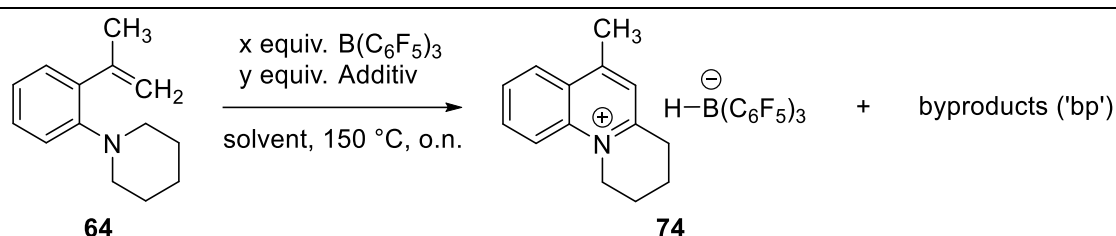
The experiment described above, was repeated in a 450 μmol scale in a SCHLENK bomb with Teflon tap in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ at 150 $^\circ\text{C}$ overnight. Treatment as stated above furnished a yellow solid. The NMR-data is in agreement with the experiment described above. The solid was further characterized by ESI-MS. **HRMS (ESI +)** exact mass for [Iminium cation] $^+$ [$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}$] $^+$: calc m/z 184.1121, found 184.1108; **HRMS (ESI -)** exact mass for [$\text{Cl-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] $^-$ [$\text{C}_{18}\text{BF}_{15}\text{Cl}$] $^-$: calc. m/z 546.9542, found 546.9542.

Preparation of an ^1H -NMR reference sample of the reaction mixture containing amino alkane **68** and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) in equal amounts

A J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with 2-isopropyl-1-piperidino benzene (**68**, 10.1 mg, 50.0 μmol , 1.00 equiv.) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**, 2.6 mg, 5.0 μmol , 0.10 equiv.). The mixture was dissolved in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ and heated up to 120 $^\circ\text{C}$ overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**, 23.0 mg, 44.9 μmol , 0.90 equiv.) was added. From this mixture a suitable ^1H -NMR spectrum was observed (see Abbildung 8 page 40).

6.2.2.3 Additive screening for the synthesis of the quinolinium hydridoborate **74** via cyclization reaction of the aminoalkene **64** in a 0.05 mmol scale with stoichiometric amount of $B(C_6F_5)_3$ (**1**). (GP 5)

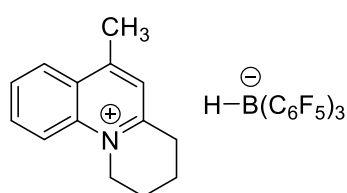
A J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with 2-isopropenyl-1-piperidino benzene (**64**, 10.1 mg, 50.0 μ mol, 1.00 equiv.) and $B(C_6F_5)_3$ (**1**, see table below) and an additive as stated below. The mixture was dissolved in the given solvent (0.8M) and heated to 150 °C overnight. The ratio of the quinolinium hydridoborate **74** to the byproducts was determined after complete consumption of the substrate by the integrals of the corresponding CH_3 -group signals in the 1H -NMR spectra.



Entry	x	Additive	y	solvent	conversion	74 : bp
1	1	-	-	tol- d_8	quant.	1.3 : 1
2	1	-	-	$C_2D_2Cl_4$	quant.	1.2 : 1
3	2	73	2	$C_2D_2Cl_4$	quant.	1.2 : 1
4	1	73	5	$C_2D_2Cl_4$	quant.	1 : 1
5	1	72	1	$C_2D_2Cl_4$	quant.	2.3 : 1
6	1	72	4	$C_2D_2Cl_4$	quant.	4.5 : 1 ^a
7	0.2	72	10	$C_2D_2Cl_4$	50%	1.1:1
8	0.2	72	10	$C_2D_2Cl_4$	64%	0.7:1 ^b

^a The reaction mixture was heated for 2 d until complete consumption of the substrate was observed. ^b The reaction was performed with aminoalkene **63**.

6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-a]quinolin-11-ium hydrido(tris(pentafluorophenyl)borane) (**74**)

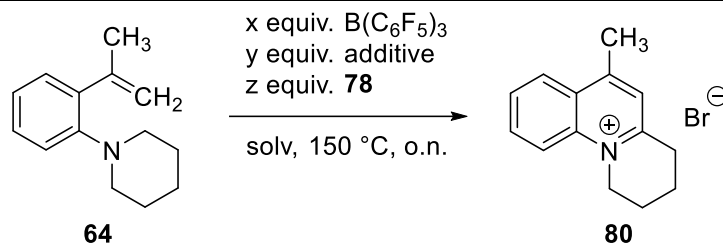


GP5, entry 2, 2 hours heating, the product was not isolated; 1H -NMR (500 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = 8.26 – 8.24 (m, 1H, H_{Ar}), 8.17 – 8.14 (m, 1H, H_{Ar}), 8.12 – 8.06 (m, 1H, H_{Ar}), 7.95 – 7.90 (m, 1H, H_{Ar}), 7.49 (s, 1H, H_3CCCH), 4.72 (dd,

$^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, 2H, NCH_2), 3.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, NCCH_2), 2.88 (s, 3H, CH_3), 2.34 – 2.26 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.10 – 2.02 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$).

6.2.2.4 Additive screening for the synthesis of the quinolinium bromide **80** via cyclization reaction of the aminoalkene **64** in a 0.05 mmol scale with catalytic amount of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**). (GP 6)

A J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with 2-isopropenyl-1-piperidino benzene (**64**, 10.1 mg, 50.0 μmol , 1.00 equiv.), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**, see table below), an additive and 1-bromo-3-methylbut-2-ene (**78**) as stated below. The mixture was dissolved in the solvent (0.8M) and heated to 150 °C overnight. The ratio of the quinolinium bromide **80** to the byproducts was determined after complete consumption of the substrate by the integrals of the corresponding CH_3 -group signals in the ^1H -NMR spectra.



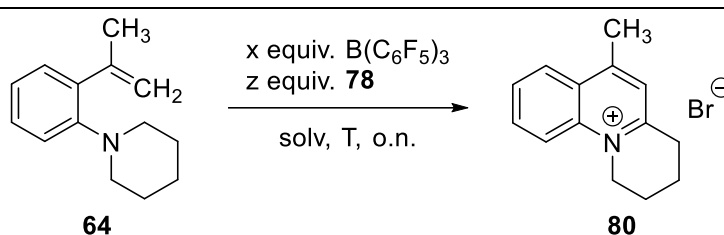
entry	x	additive	y	z	solvent	conversion	80:NP
1	0.1	-	-	0	tol-d ₈	31%	1:3 ^a
2	0.2	-	-	0	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	1:1 ^a
3	0.1	-	-	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	2.2:1
4	0.1	-	-	2	tol-d ₈	quant.	6.4 : 1
5	0.1	72	5	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	quant.	1.8:1
6	0.1	73	1	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	93	2.2:1
7	0.1	73	1	2	tol-d ₈	quant.	6.2 :1
8	0.1	73	2	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	91	1.9:1 ^b

9	0.1	73	5	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	86	1:2.2
10	0.1	73	2	2	Tol-d ₈	72	0.9 : 1
11	0.1	73	5	2	Tol-d ₈	74	0 : 1

^a The hydridoborate salt **74** was obtained.

6.2.2.5 Reaction conditions screening for the synthesis of the quinolinium bromide **80** via cyclization reaction of the aminoalkene **64** in a 0.05 mmol scale with catalytic amount of B(C₆F₅)₃ (**1**). (GP 7)

In a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap 2-isopropenyl-1-piperidino benzene (**64**, 10.1 mg, 50.0 μmol, 1.00 equiv.) and hexamethylbenzene (internal standard, approx. 4 mg) were dissolved in the given solvent (0.8M) and analyzed by ¹H-NMR spectroscopy. Then B(C₆F₅)₃ (**1**, see table below) and 1-bromo-3-methylbut-2-ene (**78**) as stated below were added and the solution was heated to the temperature as stated below overnight. The NMR-yield was determined by ¹H-NMR analysis, referring to the internal standard.



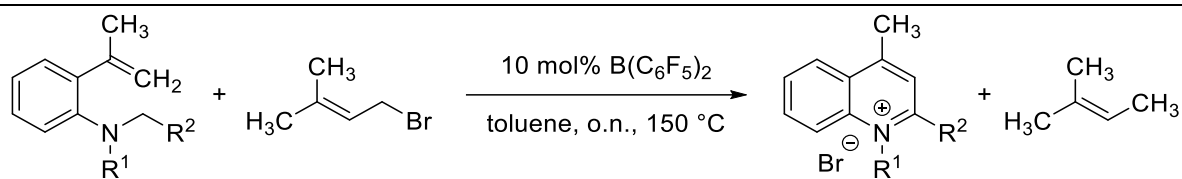
entry	x	z	solv	T [°C]	yield in %
1	0.1	2	Tol-d ₈	150	87
2	0.1	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	64
3	0.1	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	120	23 ^a
4	0.1	2	Tol-d ₈	120	4 ^a
5	0.01	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	28 ^b
6	0.02	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	38 ^b
7	0.05	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	51 ^b
8	0.05	2	Tol-d ₈	150	61 ^a

9	0.2	2	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	74
10	0.2	2	Tol-d ₈	150	81
11	0.1	6	C ₂ D ₂ Cl ₄	150	49
12	0.1	6	Tol-d ₈	150	33
14	0.1	2	Tol-d ₈	150	_b, c
15	0.1	2	Tol-d ₈	150	_b, d

^a The substrate was not fully consumed. ^b The reaction mixture was heated for 2 d. ^c Instead of **78** 1-bromo propane was used. The yield was not determined due to very low conversion ^e Instead of **78** 1-bromprop-2-ene (stabilized with 300 ppm propylene oxide) was used. The yield was not determined due to very low conversion.

6.2.2.6 General procedure for the synthesis of quinolinium bromides **80**, **84** - **86** via B(C₆F₅)₃ catalyzed cyclization reaction of the aminoalkenes **63** -**66** in a 0.5 mmol scale. (GP 8)

In a vial the 2-isopropenylaniline derivative (**63** - **66**, 500 μmol, 1.00 equiv.), 3,3-dimethylallyl bromide (149.0 mg, 1.000 mmol 2.000 equiv.) and B(C₆F₅)₃ (25.6 mg, 50.0 μmol, 0.100 equiv.) were dissolved in toluene (0.08M). The vial was capped and the solution was stirred in an oil bath at 150 °C overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature, and the white precipitate was filtered off with a BÜCHNER funnel, washed with *n*-pentane, transferred to a round flask and dried under reduced pressure.

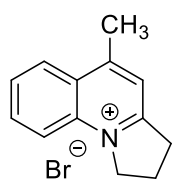


entry	No	R ¹	R ²	GP	yield in %
1	84	-(CH ₂) ₃ -		8	31
2	80	-(CH ₂) ₄ -		8	59
3	80	-(CH ₂) ₄ -		8	87 ^a
5	85	-(CH ₂) ₅ -		8	11
7	86	Bn → H ^b	Ph	8	39

^a The reaction was carried out with 50 μmol of the aminoalkene **64** in toluene, all the other conditions remaining the same. The yield was determined by ¹H-NMR analysis. Hexamethylbenzene was used as an internal standard.

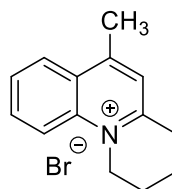
^b The reaction starts from 2-isopropenyl-dibenzyl aniline (**66**) and undergoes a debenylation within the reaction. R¹ = Bn for the aminoalkene **66**; R¹ = H for the quinolinium bromide **86**.

5-methyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[1,2-a]quinolin-10-ium bromide (**84**)



GP8, starting from 2-isopropenyl-1-pyrrolidino benzene (**63**), off-white solid, 31%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 8.30 – 8.29 (m, 1H, H_{Ar}), 8.19 – 8.12 (m, 2H, H_{Ar}), 7.97 (m, 1H, H_{Ar}), 7.81 (s, 1H, C(CH₃)CH), 5.19 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, NCH₂), 3.85 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, NCCH₂), 2.97 (s, 3H, CH₃), 2.78 – 2.71 (m, NCH₂CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 160.97, 157.85, 136.03, 135.46, 129.74, 127.80, 126.33, 120.01, 118.93, 55.43, 34.44, 20.36, 20.35; HRMS (ESI +) exact mass for [M]⁺ (C₁₃H₁₄N⁺): calc *m/z* 184.1126, found 184.1137.

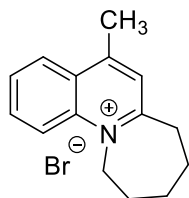
6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-a]quinolin-11-ium bromide (**80**)



GP8, starting from 2-isopropenyl-1-piperidino benzene (**64**), white solid, 59%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 8.36 – 8.34 (m, 1H, H_{Ar}), 8.24 – 8.22 (m, 1H, H_{Ar}), 8.12 – 8.09 (m, 1H, H_{Ar}), 7.92 – 7.89 (m, 1H, H_{Ar}), 7.63 (s, 1H, C(CH₃)CH), 4.87 – 4.84 (m, 2H, NCH₂), 3.51 – 3.49 (m, 2H, NCCH₂), 2.88 (s, 3H, CH₃), 2.34 – 2.29 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.09 – 2.04 (m, 2H, NCCH₂CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, C₂D₂Cl₄) δ = 159.20, 155.63, 138.41, 135.03, 129.61, 127.61, 127.61, 126.43, 124.79, 117.97, 50.61, 31.42, 21.67, 19.76, 17.05; HRMS (ESI +) exact

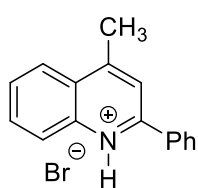
mass for $[M]^+$ ($C_{14}H_{16}N^+$): calc m/z 198.2183, found 198.1293. A suitable crystal of the title compound was objected to X-ray analysis. See section 6.3.

5-methyl-8,9,10,11-tetrahydro-7H-azepino[1,2-a]quinolin-12-ium bromide (85)



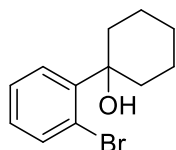
GP8, starting from 2-isopropenyl-1-azepano benzene (**65**), white solid, 11%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = 8.41 – 8.40 (m, 1H, H_{Ar}), 8.32 – 8.30 (m, 1H, H_{Ar}), 8.20 – 8.17 (m, 1H, H_{Ar}), 7.95 – 7.93 (m, 1H, H_{Ar}), 7.76 (s, 1H, $C(CH_3)CH$), 5.19 – 5.17 (m, 2H, NCH_2), 3.63 – 3.61 (m, 2H, $NCCH_2$), 2.96 (s, 3H, CH_3), 2.08 – 2.04 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.01 – 1.96 (m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2$), 1.92 – 1.90 (m, 2H, $NCCH_2CH_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = 163.07, 157.87, 138.35, 135.82, 129.42, 128.14, 126.65, 124.89, 118.27, 52.43, 36.04, 27.36, 24.97, 24.00, 20.17; **HRMS (ESI +)** m/z $[M]^+$ ($C_{15}H_{18}N^+$): calc m/z 212.1439, found 212.1451.

4-methyl-2-phenylquinolin-1-ium bromide (86)



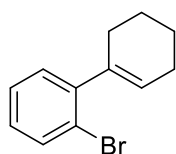
In a vial 2-isopropenyldibenzylaniline (**66**, 156.7 mg, 500.0 μmol , 1.000 equiv.), 3,3-dimethylallyl bromide (149.0 mg, 1.000 mmol 2.000 equiv.) and $B(C_6F_5)_3$ (25.6 mg, 50.0 μmol , 0.100 equiv.) were dissolved in toluene. The vial was capped and the solution was stirred in an oil bath at 150 °C overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature, quenched with 'wet' CH_2Cl_2 and transferred to a round flask. The solution was left standing for 2 d at room temperature. The supernatant solution was and the precipitate was washed with *n*-pentane to yield the product as colorless crystalline needles, 39%. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = 9.64 – 9.63 (m, 1H, H_{Ar}), 8.32 – 8.30 (m, 2H, H_{Ar}), 8.20 – 8.18 (m, 1H, H_{Ar}), 8.07 – 8.04 (m, 1H, H_{Ar}), 7.89 – 7.86 (m, 2H, H_{Ar} , $C(CH_3)CH$), 7.75 – 7.67 (m, 3H, H_{Ar}), 5.31 (s, 1H, NH), 2.99 (d, $^4J_{HH}$ = 0.7 Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = 156.98, 153.74, 138.38, 134.33, 133.33, 129.98, 129.67, 129.53, 129.51, 127.00, 124.38, 122.59, 121.46, 20.28; **HRMS (ESI +)** m/z $[M]^+$ ($C_{16}H_{14}N^+$): calc m/z 220.1126, found 220.1134.

A suitable crystal of the title compound was objected to X-ray analysis. See section 6.3.

1-(bromophenyl)cyclohexan-1-ol (109)

Based on a literature procedure.^[93] In a 250 mL SCHLENK flask 1,2-dibromobenzene (dried over 3 Å molecular sieve, 4.75 mL, 9.44 g, 40.0 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in THF (40 mL) and the solution was cooled to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. At this temperature *i*PrMgCl (20 mL, 2M in THF, 40 mmol, 1.0 equiv.) was added slowly. The reaction mixture was warmed up to $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and stirred for 2 h. Then the reaction mixture was cooled again to $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and cyclohexanone (dried over 3 Å molecular sieve, 3.93 g, 40.0 mmol) was added as a solution in THF (2.7M). The resultant mixture was stirred at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h and then at room temperature overnight. Then saturated aqueous NH_4Cl was added, and the mixture was extracted with EtOAc (3 x 50 mL). The solvent of the combined organic layers was removed under reduced pressure and the residue was purified via column chromatography (SiO_2 , cHex/EtOAc 10/1). The title compound was obtained as a colorless liquid (4.22 g, 16.5 mmol, 41%). **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.66 – 7.62 (m, 1H, H_{Ar}), 7.59 – 7.55 (m, 1H, H_{Ar}), 7.33 – 7.27 (m, 1H, H_{Ar}), 7.12 – 7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 2.22 – 2.12 (m, 2H, CH_2), 2.02 – 1.98 (m, 2H, CH_2), 1.89 – 1.64 (m, 5H, CH_2), 1.39 – 1.25 (m, 1H, CH_2).

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

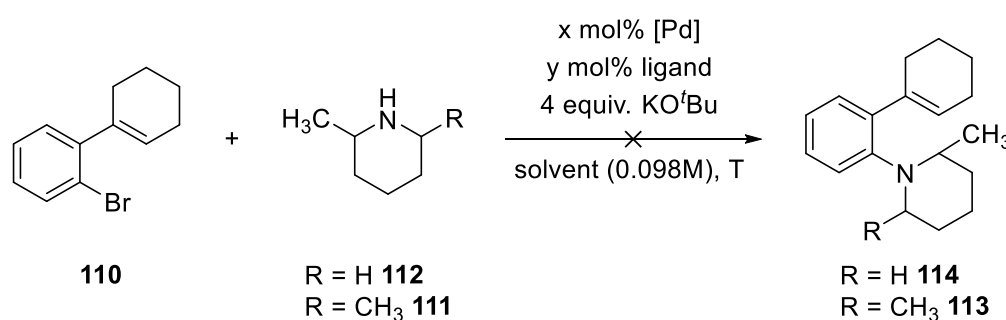
1-bromo 2-(cyclohex-1-enyl)benzene (110)

According to a literature procedure^[93] pTSA• H_2O (630 mg, 3.31 mmol, 0.201 equiv.) was added in one portion to a solution of 1-(bromophenyl)cyclohexan-1-ol (**109**, 4.22 g, 16.5 mmol, 1.00 equiv.) in toluene (0.35M). The mixture was stirred at reflux for 2 h, then cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified via column chromatography (SiO_2 , cHex). The title compound was obtained as a colorless liquid (3.33 g, 14.0 mmol, 85%). **$^1\text{H-NMR}$** (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.54 – 7.51 (m, 1H, H_{Ar}), 7.27 – 7.22 (m, 1H, H_{Ar}), 7.16 – 7.13 (m, 1H, H_{Ar}), 7.11 – 7.05 (m, 1H, H_{Ar}), 5.64 – 5.60 (m, 1H, H_{olefin}), 2.30 – 2.24 (m, 2H, CH_2), 2.21 – 2.14 (m, 2H, CH_2), 1.81 – 1.65 (m, 4H, CH_2).

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

6.2.2.7 General procedure for the Hartwig-Buchwald amination of 1-bromo 2-(cyclohex-1-enyl)benzene (GP9)

In a glovebox a vial was charged with a palladium complex ([Pd], see table below), a phosphine ligand (see table below) and a stirring bar. The solids were dissolved in half of the solvent volume (see table below) and stirred at room temperature for 15 minutes. In another vial 1-bromo 2-(cyclohex-1-enyl)benzene (**110**, 1 equiv.), the amine (2,6-dimethylpiperidene (**111**) or 2-methylpiperidine (**112**), see table below) and KO^tBu (4 equiv.) were dissolved in the other half of the solvent. Then the solution of palladium complex and the phosphine ligand was transferred to this solution and the reaction mixture was heated to the temperature as stated in the table below overnight. The resulting mixture was filtered over a pad of celite® and washed with EtOAc. The solvent was removed under reduced pressure and the mixture was analyzed by ¹H-NMR spectroscopy. In none of the performed reactions the aminoalkene **113** or **114** was obtained in a significant yield.



entry	R	x [mol%]	[Pd]	y [mol%]	ligand	solvent	T [°C]
1	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	10	(rac)-BINAP	1,4-dioxane	100
2	CH ₃	10	Pd(dba) ₂	10	(rac)-BINAP	1,4-dioxane	100
3	H	10	Pd(dba) ₂	10	(rac)-BINAP	1,4-dioxane	100
4 ^a	CH ₃	10	Pd(dba) ₂	10	(rac)-BINAP	1,4-dioxane	100
5	H	10	Pd(dba) ₂	20	JohnPhos	1,4-dioxane	100
6	H	10	Pd(dba) ₂	10	JosiPhos	1,4-dioxane	100
7 ^a	H	10	Pd ₂ (dba) ₃	40	JohnPhos	1,4-dioxane	100
8 ^a	CH ₃	10	Pd ₂ (dba) ₃	20	(rac)-BINAP	1,4-dioxane	100
9	H	5	Pd ₂ (dba) ₃	10	JohnPhos	1,4-dioxane	100

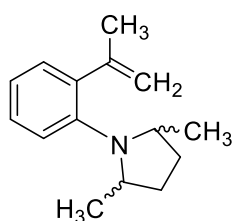
10	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	10	JohnPhos	1,4-dioxane	100
11	H	5	Pd ₂ (dba) ₃	15	JohnPhos	1,4-dioxane	100
12	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	15	JohnPhos	1,4-dioxane	100
13	H	5	Pd ₂ (dba) ₃	20	JohnPhos	1,4-dioxane	100
14	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	20	JohnPhos	1,4-dioxane	100
15	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	10	(<i>rac</i>)-BINAP	toluene	120
16	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	5	(<i>rac</i>)-BINAP	toluene	120
17	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	10	(<i>rac</i>)-BINAP	toluene	120
18	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	10	JohnPhos	toluene	120
19	CH ₃	5	Pd ₂ (dba) ₃	20	JohnPhos	toluene	120

^a KO^tBu was added after all other compounds were mixed and stirred at room temperature for 15 minutes.

6.2.2.8 General procedure for the synthesis of 2,5-dimethylpyrrolidinoanilines (GP10)

According to a modified literature procedure^[68] potassium iodide (2.20 equiv.), potassium carbonate (2.20 equiv.), commercially available 2,5-dibromohexane (1.00 equiv.) and the corresponding aniline derivative (1.00 equiv.) were dissolved in a vial in MeCN (0.78 M) and the mixture was stirred for 3 d at 90 °C. The reaction mixture was then cooled to room temperature, filtered and washed with EtOAc. The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure followed by column chromatography (SiO₂, cHex) to yield the alkylated amines.

2-isopropenyl-1-(2,5-dimethylpyrrolidino) benzene (87)

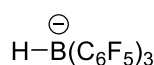
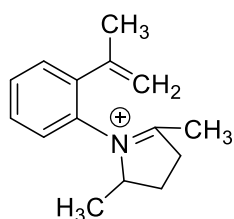


GP10 starting from commercially available 2-isopropenylaniline, colorless liquid, 61%, *dr cis/trans* = 1.1/1; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) *cis* diastereomer δ = 7.21-7.17 (m, 1H, H_{Ar}), 7.15-7.13 (m, 1H, H_{Ar}), 6.94-6.92 (m, 1H, H_{Ar}), 6.91-6.88 (m, 1H, H_{Ar}), 5.07-5.06 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 5.04-5.03 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 3.99 (bs, 1H, NCH), 3.87 (bs, 1H, NC'H), 2.16-2.13 (m, 2H, NCH(CH₃)CH₂), 2.12 (dd, ⁴J_{HH} = 1.4, 0.9 Hz, 3H, CC(CH₂)CH₃), 1.52-1.47 (m, 2H, NC'H(CH₃)CH₂), 1.17 (bs, 3H, NC'HCH₃), 0.70 (bs, 3H, NCHCH₃); *trans* diastereomer δ = 7.30-7.28 (m, 2H, H_{Ar}), 7.27-7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.12-7.09 (m, 1H, H_{Ar}), 5.09-5.07 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 4.98-4.97 (m, 1H, C(CH₃)CH₂), 3.27-3.19 (m, 2H, N(CH)₂), 2.24 (dd, ⁴J_{HH} = 1.4, 0.9 Hz, 3H, CC(CH₂)CH₃), 2.05-1.98 (m, 2H, N(CH(CH₃)CH₂)₂), 1.58-1.51 (m, 2H, NCH(CH₃)CH₂), 1.01 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 6H, N(CHCH₃)₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) *cis* diastereomer δ = 148.93, 144.36,

138.06, 130.19, 127.24, 120.45, 120.42, 113.29, 55.50, 52.28, 33.04, 32.28, 21.16, 19.89, 19.32; trans diastereomer δ = 148.01, 147.48, 144.27, 129.99, 128.13, 124.62, 123.48, 115.14, 62.29, 32.02, 24.58, 20.28; **HRMS (ESI +)** exact mass for $[MH]^+$ ($C_{15}H_{22}N$): calc m/z 216.1752, found 216.1753.

6.2.2.9 Characterization of the Iminium hydridoborates **88** and **91**

2,5-dimethyl-1-(2-(propenyl)phenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrolidinium hydrido(tris(pentafluoro-phenyl)borane) (**88**)



In a glove box an NMR tube with J YOUNG Teflon tap was charged with $B(C_6F_5)_3$ (**1**) (25.6 mg, 50.0 μ mol, 1.00 equiv.) and 2-isopropenyl-1-(2,5-dimethylpyrrolidino) benzene (**87**; 10.8 mg, 50.0 μ mol, 1.00 equiv.). The mixture was dissolved in $C_2D_2Cl_4$ (0.6 mL) and analyzed by 2D-NMR-spectroscopy. The product was not isolated. **1H -NMR** (500 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = 7.65 – 7.62 (m, 1H, H_{Ar}), 7.50 – 7.48 (m, 2H, H_{Ar}), 7.05 – 7.03 (m, 1H, H_{Ar}), 5.31 – 5.30 (m, 1H, $C(CH_3)CH^aH^b$), 4.77 – 4.75 (m, 1H, $C(CH_3)CH^aH^b$), 4.72 – 4.65 (m, 1H, $N^+CH(CH_3)$), 3.56 (bs, 1H, $[H-B(C_6F_5)_3]^-$), 3.51 – 3.43 (m, 1H, $N^+C(CH_3)CH^aH^b$), 3.33 – 3.25 (m, 1H, $N^+C(CH_3)CH^aH^b$), 2.65 – 2.58 (m, 1H, $N^+CH(CH_3)CH^aH^b$), 2.41 (d, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 3H, $N^+(CH_3)$), 2.10 – 2.03 (1H, 1H, $N^+CH(CH_3)CH^aH^b$), 2.01 (dd, $^4J_{HH} = 1.4, 0.9$ Hz, 3H, $CC(CH_2)CH_3$), 1.26 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $CHCH_3$); **^{13}C -NMR** (125 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = 194.20 (C_q , iminium), 140.18 (C_q), 138.15 ($H_3CC_qCH_2$), 132.30 (CH), 130.76 (CH), 130.07 (C_q), 129.42 (CH), 125.88 (CH), 118.11 ($H_3CC_qCH_2$), 71.65 (N^+CH), 38.68 ($N^+C(CH_3)CH_2$), 27.06 ($N^+CH(CH_3)CH_2$), 23.52 ($N^+C(CH_3)$), 19.09 ($CC(CH_2)CH_3$), 18.42 ($NCH(CH_3)$); **^{11}B -NMR** (160 MHz, 303 K, $C_2D_2Cl_4$) δ = -25.32 (bs, 1B, $[H-B(C_6F_5)_3]^-$).

The $^1H,^{13}C$ -HMBC-NMR spectrum shows coupling of the iminium carbon (δ = 194.20, “A”) with every hydrogen resonance of the 2,5-dimethylpyrrolidino ring (“b” – “e”) except of the $NCHCH_3$ signal (“a”) (see Figure 17).

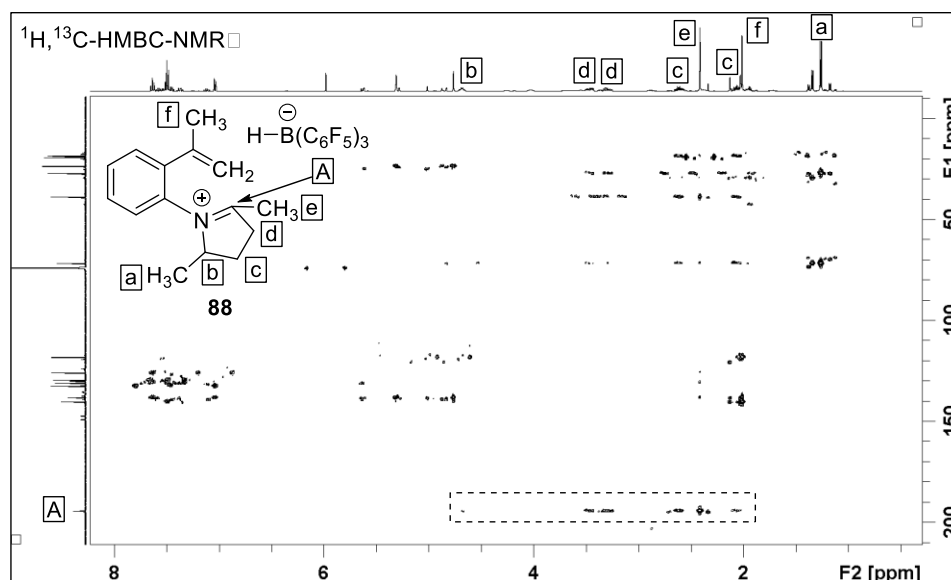
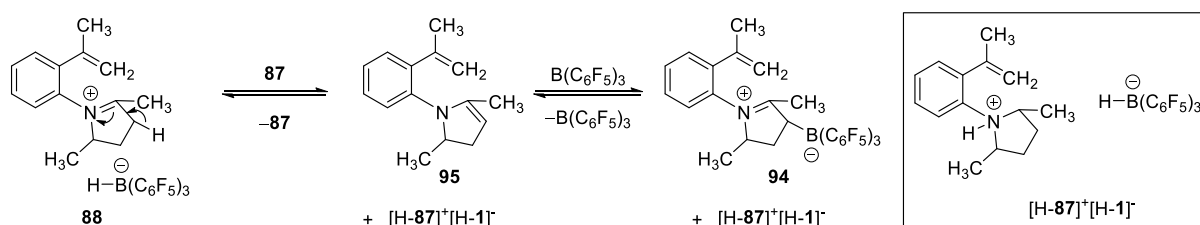
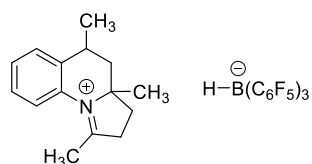


Figure 17: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum of the reaction of **87** and **1**.

A byproduct was observed (approx. 11%). In comparison with the literature data^[66] it was assigned to the carbon-borane adduct **94**. The ^{11}B -NMR resonance of $\delta = -13.42$ ppm is characteristic for a B–C-bond. The ^{13}C -NMR resonance of $\delta = 194.88$ ppm is assigned to the iminium carbon atom. The chemical shift of the nitrogen cation was observed from the ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR $\delta = 225.1$ ppm.



1,3a,5-trimethyl-3,3a,4,5-tetrahydro-2*H*-pyrrolo[1,2-*a*]quinolin-10-ium hydrido(tris(pentafluorophenyl)borane) (**91**)



In a glove box a J YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (25.6 mg, 50.0 μmol , 1.00 equiv.) and 2-isopropenyl-1-(2,5-dimethylpyrrolidino) benzene (**87**; 10.8 mg, 50.0 μmol , 1.00 equiv.). The mixture was dissolved in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (0.6 mL), heated to 120 $^\circ\text{C}$ overnight and analyzed by 2D-NMR-spectroscopy. The product was not isolated. ^1H -NMR (500 MHz, 303 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) $\delta = 7.68 - 7.65$ (m, 1H, H_{Ar}), 7.51 – 7.48 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30 – 7.28 (m, 1H, H_{Ar}), 3.50 – 3.42 (m, 1H, $\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}}$), 3.27 – 3.21 (m, 1H, $\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}}$), 2.73 – 2.65 (m, 1H, CHCH_3), 2.60 (s, 3H, $\text{N}^+\text{C}_{\text{iminium}}\text{CH}_3$), 2.40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.3, 5.0$ Hz, 2H, $\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.36 (dd,

$^3J_{\text{HH}} = 13.5, 5.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}})\text{CH}(\text{CH}_3)$ 1.55 – 1.47 (m, 1H, $\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}})\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 3H, CHCH_3), 1.27 (s, 3H, NCCH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, 303 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) $\delta = 188.03$ ($\text{C}_{\text{q, iminium}}$), 139.53 (C_{q}), 132.44 (CH), 130.70 (C_{q}), 127.79 (CH), 126.04 (CH), 122.78 (CH), 78.80 (N^+CCH_3), 44.87 ($\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 38.13 ($\text{N}^+\text{C}_{\text{iminium}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 33.89 ($\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.65 (CHCH_3), 25.48 (NCCH_3), 18.84 ($\text{C}_{\text{iminium}}\text{CH}_3$), 16.26 (CHCH_3).

In the ^{11}B -NMR-spectrum highly dynamic signals were observed, which were assigned to loose adducts. ^{11}B -NMR (160 MHz, 303 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) $\delta = 22.8$ (very bs), 17.0 (very bs), 8.0 (bs). In the ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum the coupling of the quaternary aliphatic carbon atom NCCH_3 ($\delta = 78.80 \text{ ppm}$, "B") with every CH_2 -group approves the cyclization reaction (Figure 18). Also coupling of the iminium carbon atom ($\delta = 188.03 \text{ ppm}$, "A") with the CH_2 -groups of the pyrrolidino unit is depicted.

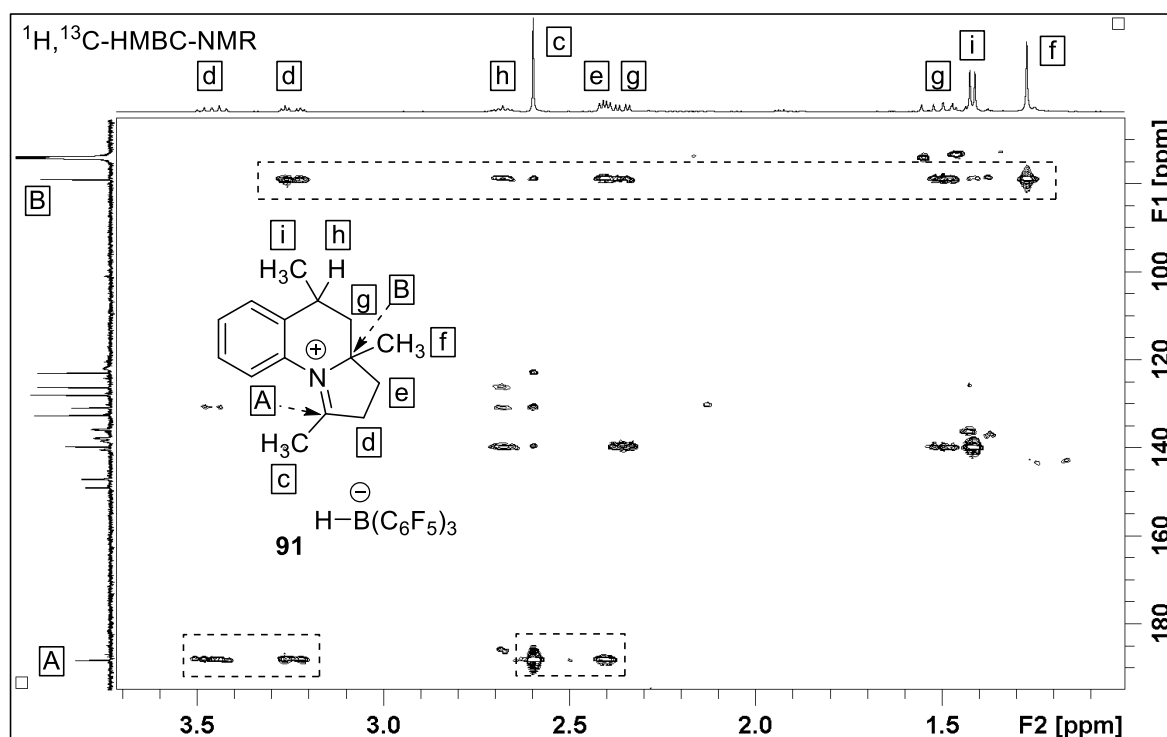


Figure 18: Cutout of the ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR of reaction mixture obtained by the reaction of **87** with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**).

To confirm the quaternary aliphatic carbon atom and the CH_2 -groups the layered ^{13}C - and dept135-NMR spectra are depicted below.

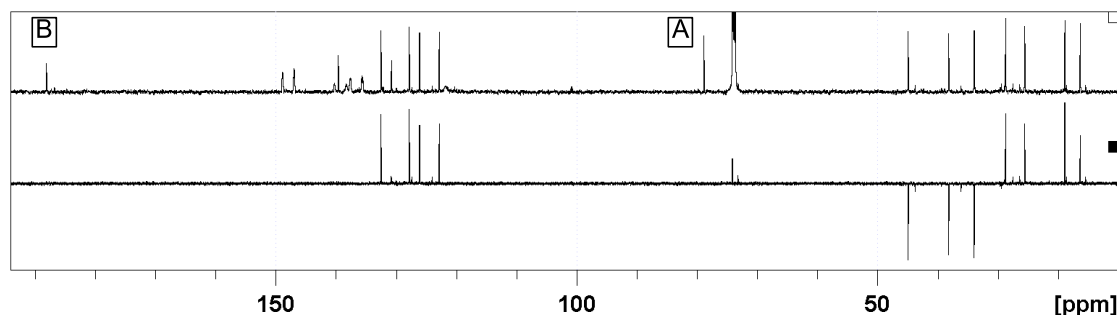


Figure 19: ¹³C-NMR-spectrum (top) and dept135-NMR-spectrum (bottom) of **91**.

6.2.2.10 General procedure for the synthesis of tetrahydroquinoline **89** via B(C₆F₅)₃ catalyzed cyclization reaction of the aminoalkene **87**. (GP11)

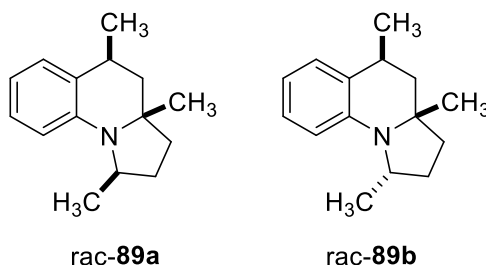
Stoichiometric experiments in 0.5 mmol scale (GP11a)

In a glove box a SCHLENK bomb with J YOUNG Teflon tap was charged with B(C₆F₅)₃ (**1**; 0.256 g, 0.500 mmol, 1.00 equiv.) and 2-isopropenyl-1-(2,5-dimethylpyrrolidino) benzene (**87**; 0.108 mg, 0.500 mmol, 1.00 equiv.). The mixture was dissolved in C₂H₂Cl₄ (6.0 mL). The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and heated to 120 °C overnight. Then the reaction mixture was quenched with wet CH₂Cl₂, transferred to a round bottom flask and loaded on SiO₂. The solvent was removed under reduced pressure followed by column chromatography (SiO₂, cHex to cHex/EtOAc 10/1).

Catalytic experiments in 0.5 mmol scale (GP11b)

In a glove box a SCHLENK bomb with J YOUNG Teflon tap was charged with B(C₆F₅)₃ (**1**; 0.256 g, 50.0 μmol, 1.00 equiv.) and 2-isopropenyl-1-(2,5-dimethylpyrrolidino) benzene (**87**; 0.50 mmol, 1.0 equiv.). The mixture was dissolved in C₂H₂Cl₄ (6.0 mL). The solution was freeze-pump thawed for 2 cycles, charged with H₂ at 77 K and heated up to 120 °C. After 33 h the reaction mixture was quenched with wet CH₂Cl₂, transferred to a round bottom flask and loaded on SiO₂. The solvent was removed under reduced pressure followed by column chromatography (SiO₂, cHex to cHex/EtOAc 10/1).

***all-cis*-1,3a,5-trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydropyrrolo[1,2-a]quinoline (89a), *trans*-(1-3a)-*cis*-(3a-5)-1,3a,5-trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydropyrrolo[1,2-a]quinolone (89b)**



GP11a, yellow oil, 71%, *dr* 9/1 *all-cis/trans*-(1-3a)-*cis*-(3a-5);

rac-89a *all-cis* diastereomer: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 7.05 – 7.03 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02 – 6.99 (m, 1H, H_{Ar}), 6.58 – 6.54 (m, 2H, H_{Ar}), 3.73 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 13.8, 6.3$ Hz, 1H, NCH), 2.93 (ddq, $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 7.1$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}$), 2.21 – 2.15 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{a}_2}$), 1.93 – 1.89 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}^{\text{a}_2}$), 1.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.3, 3.3$ Hz, 1H, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{b}_2}\text{CH}$), 1.77 – 1.73 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{b}_2}$), 1.72 – 1.69 (m, 1H, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{b}_2}\text{CH}$), 1.64 – 1.58 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}^{\text{b}_2}$), 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHCH}_3$), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 3H, NCHCH_3), 1.28 (s, 3H, NCCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 144.45 (NCqCq), 128.48 (NCqCqCHCH), 127.46 (NCqCq), 127.08 (NCqCqCHCH), 115.48 (NCqCHCH), 112.62 (NCqCH), 60.45 (NCqCH_3), 58.14 (NCH), 41.59 ($\text{NCq}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 41.23 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.94 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 30.71 ($\text{NCq}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}$), 29.53 (NCqCH_3), 23.80 ($\text{NCq}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHCH}_3$), 23.62 (NCHCH_3);

rac-89b *trans*-(1-3a)-*cis*-(3a-5) diastereomer: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 7.14 – 7.12 (m, 1H, H_{Ar}), 7.01 – 6.98 (m, 1H, H_{Ar}), 6.58 – 6.56 (m, 1H, H_{Ar}), 6.51 – 6.49 (m, 1H, H_{Ar}), 3.94 (m, 1H, NCH), 2.92 (ddq, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}$), 2.30 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 12.5, 8.0$ Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{a}_2}$), 1.91 – 1.82 (m, 2H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.81 – 1.72 (m, 2H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.61 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12.5, 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}^{\text{b}_2}$), 1.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHCH}_3$), 1.10 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H, NCHCH_3), 1.01 (s, 3H, NCCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 142.98 (C_q), 129.04 (C_q), 128.97 (CH), 126.71 (CH), 115.62 (CH), 113.63 (CH), 60.10 (NC_q), 52.22 (NCH), 44.61 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 38.83 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.20 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 29.91 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 24.49 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHCH}_3$), 23.74 (NCCH_3), 19.91 (NCHCH_3);

HRMS (ESI +) exact mass for $[MH]^+$ ($C_{15}H_{22}N$): calc m/z 216.1752, found 216.1748.

For the *trans*-(1-3a)-*cis*-(3a-5) diastereomer *rac*-**89b** an NOE between the signal of the $NCCH_3$ (C3a-Position) and the $CqCHCH_3$ (C5-Position) group was directly observed in the $^1H, ^1H$ -NOESY-NMR spectrum as cross peak (1.41/1.01) depicted below. The conformation of the $NCHCH_3$ (C1-Position) group and the CH_3 groups of the *all-cis* diastereomer *rac*-**89a** was characterized in cooperation with Dr. Pavleta Tzvetkova.^[74]

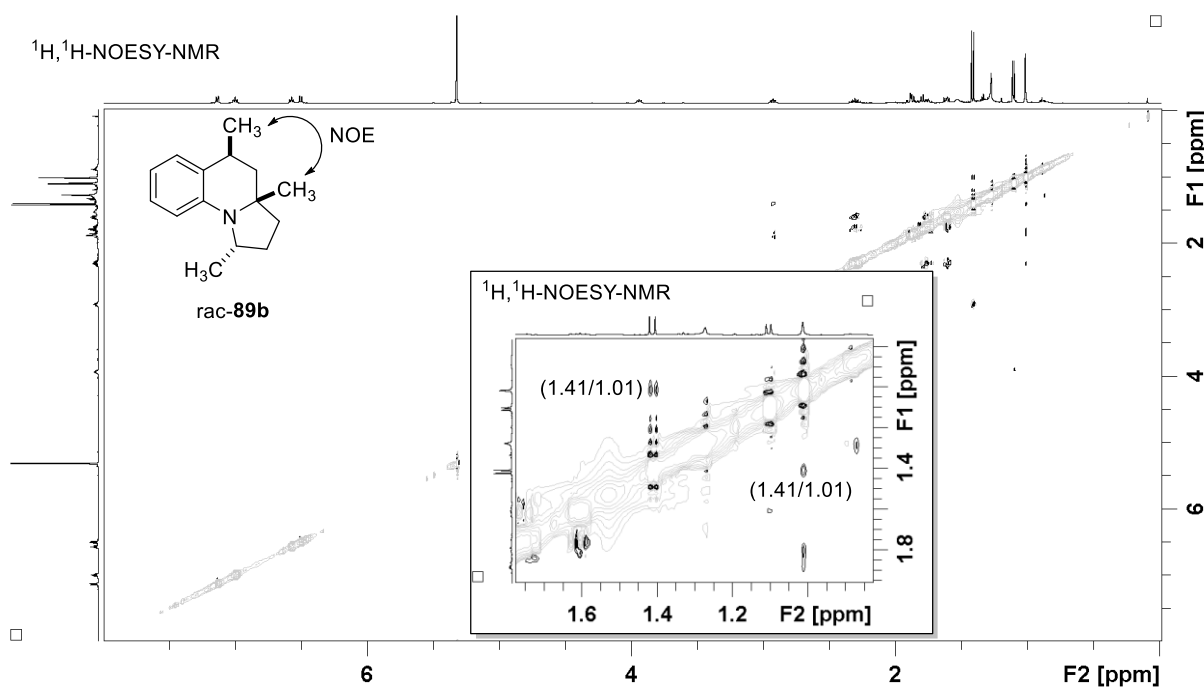
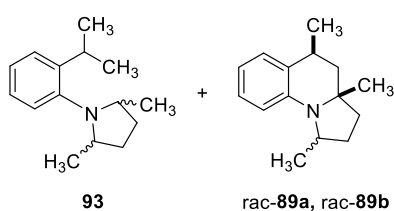


Figure 20: Full $^1H, ^1H$ -NOESY-NMR spectrum and cutout of the cross signal (1.41/1.01) prove the *cis*-(3a-5) conformation of those CH_3 groups.



GP11b, yellow oil, 96% accompanied with 17% of the reduced substrate **93** as an impurity; $dr = 1.1/1$ *all-cis/trans*-(1-3a)-*cis*-(3a-5). For the assignment of **93** 2D-NMR-spectroscopy was considered. **93** 1H -NMR (500 MHz, 303 K, $CDCl_3$) $\delta = 7.31 - 7.29$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.24 - 7.22$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.17 - 7.15$ (m, 2H, H_{Ar}), 3.98 (quint, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$), 3.12 – 3.09 (m, 2H, $N(CH)_2$), 2.05 – 1.99 (m, 2H, $N(CHCH^aH^b)_2$), 1.55 – 1.50 (m, 2H, $N(CHCH^aH^b)_2$), 1.15 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 0.88 (d, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 3H, $N(CHCH_3)_2$).

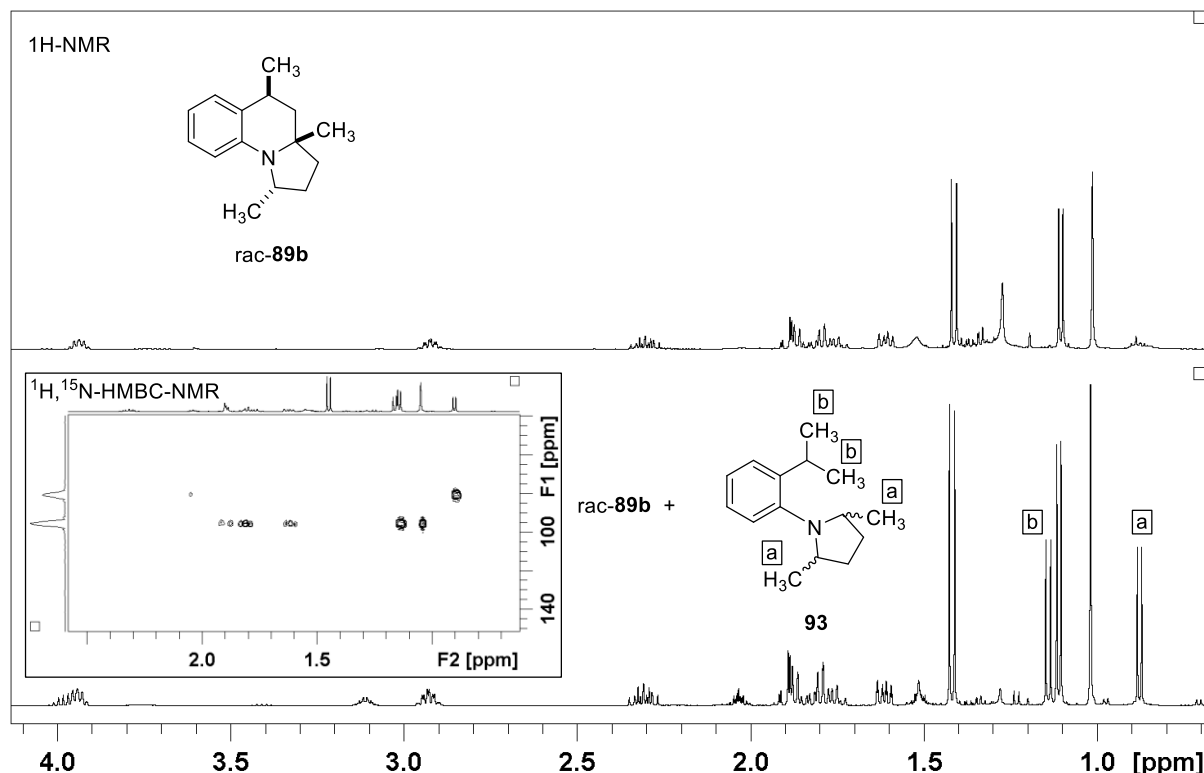
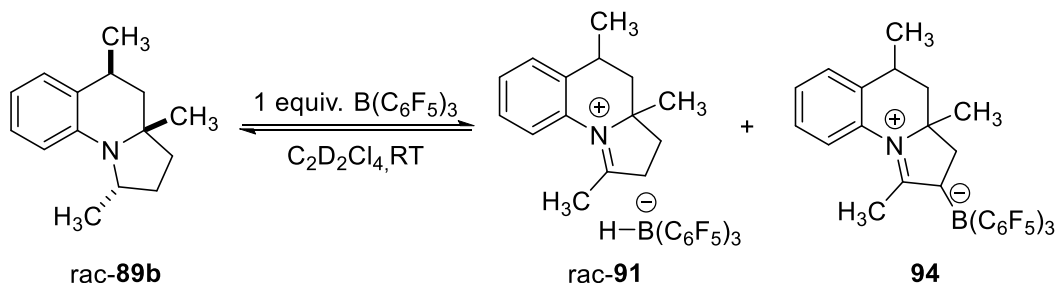


Figure 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spectra of the tetrahydroquinoline **rac-89b** obtained from the stoichiometric reaction (top) and of the mixture of the same diastereomer accompanied with the hydrogenated substrate **93** as well as the $^1\text{H}, ^{15}\text{N-HMBC-NMR}$ spectrum, revealing the $^1\text{H-NMR}$ resonance of the $\text{N}(\text{CHCH}_3)_2$ -groups.

Stoichiometric reaction of **rac-89b** and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



A J. YOUNG NMR tube with Teflon tap was charged with *trans*-1,3a,5-trimethyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydropyrrolo[1,2-a]quinolone (**89b**, 6.6 mg, 3.1 μmol , 1.0 equiv.) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**, 15.7 mg, 3.1 μmol , 1.0 equiv.). The mixture was dissolved in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (0.6 mL) and analyzed by NMR-spectroscopy. The products were not isolated. $^{11}\text{B-NMR}$ (162 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 303 K) $\delta = -13.87$ (**94**), -25.13 (**91**) ppm.

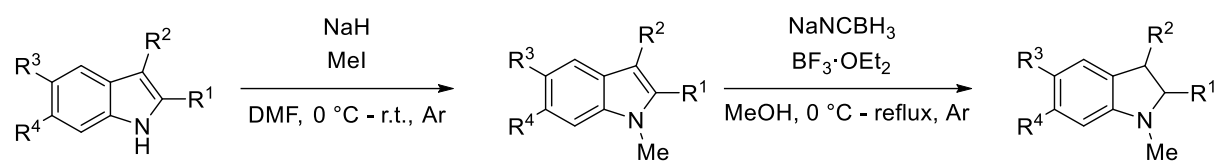
6.2.3 FLP catalyzed dehydrogenation of N-heterocycles

The chapter 6.2.3 was largely taken from the supporting information of a publication by the author.^[57, 75]

Das Kapitel 6.2.3 wurde aus der Zusatzinformation einer Publikation des Autors in einer Fachzeitschrift größtenteils übernommen.^[57, 75]

6.2.3.1 Synthesis of N-protected indolines

6.2.3.1.1 Method A: N-methyl-protected indoline substrates



Methylation of indoles^[80]

In a SCHLENK flask the corresponding indole (1.0 equiv.) was dissolved in DMF (0.25 M) and cooled to 0 °C. NaH (60% dispersion in mineral oil, 1.2 equiv.) was added in portions and the resulting suspension was stirred at room temperature for 30 minutes. The mixture was once again cooled to 0 °C and MeI (1.2 equiv.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After consumption of the starting material (TLC monitoring), water was added and the aqueous layer was extracted three times with Et₂O. The combined organic layers were dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was used without further purification.

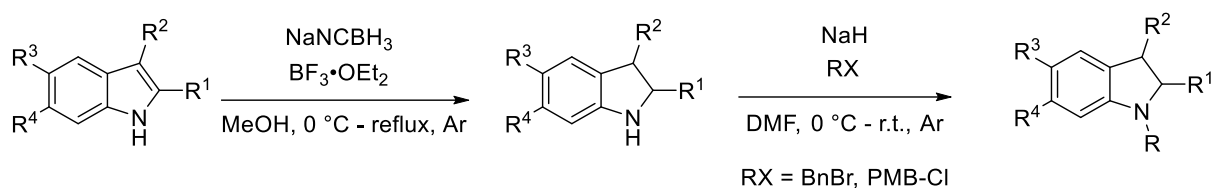
Reduction of indoles^[81]

In a SCHLENK flask the corresponding N-methyl-protected indole (1 equiv.) was dissolved in dry methanol (0.25 M). NaNCBH₃ (2 equiv., 10 equiv. for **98f** and **98g**) was added in one portion (very hygroscopic) and the suspension was cooled to 0 °C. BF₃·OEt₂ (3 equiv., 15 equiv. for **98f** and **98g**) was added dropwise. The viscous reaction mixture was heated to reflux and the suspension was stirred until full consumption of the starting material was determined by TLC. The solvent volume was doubled with water and the pH-value was adjusted to 9-10 by adding aqueous NH₃ (1 M). The aqueous layer was extracted three times with Et₂O. Removal of the solvent under reduced pressure

followed by column chromatography (SiO₂, cHex/DCM 1/1) yielded the indolines in good to moderate yields.

6.2.3.1.2 Method B: *N*-Bn and *N*-PMB indoline substrates

As the successful separation of *N*-benzyl- and *N*-PMB indolines from their corresponding indoles *via* column chromatography is more challenging, these indolines were prepared following a reversed synthetic route starting with the reduction of 1-H indoles followed by *N*-alkylation.



Reduction of indoles^[81]

In a SCHLENK flask the corresponding indole (1 equiv.) was dissolved in dry MeOH (0.25 M). NaNCBH₃ (2 equiv.) was added in one portion (very hygroscopic) and the suspension was cooled to 0 °C. BF₃·OEt₂ (3 equiv.) was added dropwise. The viscous reaction mixture was heated to reflux and the suspension was stirred until full consumption of the starting material was determined by TLC. The solvent volume was doubled with water and the pH-value was adjusted to 9-10 by adding aqueous NH₃ (1 M). The aqueous layer was extracted three times with Et₂O. Removal of the solvent under reduced pressure followed by column chromatography (SiO₂, cHex/DCM 1/1) yielded the unprotected^[81] indolines.

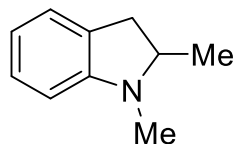
Alkylation of indolines^[94]

In a SCHLENK flask the corresponding indoline (1.0 equiv.) was dissolved in DMF (0.25 M) and cooled to 0 °C. NaH (60% dispersion in mineral oil, 1.0 equiv.) was added in portions and the resulting suspension was stirred for one hour at 0 °C. The mixture was stirred without additional cooling for 15 minutes before it was again cooled to 0 °C and the alkyl halide (1.0 equiv. benzyl bromide or 4-methoxybenzyl chloride) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After

consumption of the starting material was confirmed by TLC, water was added and the aqueous layer was extracted three times with Et₂O. Removal of the solvent under reduced pressure followed by column chromatography (SiO₂, cHex/EtOAc 20/1 to 50/1) yielded the indoline substrates.

6.2.3.1.3 *N*-methyl indoline substrates

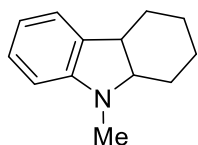
1,2-dimethylindoline (98a)



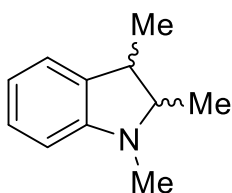
Method B starting from commercially available 2-methylindoline, cHex/DCM 1/1, colorless oil, 43%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.10-7.07 (m, 1H, H_{Ar}), 7.05-7.04 (m, 1H, H_{Ar}), 6.68-6.65 (m, 1H, H_{Ar}), 6.45 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 3.44-3.37 (m, 1H, NCH(CH₃)), 3.09 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 15.3 Hz, 1H, NCH(CH₃)CH₂), 2.72 (s, 3H, NCH₃), 2.60 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 15.3 Hz, 1H, NCH(CH₃)CH₂) 1.33 (d, ³J = 6.1 Hz, 3H, NCHCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 153.65, 129.36, 127.49, 124.14, 117.94, 107.29, 62.97, 37.54, 33.88, 18.90.

9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (99b)

In a 250 mL Schlenk flask 1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (6.00 g, 35.0 mmol, 1.00 equiv.) was put under inert atmosphere and was dissolved in 60 mL dry THF. NaH (60% dispersion in mineral oil, 3.00 g, 75.0 mmol, 2.14 equiv.) was added in small portions at 0 °C and the cloudy solution was stirred at ambient temperature for 1h. MeI (4.84 mL, 76.8 mmol, 2.19 equiv.) was added dropwise over a period of 5 min at 0 °C and the solution was again stirred at room temperature for 1 h. The reaction was quenched by adding concentrated aqueous NH₄Cl solution (150 mL). The organic phase was separated, the aqueous layer extracted three times with DCM (25 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Filtration over a short column of silica (50 g SiO₂, cHex/EtOAc 10/1) gave the product as light yellow crystalline solid (6.33 g, 33.8 mmol, 97%); ¹H NMR (500 MHz, 303K, C₆D₆) δ = 7.65 – 7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.31 – 7.23 (m, 2H, H_{Ar}), 7.11 – 7.07 (m, 1H, H_{Ar}), 2.90 (s, 3H, CH₃), 2.72 – 2.66 (m, 2H, CH₂), 2.25 – 2.18 (m, 2H, CH₂), 1.72 – 1.63 (m, 4H, CH₂); ¹H-NMR (500 MHz, 303K, CDCl₃) δ = 7.49-7.47 (m, 1H, H_{Ar}), 7.27-7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.17-7.14 (m, 1H, H_{Ar}), 7.09-7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 3.62 (s, 3H, CH₃), 2.76-2.71 (m, 4H, CH₂), 1.99-1.92 (m, 2H, CH₂), 1.91-1.85 (m, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303K, CDCl₃) δ = 135.92, 135.82, 127.34, 120.63, 118.72, 117.84, 109.39, 108.57, 29.07, 23.43, 23.40, 22.26, 21.24.

9-methyl-1,2,3,4,9a-hexahydrocarbazole (98b)

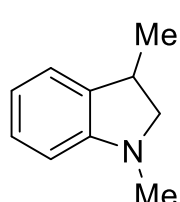
In a 100 mL round bottom flask 9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (**3a**, 2.11 g, 11.4 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 50 mL dry acetic acid. NaBH₄ (1.72 g, 45.6 mmol, 4.00 equiv.) was added in small portions and the reaction mixture was stirred at 50 °C for 12 hours. As TLC analysis showed no further proceeding of the reaction, the mixture was basified by addition of solid NaOH and subsequent addition of 200 mL water. The aqueous layer was extracted with Et₂O (4 x 50 mL), the organic layer was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Column chromatography (SiO₂, cHex/DCM 5/1 to cHex/DCM) yielded the product as clear oil (1.35 g, 7.21 mmol, 63%). ¹H NMR (500 MHz, 303K, C₆D₆) δ = 7.17 – 7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.07 – 7.01 (m, 1H, H_{Ar}), 6.85 – 6.77 (m, 1H, H_{Ar}), 6.50 – 6.45 (m, 1H, H_{Ar}), 2.99 – 2.93 (m, 1H, CH), 2.79 – 2.72 (m, 1H, CH), 2.41 (s, 3H, CH₃), 1.66 – 1.55 (m, 2H, CH₂), 1.48 – 1.37 (m, 3H, CH₂), 1.33 – 1.27 (m, 1H, CH₂), 1.27 – 1.19 (m, 1H, CH₂), 1.16 – 1.08 (m, 1H, CH₂); ¹³C NMR (126 MHz, 303K, C₆D₆) δ = 153.28 (C), 135.25 (C), 127.65 (CH), 122.97 (CH), 118.64 (CH), 108.59 (CH), 66.47 (CH), 41.07 (CH), 33.06 (CH₃), 29.30 (CH₂), 25.25 (CH₂), 23.92 (CH₂), 21.37 (CH₂); ¹H-NMR (500 MHz, 303K, CDCl₃) δ = 7.11-7.07 (m, 2H, H_{Ar}), 6.75-6.72 (m, 1H, H_{Ar}), 6.57-6.53 (m, 1H, H_{Ar}), 3.27-3.24 (m, 1H, NCH), 3.04-2.99 (m, 1H, NCHCH), 2.73 (s, 3H, NCH₃), 1.90-1.85 (m, 1H, H_{Alk}), 1.82-1.76 (m, 1H, H_{Alk}), 1.68-1.62 (m, 1H, H_{Alk}), 1.60-1.55 (m, 1H, H_{Alk}), 1.54-1.50 (m, 1H, H_{Alk}), 1.50-1.44 (m, 2H, H_{Alk}), 1.40-1.32 (m, 1H, H_{Alk}); ¹³C-NMR (125 MHz, 303K, CDCl₃) δ = 152.90, 135.15, 127.29, 122.81, 118.20, 108.29, 66.40, 40.80, 33.34, 28.95, 25.09, 23.67, 21.18.

1,2,3-trimethylindoline (98c)

Method A, cHex/DCM 1/1, yellow oil, 33% over two steps, *dr* = 2.6:1; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.12-7.02 (m, 2H, H_{Ar}), 6.74-6.71 (m, 1H, H_{Ar}), 6.51-6.49 (m, 1H, H_{Ar}), 3.42 (dq, ³J = 7.0 Hz, 1H, NCH, minor diastereomer), 3.19 (dq, ³J = 7.4 Hz, 1H, NCH(CH₃)CH, minor diastereomer), 2.86-2.74 (m, 2H, NCH, NCH(CH₃)CH, major diastereomer), 2.71 (s, 3H, NCH₃), 1.34 (d, ³J = 5.9 Hz, 3H, NCHCH₃, major diastereomer), 1.32 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, NCH(CH₃)CHCH₃, major diastereomer), 1.20 (d, ³J = 6.5 Hz, 3H, NCHCH₃, minor

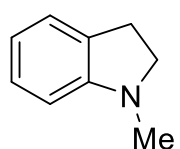
diastereomer), 1.13 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, NCH(CH₃)CHCH₃, minor diastereomer); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 153.12, 152.45, 135.41, 134.28, 127.57, 127.54, 123.49, 122.59, 118.18, 107.42, 71.26, 65.12, 43.51, 39.30, 34.22, 33.44, 17.57, 16.73, 14.83, 12.80$.

1,3-dimethylindoline (98d)



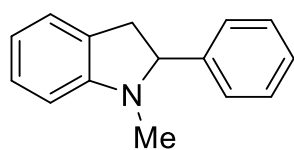
Method A, cHex/DCM 1/1, yellow oil 55% over two steps; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 7.12-7.05$ (m, 1H, H_{Ar}), 7.07-7.05 (m, 1H, H_{Ar}), 6.73-6.69 (m, 1H, H_{Ar}), 6.50 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 3.53 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, NCH₂), 3.29 (dt, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, NCH₂CH), 2.81 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, NCH₂), 2.75 (s, 3H, NCH₃), 1.32 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, NCH₂CHCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 153.02, 135.27, 127.42, 122.90, 117.81, 107.21, 64.17, 36.13, 35.36, 18.29$.

1-methylindoline (98e)



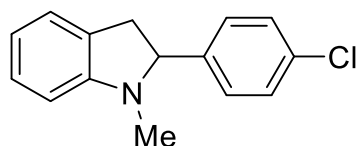
Method B starting from commercially available indoline, cHex /EE 50/1 to 2/1, yellow oil, 17%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 7.11-7.08$ (m, 2H, H_{Ar}), 6.71-6.69 (m, 1H, H_{Ar}), 6.52-6.51 (m, 1H, H_{Ar}), 3.31 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, NCH₂), 2.96 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.78 (s, 3H, NCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 153.59, 130.74, 127.74, 124.68, 118.35, 107.77, 55.55, 36.75, 29.13$.

2-phenyl-1-methylindoline (98f)

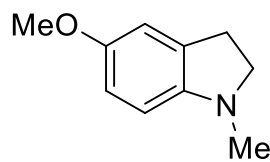


Method A, cHex, yellow solid, 22% over two steps; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 7.52-7.50$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.45-7.42 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39-7.35 (m, 1H, H_{Ar}), 7.23-7.20 (m, 1H, H_{Ar}), 7.14-7.12 (m, 1H, H_{Ar}), 6.80-6.77 (m, 1H, H_{Ar}), 6.60-6.58 (m, 1H, H_{Ar}), 4.42 (dd, $^3J = 11.1$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, NCH), 3.39 (dd, $^3J = 15.6$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, NCHCH₂), 2.99 (dd, $^3J = 15.6$ Hz, $^3J = 11.1$ Hz, 1H, NCHCH₂), 2.68 (s, 3H, NCH₃).

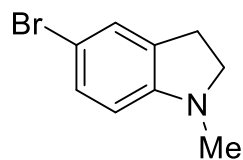
$^1\text{H-NMR}$ data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[95]

2-(*p*-chlorophenyl)-1-methylindoline (98g)

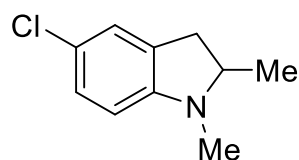
Method A, recrystallization from EtOH, 39% over two steps; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.41 (m, 2H, H_{Ar}), 7.35 (m, 2H, H_{Ar}), 7.18-7.15 (m, 1H, H_{Ar}), 7.09-7.07 (m, 1H, H_{Ar}), 6.75-6.73 (m, 1H, H_{Ar}), 6.56-6.54 (m, 1H, H_{Ar}), 4.34 (dd, ³J = 10.0 Hz, 1H, NCH), 3.33 (dd, ³J = 15.6 Hz, ³J = 8.8 Hz, 1H, NCHCH₂), 2.89 (dd, ³J = 15.1 Hz, ³J = 11.5 Hz, 1H, NCHCH₂), 2.62 (s, 3H, NCH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 153.23, 141.21, 133.38, 128.91, 128.81, 127.93, 124.17, 118.53, 107.46, 71.66, 39.64, 34.44.

5-methoxy-1-methylindoline (98h)

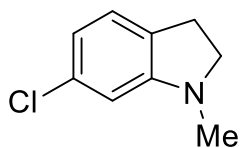
Method B, cHex/EtOAc 20/1, colorless oil, 50%; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 6.77 (s, 1H, H_{Ar}), 6.68-6.66 (m, 1H, H_{Ar}), 6.45-6.44 (m, 1H, H_{Ar}), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.25 (t, ³J = 7.9 Hz, 2H, NCH₂), 2.93 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.73 (s, 3H, NCH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 152.17, 146.92, 131.03, 111.02, 110.90, 106.87, 56.03, 55.10, 36.50, 28.15.

5-bromo-1-methylindoline (98i)

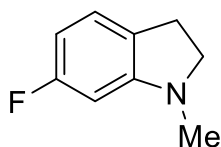
Method A, cHex/DCM 1/1, orange oil, 96% over two steps; **¹H-NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.17-7.14 (m, 1H, H_{Ar}), 6.34-6.31 (m, 1H, H_{Ar}), 3.30 (t, ³J = 8.2 Hz, 2H, NCH₂), 2.92 (t, ³J = 8.2 Hz, 2H, NCHCH₂), 2.73 (s, 3H, NCH₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 152.42, 132.53, 129.82, 127.12, 109.11, 108.12, 55.95, 35.86, 28.42.

5-chloro-1,2-dimethylindoline (98j)

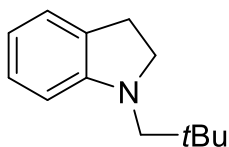
Method A, cHex/DCM 1/1, yellow oil, 79% over two steps; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.02-6.98 (m, 2H, H_{Ar}), 6.32-6.31 (m, 1H, H_{Ar}), 3.46-3.38 (m, 1H, NCH), 3.05 (dd, ³J = 15.5 Hz, ³J = 8.2 Hz), 2.68 (s, 3H, NCH₃), 2.57 (dd, ³J = 15.5 Hz, ³J = 10.1 Hz); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 152.17, 131.07, 127.04, 124.28, 122.24, 107.61, 62.98, 37.14, 33.62, 18.72.

6-chloro-1-methylindoline (98k)

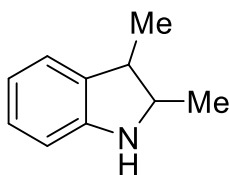
Method A, cHex/DCM 1/1, yellow oil, 84% over two steps; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 6.96-6.93 (m, 1H, H_{Ar}), 6.62-6.59 (m, 1H, H_{Ar}), 6.41-6.40 (m, 1H, H_{Ar}), 3.34 (t, 3J = 8.3 Hz, 2H, NCH_2), 2.90 (t, 3J = 8.2 Hz, 2H, NCH_2CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 154.63, 133.12, 128.72, 124.78, 117.08, 107.13, 56.19, 35.58, 28.21.

6-fluoro-1-methylindoline (98l)

Method A, cHex/DCM 1/1, orange oil, 63% over two steps; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 6.96-6.93 (m, 1H, H_{Ar}), 6.33-6.29 (m, 1H, H_{Ar}), 6.17-6.15 (m, 1H, H_{Ar}), 3.36 (t, 3J = 8.2 Hz, 2H, NCH_2), 2.91 (t, 3J = 8.2 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 2.75 (s, 3H, NCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 164.71, 162.80, 155.16, 155.07, 125.50, 125.49, 124.52, 124.44, 103.32, 103.14, 95.24, 95.03, 55.68, 35.85, 28.14.

6.2.3.1.4 N-neopentyl-indoline**N-Np-indoline (98m)**

Method B starting from indoline and 2,2-dimethyl-1-bromopropane, cHex to cHex/EtOAc 25/1, clear oil 13%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.08-7.04 (m, 2H, H_{Ar}), 6.64-6.61 (m, 1H, H_{Ar}), 6.45-6.43 (m, 1H, H_{Ar}), 3.48 (t, 3J = 8.5 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.00 (t, 3J = 8.5 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 2.80 (s, 2H, NCH_2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.01 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 154.23, 129.18, 127.38, 124.26, 116.85, 106.49, 64.25, 57.22, 34.00, 28.98, 28.29.

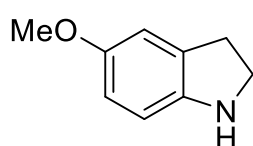
6.2.3.1.5 Unprotected indoline substrates**2,3-dimethylindolin (115)**

Method B, cHex/DCM 1/1, yellow oil, 66%, *dr* = 8.2:1.8; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.13-7.08 (m, 2H, H_{Ar}), 6.82-6.79 (m, 1H, H_{Ar}), 6.68-6.66 (m, 1H, H_{Ar}), 4.0 (dq, 3J = 8.1 Hz, 3J = 6.5 Hz, 1H, NCH , minor diastereomer), 3.72 (brs, 1H, NH), 3.51 (dq, 3J = 9.2 Hz, 3J = 6.2 Hz, 1H, NCH , major diastereomer), 3.34 (dq, 3J = 7.4 Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}$, minor diastereomer), 2.89 (dq, 3J = 9.0 Hz, 3J = 6.9 Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}$, major diastereomer), 1.39 (d, 3J = 6.2 Hz, NCHCH_3 , major diastereomer), 1.38 (d, 3J = 6.8 Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$,

major diastereomer), 1.26 (d, $^3J = 7.25$ Hz, NCHCH₃, minor diastereomer), 1.20 (d, $^3J = 6.6$ Hz, NCH(CH₃)CHCH₃, minor diastereomer).

¹H-NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[96]

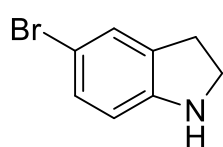
5-methoxyindoline (116)



Method B, cHex/DCM 1/1 to EtOAc, dark yellow liquid, 81%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃) $\delta = 6.76$ (s, 1H, H_{Ar}), 6.60-6.59 (m, 2H, H_{Ar}), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.54 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, NCH₂), 3.01 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, NCH₂CH₂).

¹H-NMR data is in agreement with literature reported chemical shifts and signal pattern.^[97]

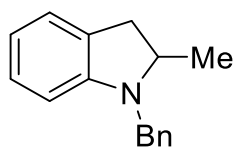
5-bromoindoline (117)



Method B, cHex/DCM 1/1, yellow oil, 65%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 7.26$ (m, 1H, H_{Ar}), 7.17-7.15 (m, 1H, H_{Ar}), 6.59-6.57 (m, 1H, H_{Ar}), 3.83 (brs, 1H, NH), 3.63 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, NCH₂), 3.08 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, NCH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 150.28, 132.07, 130.04, 127.78, 111.01, 110.70, 47.61, 29.83$.

6.2.3.1.6 N-benzyl indoline substrates

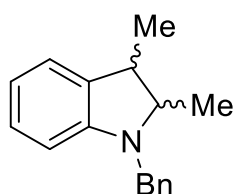
2-methyl 1-benzylindoline (98n)



Method B starting from commercially available 2-methylindoline, cHex/EtOAc 60/1; colorless viscous oil, 99%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃) $\delta = 7.37$ -7.24 (m, 5H, H_{Ar}), 7.07-7.04 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02-6.97 (m, 1H, H_{Ar}), 6.67-6.62 (m, 1H, H_{Ar}), 6.36-6.33 (m, 1H, H_{Ar}), 4.37 (d, $J_{AB} = 16.1$ Hz, 1H, NCH_AH_BPh), 4.20 (d, $J_{AB} = 16.0$ Hz, 1H, NCH_AH_BPh), 3.80-3.68 (m, 1H, NCH), 3.16 (dd, $^3J = 15.5$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, NCHCH₂), 2.68 (dd, $^3J = 15.5$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz, 1H, NCHCH₂), 1.31 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 3H, NCHCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) $\delta = 152.56, 132.76,$

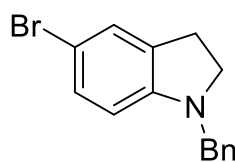
130.07, 130.04, 127.37, 124.46, 123.44, 112.82, 110.77, 109.51, 108.46, 100.71, 56.22, 36.20, 33.10, 28.60.

2,3-dimethyl-1-benzylindoline (98o)



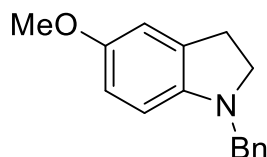
Method B, cHex/EtOAc 50/1, colorless oil, 51%, $dr = 7.6:2.4$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 7.62\text{--}7.61$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.57\text{--}7.53$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.49\text{--}7.46$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.32\text{--}7.24$ (m, 2H, H_{Ar}), $6.96\text{--}6.92$ (m, 1H, H_{Ar}), $6.92\text{--}6.60$ (m, 1H, H_{Ar}), 4.65 (d, $J_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, 1H, $\text{NCH}_A\text{H}_B\text{Ph}$, minor diastereomer), 4.37 (d, $J_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, 1H, $\text{NCH}_A\text{H}_B\text{Ph}$, major diastereomer), 4.58 (d, $J_{\text{AB}} = 16.2$ Hz, 1H, $\text{NCH}_A\text{H}_B\text{Ph}$, major diastereomer), 4.44 (d, $J_{\text{AB}} = 16.2$ Hz, 1H, $\text{NCH}_A\text{H}_B\text{Ph}$, minor diastereomer), $3.98\text{--}3.93$ (m, 1H, NCH , minor diastereomer), 3.50 (dq, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}$, minor diastereomer), 3.42 (dq, $^3J = 9.7$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1H, NCH , major diastereomer), $3.15\text{--}3.09$ (m, 1H, NCHCH , major diastereomer), 1.58 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, NCHCH_3 , major diastereomer), 1.55 ($^3J = 6.1$ Hz, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$, major diastereomer), 1.44 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, NCHCH_3 , minor diastereomer), 1.40 ($^3J = 6.5$ Hz, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$, minor diastereomer); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 152.29, 151.53, 139.42, 139.29, 134.85, 133.81, 128.51, 127.57, 127.49, 127.45, 127.38, 126.92, 123.46, 122.73, 117.70, 107.07, 69.11, 62.86, 51.61, 50.25, 43.68, 39.19, 18.50, 17.28, 14.80, 12.96$.

5-bromo-1-benzylindoline (98p)



Method B, cHex/EtOAc 50/1, colorless viscous oil, 56%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 7.35\text{--}7.32$ (m, 4H, H_{Ar}), $7.30\text{--}7.27$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.17\text{--}7.16$ (m, 1H, H_{Ar}), $7.14\text{--}7.12$ (m, 1H, H_{Ar}), 4.23 (s, 2H, NCH_2Ph), 3.34 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, NCH_2), 2.96 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, NCH_2CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 151.65, 138.01, 132.53, 130.03, 128.71, 127.99, 127.60, 127.43, 109.33, 108.36, 53.64, 53.57, 28.43$.

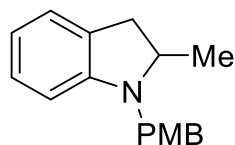
5-methoxy-1-benzylindoline (98q)



Method B, cHex/EtOAc 20/1, white solid, 70%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 7.52\text{--}7.51$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.48\text{--}7.45$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.41\text{--}7.38$ (m, 1H, H_{Ar}), 6.90 (m, 1H, H_{Ar}), $6.76\text{--}6.74$ (m, 1H, H_{Ar}), $6.57\text{--}6.55$ (m, 1H, H_{Ar}), 4.28 (s, 2H, NCH_2Ph), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 3.35 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, NCH_2), 3.04 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, NCH_2CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 153.03, 147.08, 138.73, 131.74, 128.46, 128.08, 127.08, 112.12, 111.74, 107.71, 55.97, 55.05, 54.48, 28.90$.

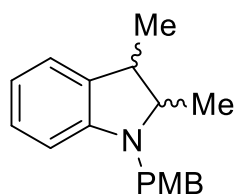
6.2.3.1.7 *N*-PMB indoline substrates

2-methyl-1-para-methoxybenzylindoline (98r)



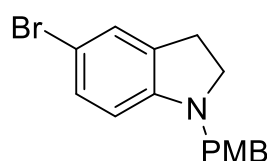
Method B starting from commercially available 2-methylindoline, cHex/EtOAc = 50/1, yellow oil, 53%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.29-7.27 (m, 2H, H_{Ar}), 7.06-7.05 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02-6.99 (m, 1H, H_{Ar}), 6.88-6.85 (2H, H_{Ar}), 6.65-6.63 (m, 1H, H_{Ar}), 6.38-6.36 (m, 1H, H_{Ar}), 4.33 (d, $J_{\text{AB}} = 15.7$ Hz, 1H, $\text{NCH}_A\text{H}_B\text{Ph}$), 4.15 (d, $J_{\text{AB}} = 15.7$ Hz, 1H, $\text{NCH}_A\text{H}_B\text{Ph}$), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.74-3.70 (m, 1H, NCH), 3.16 (dd, $^3J = 15.4$ Hz, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 2.67 (dd, $^3J = 15.5$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 1.31 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 3H, NCHCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 158.79, 152.71, 131.23, 129.01, 128.69, 127.48, 124.27, 117.51, 114.01, 107.04, 60.42, 55.41, 50.58, 37.50, 19.71.

2,3-dimethyl-1-para-methoxybenzylindoline (98s)



Method B, cHex/EtOAc 20/1, light yellow oil, 31%, $dr = 3:2$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.43-7.41 (m, 2H, H_{Ar}), 7.21-7.14 (m, 2H, H_{Ar}), 7.01-6.98 (m, 2H, H_{Ar}), 6.84-6.80 (m, 1H, H_{Ar}), 6.54-6.52 (m, 1H, H_{Ar}), 4.51 (d, $J_{\text{AB}} = 15.6$ Hz, 1H, $\text{NCH}_A\text{H}_B\text{Ph}$, minor diastereomer), 4.44 (d, $J_{\text{AB}} = 15.8$ Hz, 1H, NCH_AH_B , major diastereomer), 4.27 (d, $J_{\text{AB}} = 15.8$ Hz, 1H, NCH_AH_B , major diastereomer), 4.21 (d, $J_{\text{AB}} = 15.6$ Hz, 1H, NCH_AH_B , minor diastereomer), 3.86-3.84 (m, 1H, NCHCH_3 , minor diastereomer), 3.41-3.35 (dq, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}$, minor diastereomer), 3.32-3.26 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}$, major diastereomer), 3.02-2.96 (m, 1H, NCHCH_3 , major diastereomer), 1.46 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, NCHCH_3 , major diastereomer), 1.45 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$, major diastereomer), 1.32 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, NCHCH_3 , minor diastereomer), 1.29 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$, minor diastereomer); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 158.69, 152.28, 151.51, 134.87, 133.83, 131.22, 131.09, 128.62, 128.55, 127.53, 127.44, 123.43, 122.71, 117.58, 113.91, 107.08, 106.99, 68.79, 62.53, 55.23, 50.80, 49.42, 43.63, 39.13, 18.44, 17.24, 14.74, 12.85.

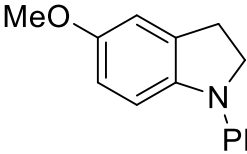
5-bromo-1-para-methoxybenzylindoline (98t)



Method B, cHex/EtOAc = 50/1, white solid, 40%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.28-7.25 (m, 2H, H_{Ar}), 7.18-7.14 (2H, H_{Ar}), 6.91-6.89 (m, 2H, H_{Ar}), 6.39-6.38 (m, 1H, H_{Ar}), 4.18 (s, 2H,

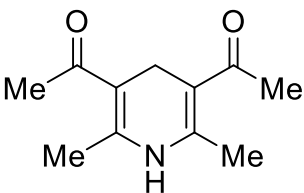
$\text{NCH}_2\text{-PMP}$), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.32 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 2.96 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, NCH_2CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 159.06, 151.72, 132.60, 129.98, 129.24, 127.56, 114.10, 109.17, 108.34, 55.42, 53.45, 52.88, 28.38$.

5-methoxy-1-para-methoxybenzylindoline (98u)

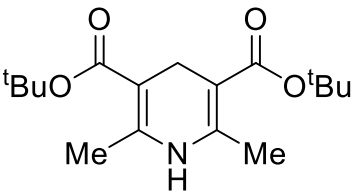
 Method B, $\text{cHex/EtOAc} = 20/1$, white solid 31%; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 7.31\text{-}7.28$ (m, 2H, H_{Ar}), 6.89-6.86 (m, 2H, H_{Ar}), 6.75 (m, 1H, H_{Ar}), 6.63-6.61 (m, 1H, H_{Ar}), 6.46-6.44 (m, 1H, H_{Ar}), 4.11 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{-PMP}$), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 3.21 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, NCH_2), 2.91 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, NCH_2CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 158.93, 153.12, 147.19, 132.02, 130.76, 129.43, 114.00, 112.24, 111.89, 107.92, 55.21, 55.42, 54.55, 54.45, 28.99, 27.08$ (imp. cHex).

6.2.3.1.8 Synthesis of other substrates

3,5-Diacetyl-1,5-dihydro-2,6-dimethylpyridine^[98] (100a)

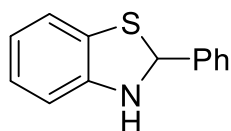
 A SCHLENK flask was charged with paraformaldehyde (300 mg, 9.99 mmol w.r.t. monomer, 1.00 equiv.), acetylacetone (2.0 mL, 2.0 g, 20 mmol, 2.0 equiv.) and NH_4OAc (1.16 g, 15.0 mmol, 1.50 equiv.). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 10 min under argon atmosphere. Ice-cold water (100 mL) was added to the solid crude product. The precipitate was filtered and further recrystallized from MeOH to yield a yellow solid (1.72 g, 8.89 mmol, 89%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 5.37$ (bs, 1H, NH), 3.40 (m, 2H, CH_2), 2.19 (s, 6H, NCCCH_3), 2.15-2.14 (m, 6H, C(O)CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 197.98, 144.33, 108.98, 30.10, 27.63, 20.00$.

Di-tert-butyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridinedicarboxylate^[98] (100b)

 A SCHLENK flask was charged with paraformaldehyde (300 mg, 9.99 mmol w.r.t. monomer, 1.00 equiv.), tert-butyl-acetoacetate (3.1 mL, 3.2 g, 20 mmol, 2.0 equiv.) and NH_4OAc (1.16 g, 15.0 mmol, 1.50 equiv.). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 30 min under argon atmosphere. Ice-cold water (100 mL) was added to the solid crude product. The precipitate was filtered and further recrystallized from MeOH to yield a white crystalline solid (2.89 g, 9.30 mmol, 93%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 5.26$ (bs, 1H, NH), 3.12-3.11 (m, 2H, CH_2), 2.12

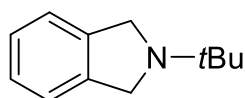
(m, 6H, NCCH_3), 1.46 (s, 18H, OCCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 167.74, 144.32, 101.01, 79.57, 28.55, 25.95, 19.28.

Benzothiazolin^[99] (102)



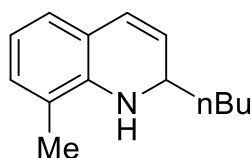
A SCHLENK flask was charged with 2-aminothiophenole (1.31 g, 10.5 mmol, 1.05 equiv.), benzaldehyde (1.04 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv.) and dry EtOH (50 ml). The mixture was stirred under argon at room temperature for 24 h. The solvent was reduced to a third of the initial volume under reduced pressure and the mixture was stored under argon at 4 °C for 72 h. The solution was decanted and the remaining solid was recrystallized two times from dry ethanol under argon atmosphere. For best purity additional fractions were discarded. The product was obtained as pale yellow crystals (1.18 g, 5.51 mmol, 55%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.57-7.55 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39-7.35 (m, 3H, H_{Ar}), 7.08-7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 6.99-6.96 (m, 1H, H_{Ar}), 6.80-6.77 (m, 1H, H_{Ar}), 6.68-6.66 (m, 1H, H_{Ar}), 6.38 (s, 1H, NCH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 146.42, 141.85, 128.92, 128.89, 126.77, 126.71, 125.63, 121.79, 120.85, 109.91, 70.16.

N-tert-butyl-isoindoline^[100] (104)



Bis-bromoxylene (1.00 g, 3.79 mmol, 1.00 equiv.) and *tert*-butylamine (277 mg, 3.79 mmol, 1.00 equiv.) were dissolved in MeCN (10 ml). K_2CO_3 (1.57 g, 11.4 mmol, 3.00 equiv.) was added and the mixture was refluxed for 15 h. The reaction mixture was cooled and partitioned between EtOAc and water, the aqueous phase was extracted two times with EtOAc. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. Column chromatography (SiO_2 , *c*Hex/EtOAc 1/1 to 1/3) yielded the product as a clear oil (0.256 g, 1.46 mmol, 39%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, C_6D_6) δ = 7.12-7.08 (m, 2H, H_{Ar}), 7.07-7.03 (m, 2H, H_{Ar}), 3.88 (s, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 1.05 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, C_6D_6) δ = 140.86, 126.67, 122.60, 52.37, 26.14.

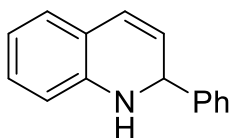
2-*n*-butyl-8-methyl-1,2-dihydroquinoline^[101] (106a)



In a SCHLENK flask 8-methylquinoline (286 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in dry THF (5 mL) and cooled to -78 °C. A solution of *n*-BuLi (0.80 mL, 2.0 mmol, 2.5 M in hexanes, 1.0 equiv.)

was added dropwise, slowly warmed to room temperature and stirred for 2 h. Water was added and the mixture was extracted three times with Et₂O. The combined organic layers were dried over K₂CO₃ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was obtained as a colorless liquid (378.9 mg, 1.882 mmol, 94%) and was used without further purification. ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, C₆D₆) δ = 6.93-6.92 (m, 1H, H_{Ar}), 6.87-6.86 (m, 1H, H_{Ar}), 6.70-6.67 (m, 1H, H_{Ar}), 6.37 (dd, ³J = 9.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, NCH(*n*-Bu)CHCH), 5.46 (ddd, ³J = 9.8 Hz, ³J = 4.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, NCH(*n*-Bu)CH), 4.13-4.10 (m, 1H, NCH), 3.39 (brs, 1H, NH), 1.89 (s, 3H, NCCCH₃), 1.46-1.40 (m, 2H, NCHCH₂), 1.32-1.22 (m, 4H, CH₃C₂H₄), 0.93-0.90 (m, 3H, CH₃CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, C₆D₆) δ = 142.32, 130.54, 126.40, 125.50, 124.99, 120.19, 119.26, 116.98, 53.19, 38.81, 27.17, 23.06, 16.52, 14.27.

2-phenyl-1,2-dihydroquinoline^[101] (106b)



In a SCHLENK flask quinoline (2.07 g, 16.0 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in dry THF (20 mL) under argon, a freshly prepared^[101] solution of phenyllithium (16 mmol in Et₂O) was added slowly *via* cannula at 0 °C and the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 17 h. Water was added and the mixture was extracted three times with CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over K₂CO₃ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was crystallized from EtOH, filtered, washed and recrystallized from EtOH to obtain pale yellow needles (1.43 g, 6.88 mmol, 43%). ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, C₆D₆) δ = 7.23-7.20 (m, 2H, H_{Ar}), 7.13-7.09 (m, 2H, H_{Ar}), 7.07-7.04 (m, 1H, H_{Ar}), 6.95 (m, 1H, H_{Ar}), 6.80-6.78 (m, 1H, H_{Ar}), 6.61-6.58 (m, 1H, H_{Ar}), 6.17-6.14 (m, 1H, H_{Ar}), 6.16 (dd, ³J = 9.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, NCH(Ph)CHCH), 5.32 (dd, ³J = 9.8 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H, NCH(Ph)CH), 5.04-5.03 (m, 1H, NCH), 3.28 (brs, 1H, NH); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, C₆D₆) δ = 146.16, 143.87, 129.36, 128.90, 128.35, 127.78, 127.34, 127.01, 125.24, 125.15, 119.71, 117.65, 112.46, 58.24.

6.2.3.2 Oxidation reactions

6.2.3.2.1 General procedure for NMR-scale experiments

Oxidation of indolines, benzothiazoles, dihydropyridins

In a glove box 2.6 mg (5.0 μmol, 5.0 mol%) B(C₆F₅)₃ (1), 5.6 mg (30 μmol, 30 mol%) ferrocene (internal standard) and 0.1 mmol of the substrate were dissolved in 0.5 mL toluene-d₈ and transferred to a J. YOUNG NMR Tube with Teflon tap. The sample was

attached and opened to an argon line equipped with a RETTBERG non-return bubbler at 0.1 bar positive pressure and was heated to 120 °C in an oil bath. After the given time (see chapter 4.3, Tabelle 8 and Schema 48, respectively) the NMR tube was closed, cooled to room temperature and the crude reaction mixture was analyzed by ^1H NMR spectroscopy.

Oxidation of isoindolines, 1,2-dihydroquinolines

In a glove box 5.2 mg (10.0 μmol , 10.0 mol%) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1) and 0.1 mmol of the substrate were dissolved in 0.2 mL mesitylene and transferred to a J. YOUNG NMR Tube with Teflon tap. The sample was attached and opened to an argon line equipped with a RETTBERG non-return bubbler at 0.1 bar positive pressure and was heated to 170 °C in an oil bath. After the given time (see chapter 4.3 Schema 48) the NMR tube was closed and cooled to room temperature. Toluene- d_8 was added and the crude reaction mixture was analyzed by ^1H NMR spectroscopy.

6.2.3.2.2 General procedure for table run experiments

Oxidation of *N*-methyl indolines, *N*-benzyl indolines and thiazolines

In a glove box 17.9 mg (35.0 μmol , 5.0 mol%) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1), 0.7 mmol of the indoline substrate and 3.5 mL toluene were transferred to a thick-walled schlenk bomb with teflon plug valve. The reaction mixture was heated to 120 °C in an oil bath open to argon atmosphere using a Schlenk line equipped with a RETTBERG non-return bubbler at 0.1 bar positive pressure. After the listed time (see chapter 4.3 Es wurde die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Unabhängigkeit der Substitutionsmuster der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierten Dehydrierung untersucht. Hierfür wurde systematisch durch Reaktion im NMR-Maßstab die Reaktionszeit bis zum vollständigen Substratumsatz festgestellt und die Ausbeute bestimmt. Anschließend folgte die Reaktionen im 0.7 mmol Maßstab mit gleicher Reaktionsdauer und Bestimmung der isolierten Ausbeuten. Zunächst wurden die *N*-Methyl-substituierten Indoline **98a** - **98l** den Reaktionsbedingungen unterworfen (Tabelle 7).

Tabelle 7, Tabelle 8 and Schema 48, respectively) the flask was closed and cooled to room temperature. DCM (not dry) was added and the reaction mixture was transferred

to a round bottom flask, loaded with a small portion of silica and evaporated to dryness. The dry powder was subjected to column chromatography.

Oxidation of *N*-PMB indolines

In a glove box 10.2 mg (20.0 μmol , 5.0 mol%) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**), 0.4 mmol of the substrate and 2.0 mL toluene were transferred to a thick-walled schlenk bomb with teflon plug valve. The reaction mixture was heated to 120 °C in an oil bath open to argon atmosphere using a Schlenk line equipped with a RETTBERG non-return bubbler at 0.1 bar positive pressure. After the listed time (see chapter 4.3 Tabelle 8) the flask was closed and cooled to room temperature. DCM (not dry) was added and the reaction mixture was transferred to a round bottom flask, loaded with a small portion of silica and evaporated to dryness. The dry powder was subjected to column chromatography.

Oxidation of dihydropyridins

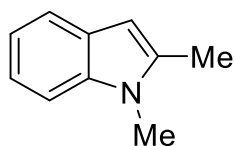
In a glove box 9.0 mg (18 μmol , 5.0 mol%) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**), 0.35 mmol of the substrate and 1.75 mL toluene were transferred to a thick-walled schlenk bomb with teflon plug valve. The reaction mixture was heated to 120 °C in an oil bath open to argon atmosphere using a Schlenk line equipped with a RETTBERG non-return bubbler at 0.1 bar positive pressure. After the listed time (see chapter 4.3 Schema 48) the flask was closed and cooled to room temperature. DCM (not dry) was added and the reaction mixture was transferred to a round bottom flask, loaded with a small portion of silica and evaporated to dryness. The dry powder was subjected to column chromatography.

Oxidation of isoindolines and 1,2-dihydroquinolines

In a glove box 17.9 mg (35.0 μmol , 10.0 mol%) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**), 0.35 mmol of the substrate and 1.75 mL mesitylene were transferred to a thick-walled schlenk bomb with teflon plug valve. The reaction mixture was heated to 170 °C in an oil bath open to argon atmosphere using a Schlenk line equipped with a RETTBERG non-return bubbler at 0.1 bar positive pressure. After the listed time (see chapter 4.3 Schema 48) the flask was closed and cooled to room temperature. For 1,2-dihydroquinolines DCM (not dry) was added and the reaction mixture was transferred to a round bottom flask, loaded with a small portion of silica and evaporated to dryness. The dry powder was subjected to column chromatography. For isoindolines a small amount of eluent mixture (cHex/EtOAc) was added to the raw product and was directly subjected to column chromatography.

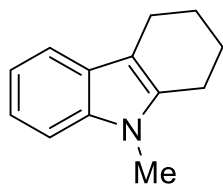
6.2.3.2.2.1 N-methyl indoline oxidations

1,2-dimethylindole (99a)



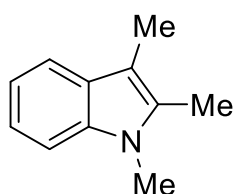
CH:EE = 10:1, yellow solid, 94%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.60-7.57 (m, 1H, H_{Ar}), 7.19-7.11 (m, 2H, H_{Ar}), 6.98-6.97 (m, 1H, H_{Ar}), 6.18 (s, 1H, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}$), 2.86 (s, 3H, NCH_3), 1.94 (s, 3H, NCCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.58-7.56 (m, 1H, H_{Ar}), 7.30-7.28 (m, 1H, H_{Ar}), 7.22-7.18 (m, 1H, H_{Ar}), 7.13-7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 6.30 (dd, 4J = 0.9 Hz, 1H, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}$), 3.69 (s, 3H, NCH_3), 2.47 (d, 4J = 0.9 Hz, 3H, NCCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 137.49, 136.90, 128.12, 120.57, 119.75, 119.37, 108.82, 99.73, 29.48, 12.86.

9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (99b)

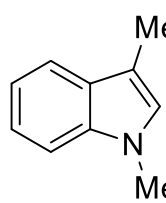


CH:EE = 10:1, light yellow solid, 93%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.55-7.52 (m, 1H, H_{Ar}), 7.24-7.14 (m, 2H, H_{Ar}), 7.05-7.02 (m, 1H, H_{Ar}), 2.94 (s, 3H, NCH_3), 2.69-2.65 (m, 2H, H_{Alk}), 2.27-2.22 (m, 2H, H_{Alk}), 7.72-1.67 (m, 4H, H_{Alk}); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.49-7.47 (m, 1H, H_{Ar}), 7.27-7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.17-7.14 (m, 1H, H_{Ar}), 7.09-7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 3.62 (s, 3H, NCH_3), 2.76-2.71 (m, 4H, H_{Alk}), 1.99-1.92 (m, 2H, H_{Alk}), 1.91-1.85 (m, 2H, H_{Alk}); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 135.92, 135.82, 127.34, 120.63, 118.72, 117.84, 109.39, 108.57, 29.07, 23.43, 23.40, 22.26, 21.24.

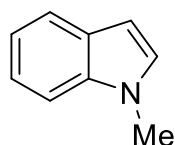
1,2,3-trimethylindole (99c)



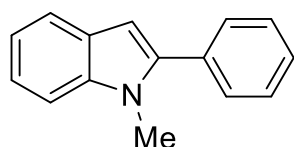
CH:EE = 10:1, light yellow oil, 94%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.54-7.51 (m, 1H, H_{Ar}), 7.22-7.13 (m, 2H, H_{Ar}), 6.99-6.98 (m, 1H, H_{Ar}), 2.92 (s, 3H, NCH_3), 2.19 (s, 3H, NCCH_3), 1.88 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CCH}_3$); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.52-7.51 (m, 1H, H_{Ar}), 7.26-7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.19-7.16 (m, 1H, H_{Ar}), 7.12-7.09 (m, 1H, H_{Ar}), 3.66 (s, 3H, NCH_3), 2.37 (s, 3H, NCCH_3), 2.29 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 136.53, 132.60, 128.42, 120.48, 118.55, 117.90, 108.35, 106.24, 29.46, 10.11, 8.79.

1,3-dimethylindole (99d)

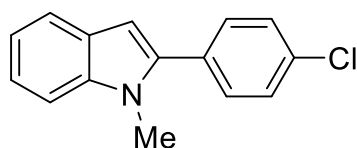
CH:EE = 1:1, yellow oil, 97%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.56-7.55 (m, 1H, H_{Ar}), 7.21-7.18 (m, 1H, H_{Ar}), 7.15-7.12 (m, 1H, H_{Ar}), 7.01-6.98 (m, 1H, H_{Ar}), 6.29 (m, 1H, NCH), 3.01 (s, 3H, NCH_3), 2.26 (m, 3H, $NCHCCH_3$); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, $CDCl_3$) δ = 7.60-7.58 (m, 1H, H_{Ar}), 7.31-7.29 (m, 1H, H_{Ar}), 7.26-7.22 (m, 1H, H_{Ar}), 7.14-7.11 (m, 1H, H_{Ar}), 6.84 (s, 1H, NCH), 3.75 (s, 3H, NCH_3), 2.35 (s, 3H, $NCHCCH_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, $CDCl_3$) δ = 137.03, 128.68, 126.50, 121.41, 118.93, 118.50, 110.13, 108.98, 32.46, 9.51.

1-methylindole (99e)

CH:EE = 10:1, viscous transparent oil, 94%, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.65-7.62 (m, 1H, H_{Ar}), 7.21-7.10 (m, 2H, H_{Ar}), 7.01-6.97 (m, 1H, H_{Ar}), 6.53 (d, 3J = 3.1 Hz, 1H, NCH), 6.43 (d, 3J = 3.1 Hz, 1H, NCHCH), 2.97 (s, 3H, NCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, $CDCl_3$) δ = 7.67-7.66 (m, 1H, H_{Ar}), 7.36-7.35 (m, 1H, H_{Ar}), 7.27-7.24 (m, 1H, H_{Ar}), 7.16-7.13 (m, 1H, H_{Ar}), 7.07 (d, 3J = 3.2 Hz, 1H, NCH), 6.52 (dd, 3J = 3.1 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 3.81 (s, 3H, NCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, $CDCl_3$) δ = 136.60, 128.63, 128.38, 121.35, 120.73, 119.14, 109.03, 100.79, 32.64.

2-phenyl-1-methylindole (99f)

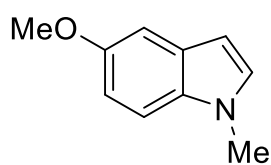
CH:EE = 10:1, yellow solid, 99% (~4% indoline impurity); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.66-7.64 (m, 1H, H_{Ar}), 7.30-7.27 (m, 2H, H_{Ar}), 7.24-7.21 (m, 1H, H_{Ar}), 7.20-7.16 (m, 3H, H_{Ar}), 7.14-7.11 (m, 1H, H_{Ar}), 7.07-7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 6.52 (d, 4J = 0.7 Hz, 1H, NC(Ph)CH), 3.13 (s, 3H, NCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, $CDCl_3$) δ = 7.68-7.67 (m, 1H, H_{Ar}), 7.56-7.54 (m, 1H, H_{Ar}), 7.51-7.48 (m, 1H, H_{Ar}), 7.45-7.39 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30-7.27 (m, 1H, H_{Ar}), 7.20-7.17 (m, 1H, H_{Ar}), 6.60 (d, 4J = 0.8 Hz, 1H, NC(Ph)CH), 3.78 (s, 3H, NCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, $CDCl_3$) δ = 132.92, 129.41, 128.50, 128.03, 127.87, 121.69, 120.50, 119.89, 109.61, 101.71, 31.17.

(2-*p*-chlorophenyl)-1-methylindole (99g)

cHex, white crystalline solid, 96% (11% indoline impurity); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, toluene- d_8) δ = 7.63-7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.23-7.20 (m, 1H, H_{Ar}), 7.18-7.15 (m, 1H, H_{Ar}), 7.11-7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.09-7.08 (m,

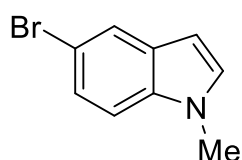
2H, H_{Ar}), 7.08-7.03 (m, 1H, H_{Ar}), 6.97 (m, 1H, H_{Ar}), 6.42 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, NC(*p*-Cl-Ph)CH), 3.03 (s, 3H, NCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.75-7.73 (m, 1H, H_{Ar}), 7.53 (s, 4H, H_{Ar}), 7.47-7.44 (m, 1H, H_{Ar}), 7.38-7.35 (m, 1H, H_{Ar}), 7.28-7.24 (m, 1H, H_{Ar}), 6.66(d, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, NC(*p*-Cl-Ph)CH), 3.81 (s, 3H, NCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 140.35, 138.62, 134.10, 131.44, 130.65, 128.88, 128.77, 128.02, 122.10, 120.70, 120.17, 109.78, 102.18, 31.26.

5-methoxy-1-methylindole (99h)



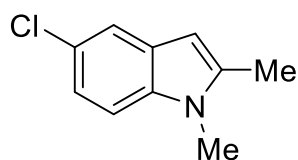
CH:EE = 20:1, white solid, 74%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.06-7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02-6.98 (m, 1H, H_{Ar}), 6.88-6.85 (m, 1H, H_{Ar}), 6.57-6.56 (m, 1H, NCH), 6.40-6.39 (m, 1H, NCHCH), 3.54 (s, 3H, NCH₃), 2.99 (s, 3H, OCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.23-7.21 (m, 1H, H_{Ar}), 7.11-7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.02 (d, ³J = 3.0 Hz, 1H, NCH), 6.91-6.89 (m, 1H, H_{Ar}), 6.41 (d, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, NCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 154.18, 132.33, 129.43, 128.96, 112.02, 110.02, 102.77, 100.55, 55.08, 33.08.

5-bromo-1-methylindole (99i)

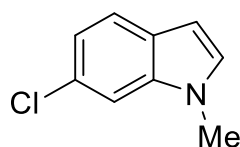


CH:DCM = 1:1, yellow oil, 82%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.69-7.68 (m, 1H, H_{Ar}), 7.26-7.23 (m, 1H, H_{Ar}), 6.64-6.61 (m, 1H, H_{Ar}), 6.40 (d, ³J = 3.1 Hz, 1H, NCH), 6.20 (d, ³J = 3.0 Hz, 1H, NCHCH), 2.83 (s, 3H, NCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.75-7.75 (m, 1H, H_{Ar}), 7.31-7.29 (m, 1H, H_{Ar}), 7.19-7.17 (m, 1H, H_{Ar}), 7.05-7.04 (m, 1H, NCH), 6.43-6.42 (m, NCHCH), 3.77 (s, 3H, NCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 135.53, 130.28, 130.07, 124.44, 123.42, 112.80, 110.76, 100.69, 33.09.

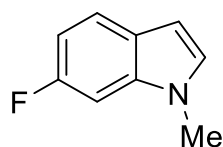
5-chloro-1,2-dimethylindole (99j)



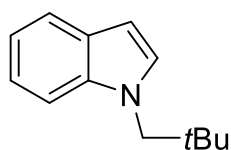
CH:EE = 40:1, colorless solid, 99%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.51-7.50 (m, 1H, H_{Ar}), 7.13-7.09 (m, 1H, H_{Ar}), 6.67-6.64 (m, 1H, H_{Ar}), 5.97 (m, 1H, NC(CH₃)CH), 2.72 (s, 3H, NCH₃), 1.84 (d, ⁴J = 0.9 Hz, 3H, NCCH₃); ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.49-7.48 (m, 1H, H_{Ar}), 7.16-7.08 (m, 2H, H_{Ar}), 6.20 (s, 1H, NC(CH₃)CH), 3.63 (s, 3H, NCH₃), 2.42 (d, ⁴J = 0.6 Hz, 3H, NCCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, C₆D₆) δ = 137.94, 136.19, 129.72, 125.44, 120.89, 119.59, 109.95, 99.89.

6-chloro-1-methylindole (99k)

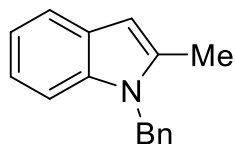
CH:EE = 40:1, yellow solid, 99%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.34-7.31 (m, 1H, H_{Ar}), 7.10-7.07 (m, 2H, H_{Ar}), 6.40 (d, 3J = 3.1 Hz, 1H, NCH), 6.28 (dd, 3J = 3.1 Hz, 4J = 0.6 Hz, 1H, NCHCH), 2.77 (s, 3H, NCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.57-7.54 (m, 1H, H_{Ar}), 7.34 (m, 1H, H_{Ar}), 7.13-7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.05 (d, 3J = 3.1 Hz, 1H, NCH), 6.49 (dd, 3J = 3.1 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 3.75 (s, 3H, NCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 141.61, 138.42, 137.17, 129.58, 127.54, 127.11, 121.73, 119.99, 109.30, 101.22, 32.75.

6-fluoro-1-methylindole (99l)

CH:EE = 40:1, light red solid, 59%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.37-7.33 (m, 1H, H_{Ar}), 6.90-6.83 (m, 1H, H_{Ar}), 6.70-6.66 (m, 1H, H_{Ar}), 6.45 (d, 3J = 3.2 Hz, 1H, NCH), 6.32 (d, 3J = 3.2 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 2.81 (s, 3H, NCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.55-7.51 (m, 1H, H_{Ar}), 7.03 (d, 3J = 3.2 Hz, 1H, NCH), 7.02-6.98 (m, 1H, H_{Ar}), 6.91-6.85 (m, 1H, H_{Ar}), 6.47 (d, 3J = 3.2 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 3.75 (s, 3H, NCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 160.92, 159.04, 129.32, 129.29, 125.06, 121.70, 121.62, 108.24, 108.05, 101.28, 95.79, 95.58, 32.99.

6.2.3.2.2 N-neopentyl indoline oxidation**N-Np-Indole (99m)**

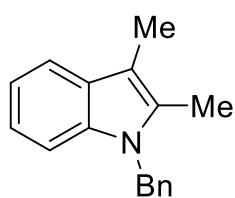
An NMR experiment under standard conditions (see 6.2.3.2.1) was performed. NMR yield 30% after 17 h.

6.2.3.2.3 N-benzyl indoline oxidations**2-methyl 1-benzylindole (99n)**

CH:EE = 60:1, colorless oil, 86%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 298 K, toluene- d_8) δ = 7.64-7.62 (m, 1H, H_{Ar}), 7.18-7.07 (m, 1H, H_{Ar}), 6.94-6.92 (m, 3H, H_{Ar}), 6.94-6.92 (m, H_{Ar} , 3H, H_{Ar}), 6.70-6.67 (m, 2H, H_{Ar}), 6.28 (m, 1H, NC(CH $_3$)CH), 4.72 (s, 2H, NCH_2Ph), 1.97 (d, 4J = 0.9 Hz, 3H, NCCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.63-7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.32-7.28 (m, 4H, H_{Ar}), 7.16-7.14 (m, 2H, H_{Ar}), 7.03-7.02 (m, 2H, H_{Ar}), 6.39 (m, 1H, NCCH), 5.34 (s, 2H, NCH_2Ph), 2.42 (s, 3H,

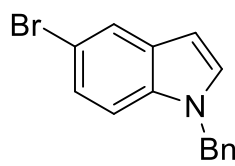
NCCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 138.05, 137.35, 136.81, 128.87, 128.34, 127.37, 126.12, 120.88, 119.85, 119.65, 109.32, 100.62, 46.55, 12.85.

2,3-dimethyl-1-benzylindole (99o)



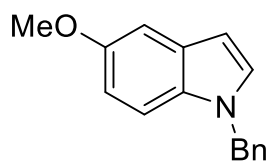
CH:EE = 50:1, colorless crystalline solid, 88%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.59-7.55 (m, 1H, H_{Ar}), 7.20-7.10 (m, 2H, H_{Ar}), 7.03-7.00 (m, 1H, H_{Ar}), 6.94-6.91 (m, 3H, H_{Ar}), 6.72-6.68 (m, 2H, H_{Ar}), 4.76 (s, 2H, NCH₂Ph), 2.22 (m, 3H, NCCH₃), 1.92 (s, 3H, NC(CH₃)CCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.66-7.63 (m, 1H, H_{Ar}), 7.35-7.27 (m, 4H, H_{Ar}), 7.23-7.19 (m, 2H, H_{Ar}), 7.07-7.05 (m, 2H, H_{Ar}), 5.35 (s, 2H, NCH₂Ph), 2.40 (m, 3H, NCCH₃), 2.37 (s, 3H, NC(CH₃)CCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 138.42, 136.56, 132.51, 128.81, 127.25, 126.13, 120.91, 118.98, 118.12, 108.93, 107.13, 46.61, 10.24, 8.99.

5-bromo-1-benzylindole (99p)



CH:EE = 20:1, white crystalline solid, 97%; The reaction mixture of the NMR experiment had to be filtered over a small silica pad to obtain an appropriate spectra. ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.74-7.73 (m, 1H, H_{Ar}), 7.22-7.19 (m, 1H, H_{Ar}), 7.00-6.98 (m, 3H, H_{Ar}), 6.72-6.69 (m, 3H, H_{Ar}), 6.58 (d, ³J = 3.2 Hz, 1H, NCH), 6.29 (d, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 4.54 (s, 2H, NCH₂Ph); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.78-7.77 (m, 1H, H_{Ar}), 7.32-7.27 (m, 3H, H_{Ar}), 7.26-7.23 (m, 1H, H_{Ar}), 7.15-7.13 (m, 2H, H_{Ar}), 7.10-7.08 (m, 1H, H_{Ar}), 6.50 (d, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 5.30 (s, 2H, NCH₂Ph); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 137.18, 135.14, 130.59, 129.59, 128.99, 127.93, 126.84, 124.70, 123.61, 113.05, 111.31, 101.45, 50.46.

5-methoxy-1-benzylindole (99q)

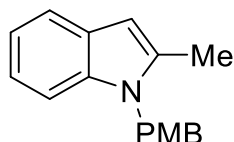


CH:EE = 20:1, white crystalline solid, 93%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.07-7.06 (m, 1H, H_{Ar}), 6.96-6.95 (m, 3H, H_{Ar}), 6.91-6.90 (m, 2H, H_{Ar}), 6.78-6.75 (m, 2H, H_{Ar}), 6.71 (d, ³J = 3.1 Hz, 1H, NCH), 6.46 (d, ³J = 3.1 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, NCHCH), 4.65 (s, 2H, NCH₂Ph), 3.51 (s, 3H, OCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.33-7.27 (m, 3H, H_{Ar}), 7.18-7.16 (m, 1H, H_{Ar}), 7.14-7.11 (m, 4H, H_{Ar}), 6.87-6.85 (m, 1H, NCH), 6.50-6.49 (m, 1H, NCHCH), 5.30 (s, 2H, NCH₂Ph), 3.87 (s, 3H, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz,

303 K, CDCl₃) δ = 154.29, 137.77, 131.82, 129.26, 128.94, 128.87, 127.70, 126.86, 112.16, 110.57, 102.83, 101.34, 55.99, 50.42.

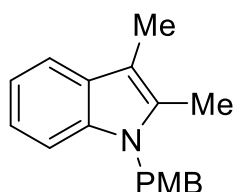
6.2.3.2.2.4 N-PMB indoline oxidations

2-methyl 1-benzylindole (99r)



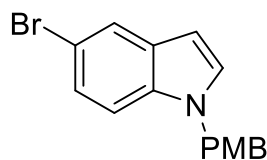
CH:EE = 20:1, viscous colorless oil, 51%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.65-7.62 (m, 1H, H_{Ar}), 7.18-7.05 (m, 4H, H_{Ar}), 6.64-6.61 (m, 2H, H_{Ar}), 6.53-6.49 (m, 1H, H_{Ar}), 6.29 (m, 1H, NC(CH₃)CH), 4.72 (s, 2H, NCH₂), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 2.03 (d, ⁴J = 0.9 Hz, 3H, NCCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.58-7.56 (m, 1H, H_{Ar}), 7.24-7.22 (m, 1H, H_{Ar}), 7.13-7.07 (m, 2H, H_{Ar}), 6.94-6.92 (m, 2H, H_{Ar}), 6.82-6.79 (m, 2H, H_{Ar}), 6.33 (s, 1H, NC(CH₃)CH), 2.03 (s, 2H, NCH₂), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.39 (d, ⁴J = 0.8 Hz, 3H, NCCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 158.97, 137.31, 136.80, 130.10, 128.33, 127.37, 120.83, 119.82, 119.58, 114.30, 109.35, 100.54, 55.39, 46.08, 12.90.

2,3-dimethyl-1-para-methoxybenzylindole (99s)



CH:EE = 50:1, colorless oil, 55%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.61-7.56 (m, 1H, H_{Ar}), 7.21-7.15 (m, 4H, H_{Ar}), 6.66-6.61 (m, 2H, H_{Ar}), 6.53-6.48 (m, 2H, H_{Ar}), 4.76 (s, 2H, NCH₂), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 2.24 (m, 3H, NCCH₃), 1.98 (m, 3H, NC(CH₃)CCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.59-7.58 (m, 1H, H_{Ar}), 7.28-7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.18-7.13 (m, 2H, H_{Ar}), 6.98-6.95 (m, 2H, H_{Ar}), 6.85-6.82 (m, 2H, H_{Ar}), 5.27 (s, 2H, NCH₂), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 2.34 (s, 6H, NC(CH₃)CCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 158.90, 136.52, 132.51, 130.48, 128.81, 127.37, 120.85, 118.90, 118.09, 114.25, 114.01, 108.96, 107.07, 55.36, 46.11, 10.29, 8.98.

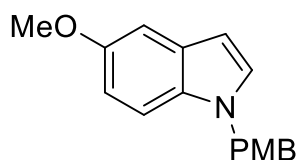
5-bromo-1-para-methoxybenzylindole (99t)



CH:EE = 10:1, colorless oil, 79%; The reaction mixture of the NMR experiment had to be filtered over a small silica pad to obtain an appropriate spectra. ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.72-7.71 (m, 1H, H_{Ar}), 6.66-6.63 (m, 2H, H_{Ar}), 6.60 (d, ³J = 3.2 Hz, 1H, NCH), 6.58-6.54 (m, 3H, H_{Ar}), 6.28 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, NCHCH), 4.51 (s, 2H, NCH₂-PMP), 3.25 (s, 3H, OCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.76 (m, 1H, H_{Ar}), 7.25-7.23 (m, 1H, H_{Ar}), 7.15-7.14 (m, 1H, H_{Ar}), 7.11 (d, ³J = 3.2 Hz, 1H, NCH), 7.05-7.03 (m, 2H, H_{Ar}), 6.84-6.82 (m, 2H, H_{Ar}), 6.47 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 0.75 Hz, 1H, NCHCH),

5.23 (s, 2H, NCH₂), 3.78 (s, 3H, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 159.40, 135.07, 130.62, 129.42, 129.14, 128.30, 124.61, 123.57, 114.40, 112.98, 111.32, 101.29, 55.44, 49.99.

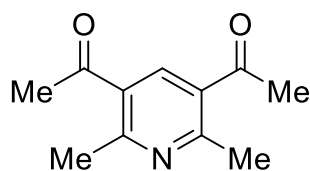
5-methoxy-1-para-methoxybenzylindole (99u)



CH:EE = 20:1, white solid, 94%; ¹H-NMR (300 MHz, 298 K, toluene-d₈) δ = 7.09-7.08 (m, 1H, H_{Ar}), 6.96-6.95 (m, 2H, H_{Ar}), 6.75 (d, ³J = 3.1 Hz, 1H, NCH), 6.74-6.70 (m, 2H, H_{Ar}), 6.59-6.54 (m, 2H, H_{Ar}), 6.47 (d, ³J = 3.1 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, NCHCH), 4.65 (s, 2H, NCH₂), 3.53 (s, 3H, OCH₃), 3.25 (s, 3H, OCH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.18-7.16 (m, 1H, H_{Ar}), 7.11 (m, 1H, H_{Ar}), 7.09-7.08 (m, 1H, H_{Ar}), 7.07-7.05 (m, 2H, H_{Ar}), 6.85-6.81 (m, 3H, H_{Ar}), 6.46-6.45 (m, 1H, H_{Ar}), 5.22 (s, 2H, NCH₂-PMP), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 159.26, 154.25, 131.78, 129.75, 129.29, 128.79, 128.28, 114.30, 112.09, 110.59, 102.82, 101.19, 56.02, 55.42, 49.95.

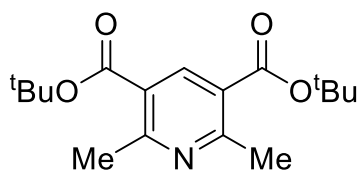
6.2.3.2.2.5 Dihydropyridine oxidations

2,6-dimethyl-3,5-diacetylpyridine (101a)



cHex/EtOAc 2/1, colorless liquid, 64%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, toluene-d₈) δ = 7.61 (s, 1H, H_{Ar}), 2.75 (s, 6H, N(CCH₃)₂), 1.99 (s, 6H, C(O)CH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 8.21 (s, 1H, H_{Ar}), 2.74 (s, 6H, N(CCH₃)₂), 2.60 (s, 6H, C(O)CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 199.30, 160.33, 137.85, 130.33, 29.45, 25.02.

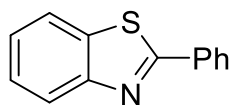
Di-tert-butyl-2,6-dimethylpyridine-3,5-dicarboxylate (101b)



cHex/EtOAc 5/1, white crystalline solid, 50%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, toluene-d₈) δ = 8.71 (s, 1H, H_{Ar}), 2.86 (s, 6H, N(CCH₃)₂), 1.40 (s, 18H, C(CH₃)₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 8.49 (s, 1H, H_{Ar}), 2.77 (s, 6H, N(CCH₃)₂), 1.58 (s, 18H, C(CH₃)₃); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 165.53, 161.21, 140.85, 124.77, 82.17, 28.31, 25.00.

6.2.3.2.2.6 Thiazoline oxidation

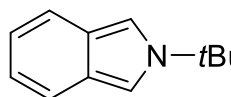
Benzothiazole (103)



cHex/EtOAc 50/1, off white solid, 48%. NMR scale experiment shows equimolar amount of side product due to thiazole ring opening. **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, toluene-*d*₈) δ = 8.06-8.01 (m, 3H, H_{Ar}), 7.45-7.43 (m, 1H, H_{Ar}), 7.16-7.13 (m, 1H, H_{Ar}), 7.10-7.06 (m, 3H, H_{Ar}), 7.01-6.98 (m, 1H, H_{Ar}); **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 8.13-8.09 (m, 3H, H_{Ar}), 7.92-7.90 (m, 1H, H_{Ar}), 7.52-7.48 (m, 4H, H_{Ar}), 7.41-7.37 (m, 1H, H_{Ar}); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 168.23, 154.23, 135.19, 133.74, 131.12, 129.16, 127.73, 126.47, 125.35, 123.38, 121.75.

6.2.3.2.2.7 Isoindoline oxidation

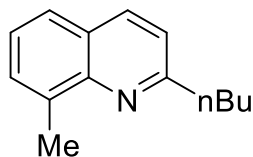
N-*tert*-butyl-isoindole (105)



The mixture was directly subjected to column chromatography, mesitylene was not evaporated, cHex/EtOAc 4/1, colorless crystalline solid, 53%; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, toluene-*d*₈) δ = 7.59-7.56 (m, 2H, H_{Ar}), 7.01-6.93 (m, 2H, H_{Ar}), 6.93 (s, 2H, N(CH)₂), 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃); **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.78-7.76 (m, 1H, H_{Ar}), 7.50-7.46 (m, 1H, H_{Ar}), 7.43-7.38 (m, 2H, H_{Ar}), 4.44 (s, 2H, N(CH)₂), 1.56 (s, 9H, C(CH₃)₃); **¹³C-NMR** (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 167.99, 139.82, 133.61, 129.98, 126.94, 122.27, 121.42, 53.46, 47.60, 27.17.

6.2.3.2.2.8 1,2-dihydroquinoline oxidations

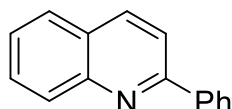
2-*n*-butyl-8-methylquinoline (107a)



cHex/EtOAc 50/1, colorless oil, 93%; **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, toluene-*d*₈) δ = 7.58-7.56 (m, 1H, H_{Ar}), 7.32-7.30 (m, 1H, H_{Ar}), 7.27-7.26 (m, 1H, H_{Ar}), 7.13-7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 6.86-6.85 (m, 1H, H_{Ar}), 6.65 (imp. mesitylene, CH), 2.87-2.84 (m, 2H, NCCH₂), 2.81 (s, 3H, NCCCCH₃), 2.14 (imp. mesitylene, CH₃), 1.79-1.73 (m, 2H, NCCH₂CH₂), 1.37-1.30 (m, 2H, CH₃CH₂), 0.91 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₃CH₂); **¹H-NMR** (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 8.02-8.00 (m, 1H, H_{Ar}), 7.62-7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.54-7.52 (m, 1H, H_{Ar}), 7.38-7.35 (m, 1H, H_{Ar}), 7.28-7.27 (m, 1H, H_{Ar}), 3.03-3.00 (m, 2H, NCCH₂), 2.83 (s, 3H, NCCCCH₃), 1.89-1.83 (m, 2H, NCCH₂CH₂), 1.51-1.44 (m, 2H, CH₃CH₂), 1.00 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₃CH₂); **¹³C-NMR**

(125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 161.83, 147.07, 136.95, 136.24, 129.42, 126.68, 125.55, 125.34, 121.17, 39.04, 31.83, 22.69, 18.03, 14.15.

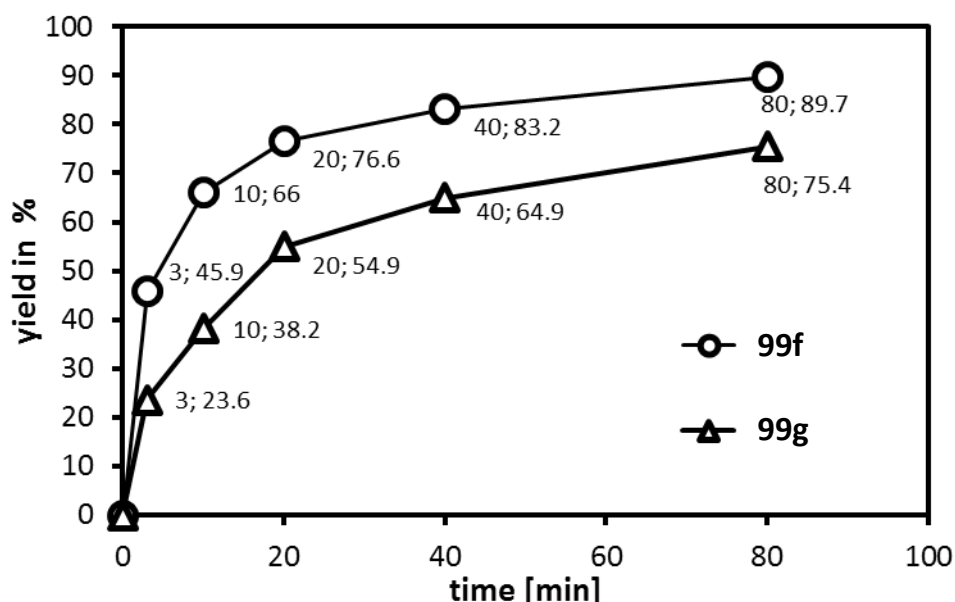
2-phenylquinoline (107b)



cHex/EtOAc 50/1 to 20/1, white crystalline solid, 94%; ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, toluene-d₈) δ = 8.22-8.20 (m, 3H, H_{Ar}), 7.64-7.62 (m, 1H, H_{Ar}), 7.47-7.45 (m, 1H, H_{Ar}), 7.41-7.36 (m, 2H, H_{Ar}), 7.29-7.26 (m, 2H, H_{Ar}), 7.21-7.14 (m, 2H, H_{Ar}), 6.65 (imp. mesitylene, CH), 2.14 (imp. mesitylene, CH₃); ¹H-NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 8.24-8.17 (m, 4H, H_{Ar}), 7.87-7.85 (m, 1H, H_{Ar}), 7.82-7.80 (m, 1H, H_{Ar}), 7.76-7.73 (m, 1H, H_{Ar}), 7.57-7.47 (m, 4H, H_{Ar}); ¹³C-NMR (125 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 157.38, 148.37, 139.74, 136.81, 129.82, 129.71, 129.39, 128.90, 127.65, 127.53, 127.26, 126.33, 119.02.

6.2.3.2.3 Electronic effects of 2-substituted indolines

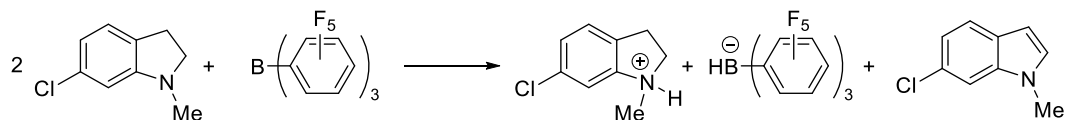
The electronic effect of the 2-substituent in the oxidation of indolines was investigated. Two indolines, namely 2-phenylindolin (98f) and 2-*para*-chlor-phenylindolin (98g) were subjected to two parallel performed NMR-scale experiments (cf. 6.2.3.2.1). After given time intervals (see plot below) the samples were sealed, cooled in an ice-water bath, analyzed by ¹H-NMR spectroscopy and returned to heating.



As the chemical constitution of the indolines 98f and 98g only differ in the chlorine atom, it is believed that the slower oxidation of 98g is directly related to the electronic

deficiency of the *p*-Cl-Ph-substituent, which is in agreement to the proposed mechanism.

6.2.3.2.4 Synthesis of $[N\text{-}H\text{-}N\text{-methyl-6-chlor-indolinium}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**87**)

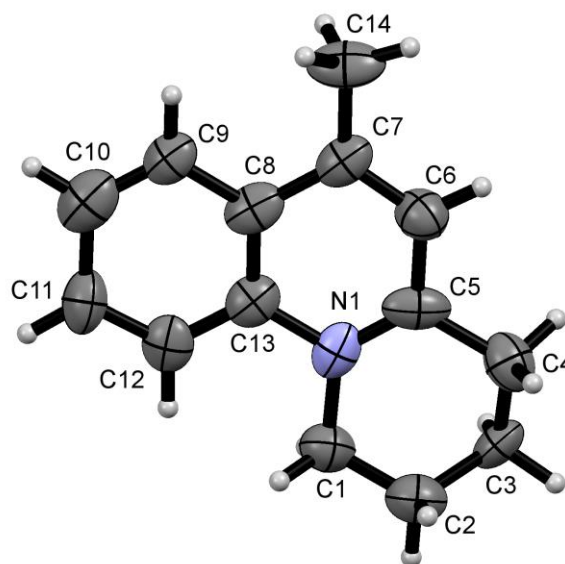


Scheme 53: Synthesis of $[N\text{-}H\text{-}N\text{-methyl-6-chlor-indolinium}]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ for X-ray analysis.

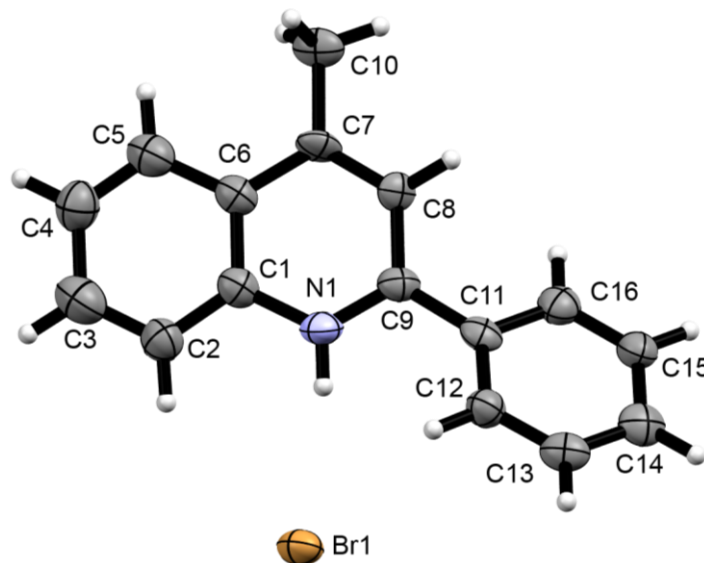
In a glove box *N*-methyl-6-chloroindoline (**68k**) (16.8 mg, 0.10 mmol, 2.00 equiv.) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1**) (25.6 mg, 0.05 mmol, 1.00 equiv.) were dissolved in a minimal amount of toluene (approx. 0.1 mL). The solution was layered with 1 mL of *n*-pentane and stored at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h. A suitable crystal of indolinium borate was objected to X-ray analysis. See section 6.3.

6.3 Crystallographic data

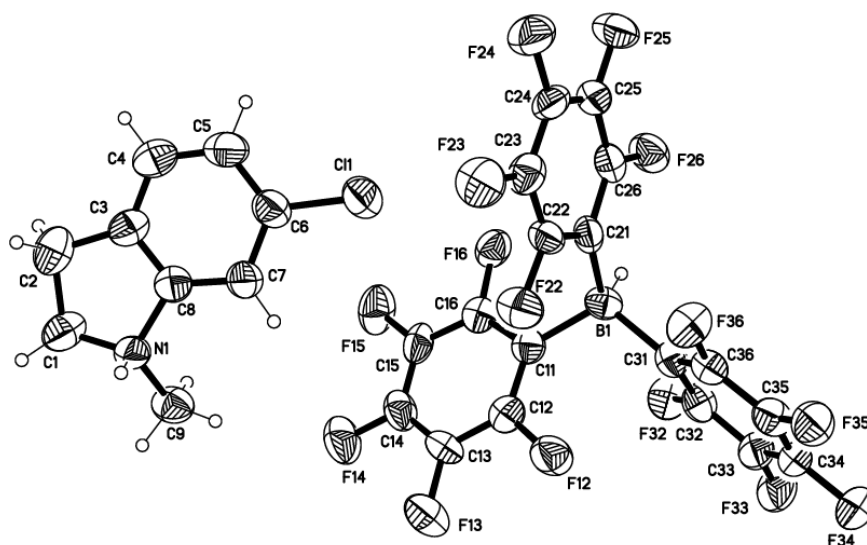
6-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrido[1,2-a]quinolin-11-ium bromide (80)



Identification code	m2879	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₇ Br N O _{0.50}	
Formula weight	287.19	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 18.437(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.944(4) Å	$\beta = 108.729(10)^\circ$
	c = 17.963(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2491.6(19) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.531 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.277 mm ⁻¹	
F(000)	1176	
Crystal size	0.370 x 0.320 x 0.260 mm ³	
Theta range for data collection	2.333 to 27.877°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 24, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	11207	
Independent reflections	2968 [R(int) = 0.1549]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4701	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2968 / 0 / 156	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1070, wR2 = 0.2745	
R indices (all data)	R1 = 0.1420, wR2 = 0.2981	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.557 and -1.081 e.Å ⁻³	

***N*-H-2-phenyl-3-methyl quinolinolinium bromide (86)**

Identification code	m2910	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₅ Br Cl N	
Formula weight	342.65	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 24.461(19) Å	α = 90°.
	b = 7.114(5) Å	β = 103.763(15)°.
	c = 17.541(13) Å	γ = 90°.
Volume	2965(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.535 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.940 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal size	0.210 x 0.020 x 0.020 mm ³	
Theta range for data collection	1.714 to 27.865°.	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	13236	
Independent reflections	3542 [R(int) = 0.2277]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.1227	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3542 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	0.779	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0814, wR2 = 0.1696	
R indices (all data)	R1 = 0.2259, wR2 = 0.2140	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.675 and -0.784 e.Å ⁻³	

[N-H-N-methyl-6-chlor-indolinium]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻ (87)

Identification code	m2735	
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₂ B Cl F ₁₅ N	
Formula weight	681.64	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.758(8) Å	α = 90°.
	b = 10.075(6) Å	β = 92.654(8)°.
	c = 18.697(11) Å	γ = 90°.
Volume	2589(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.749 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.277 mm ⁻¹	
F(000)	1352	
Crystal size	0.48 x 0.21 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.48 to 27.88°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -12 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	12464	
Independent reflections	5854 [R(int) = 0.1230]	
Completeness to theta = 27.88°	94.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.543 and 0.356	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5854 / 0 / 411	
Goodness-of-fit on F ²	0.881	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1111	
R indices (all data)	R1 = 0.2552, wR2 = 0.1665	
Largest diff. peak and hole	0.429 and -0.253 e.Å	

7 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
Å	Angström
abs.	absolut
atm	physikalische Atmosphäre
Äquiv.	Äquivalent(e)
Ar	aromatisch
bzw.	beziehungsweise
cHex	Cyclohexan/ <i>cyclohexane</i>
Cy	Cyclohexyl
d	Tage
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EI	<i>electron ionization</i>
ESI-MS	Elektrosprayionisation Massenspektrometrie
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
LM	Lösemittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Molar
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
min	Minute
µL	Mikroliter
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
ppm	<i>parts per million</i>
<i>R_f</i>	<i>ratio of fronts</i>

RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
<i>tert</i>	<i>tertiär</i>
<i>p</i> TSA	<i>para</i> -Toluosulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilyl
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene
xylyl	Dimethylphenyl

8 Anhang

Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen

A. F. G. Maier, S. Tussing, H. Zhu, G. Wicker, P. Tzvetkova, U. Flörke, C. G. Daniliuc, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2018**, eingereicht.

J. Bader, A. F. G. Maier, J. Paradies, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 3053-3056.

A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12219-12223; A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12407-12411.

J. M. Serrano-Becerra, A. F. G. Maier, S. González-Gallardo, E. Moos, C. Kaub, M. Gaffga, G. Niedner-Schatteburg, P. W. Roesky, F. Breher, J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 4515-4522.

Posterbeiträge

A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, „B(C₆F₅)₃ Mediated Dehydrogenative Oxidation of Indolines and other Heterocycles“, **ORCHEM 2016**, Weimar, Germany, 05. - 07.09.2016.

A. F. G. Maier, J. M. Serrano-Becerra, J. Paradies, „A Bimetallic Approach to the Gold Catalyzed Hydroamination of Olefins“, **International Conference on Bimetallic Complexes 2013**, Karlsruhe, Germany, 23.-25.09.2013. Ausgezeichnet mit dem Wiley Poster Preis.

A. F. G. Maier, J. Paradies, „New Approaches to the Gold Catalyzed Hydroamination of Olefins“, **Hochschule trifft Industrie (HTI) 2013**, Schloß Beuggen, Germany, 18. - 20.09.2013.

9 Literaturverzeichnis

- [1] B. A. Phillips, G. Fodor, J. Gal, F. Letourneau, J. J. Ryan, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3309-3327.
- [2] A. M. Echavarren, C. Nevado, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 431-436.
- [3] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465-1477.
- [4] B. T. Nguyen, F. K. Cartledge, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2206-2210.
- [5] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [6] G. N. Lewis, *Valence and The Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**.
- [7] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**.
- [8] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801-808.
- [9] S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183-2187.
- [10] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345-354.
- [11] H. Bohrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489-7499.
- [12] N. J. Leonard, E. W. Nommensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2808-2813.
- [13] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- [14] L. M. Slaughter, *Homogeneous Gold Catalysis, Vol. 357*, Springer International Publishing Switzerland, **2015**.
- [15] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2012**, *31*, 2507-2522.
- [16] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3593-3607.
- [17] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064-8105.
- [18] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 444b-445.
- [19] G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407-4409.
- [20] R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382-5391.
- [21] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211.
- [22] a) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350; b) E. Jimenez-Nunez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333-346.
- [23] T. Hostier, Z. Neouchy, V. Ferey, D. Gomez Pardo, J. Cossy, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1815-1818.
- [24] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.
- [25] A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wietek, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4456-4460.
- [26] K. Aikawa, M. Kojima, K. Mikami, *Adv. Synth. Cat.* **2010**, *352*, 3131-3135.

- [27] R. L. LaLonde, B. D. Sherry, E. J. Kang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2452-2453.
- [28] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 47-50.
- [29] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883-1890.
- [30] a) A. Hamza, A. Stirling, T. András Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2416-2425; b) D. W. Stephan, G. Erker, in *Top. Curr. Chem., Vol. 332*, **2013**, p. 3.
- [31] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [32] H. Wang, R. Frohlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966-5968.
- [33] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001-6003.
- [34] 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.
- [35] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053.
- [36] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701-1703.
- [37] D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130-2131.
- [38] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884-4886.
- [39] S. Tussing, J. Paradies, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6124-6128.
- [40] J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4497-4500.
- [41] C. Gunanathan, D. Milstein, *Science* **2013**, *341*, 1229712.
- [42] K. Müller, R. Aslam, A. Fischer, K. Stark, P. Wasserscheid, W. Arlt, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 22097-22103.
- [43] M. Markiewicz, Y. Q. Zhang, A. Bosmann, N. Bruckner, J. Thoming, P. Wasserscheid, S. Stolte, *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 1035-1045.
- [44] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 2767-2773.
- [45] G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681-703.
- [46] B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468-1471.
- [47] K.-i. Fujita, Y. Tanaka, M. Kobayashi, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4829-4832.
- [48] M. G. Manas, L. S. Sharninghausen, E. Lin, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *792*, 184-189.
- [49] F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746-749.
- [50] I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1988-1991.
- [51] A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410-3449.
- [52] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402-2406.
- [53] a) M. P. Muñoz, J. Adrio, J. C. Carretero, A. M. Echavarren, *Organometallics* **2005**, *24*, 1293-1300; b) C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Chem. Commun.* **2005**, 3451-3453.

- [54] a) A. Martínez, P. García-García, M. A. Fernández-Rodríguez, F. Rodríguez, R. Sanz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4633-4637; b) Z. Wu, D. Leboeuf, P. Retailleau, V. Gandon, A. Marinetti, A. Voituriez, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7026-7029; c) K.-i. Yamada, Y. Matsumoto, K. B. Selim, Y. Yamamoto, K. Tomioka, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4159-4165.
- [55] A. Homs, I. Escofet, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5782-5785.
- [56] J. M. Serrano-Becerra, A. F. G. Maier, S. González-Gallardo, E. Moos, C. Kaub, M. Gaffga, G. Niedner-Schatteburg, P. W. Roesky, F. Breher, J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4515-4522.
- [57] A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12219-12223.
- [58] a) J. Coetzee, W. F. Gabrielli, K. Coetzee, O. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2497-2500; b) F. Mohr, H. Schmidbaur, *Gold Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [59] a) R. Uson, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471-475; b) R. Usón, A. Laguna, E. J. Fernández, A. Mendia, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 129-138; c) M. Devillard, E. Nicolas, A. W. Ehlers, J. Backs, S. Mallet-Ladeira, G. Bouhadir, J. C. Sootweg, W. Uhl, D. Bourissou *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 74-79.
- [60] a) D. Wang, R. Cai, S. Sharma, J. Jirak, S. K. Thummanapelli, N. G. Akhmedov, H. Zhang, X. Liu, J. L. Petersen, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9012-9019; b) M. N. Pennell, P. G. Turner, T. D. Sheppard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4748-4758.
- [61] P. Rombke, A. Schier, H. Schmidbaur, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 2482-2486.
- [62] A. Gorrane, E. Álvarez, H. García, A. Corma, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2792-2801.
- [63] O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1972**, *14*, 211-278.
- [64] L. Wang, J. Xiao, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 17.
- [65] D. W. Stephan, G. Erker, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *332*, 117.
- [66] N. Millot, Catherine C. Santini, B. Fenet, Jean M. Basset, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *2002*, 3328-3335.
- [67] E. R. Clark, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2462-2466.
- [68] B. Xu, M.-L. Li, X.-D. Zuo, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8700-8703.
- [69] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [70] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164-10168.
- [71] H. Dahn, U. Solms, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1162-1168.
- [72] B. M. Adger, C. O'Farrell, N. J. Lewis, M. B. Mitchell, *Synthesis* **1987**, *1987*, 53-55.
- [73] F. Feth, V. Wray, K. G. Wagner, *Phytochemistry* **1985**, *24*, 1653-1655.

- [74] A. F. G. Maier, S. Tussing, H. Zhu, G. Wicker, P. Tzvetkova, U. Flörke, C. G. Daniliuc, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2018**, *eingereicht*.
- [75] A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12407-12411.
- [76] M. Kojima, M. Kanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12224-12227.
- [77] a) M.-Z. Zhang, Q. Chen, G.-F. Yang, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *89*, 421-441; b) S. Hibino, T. Choshi, *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 66-87; c) S. Zhong, P. F. Sauter, M. Nieger, S. Bräse *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11219-11225.
- [78] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76; b) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311-10315; c) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Organic Process Research & Development* **2014**, *18*, 385-391; d) J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552-3557; e) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740-5746.
- [79] D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338-12348.
- [80] Y.-M. Su, Y. Hou, F. Yin, Y.-M. Xu, Y. Li, X. Zheng, X.-S. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2958-2961.
- [81] A. Srikrishna, T. Jagadeeswar Reddy, R. Viswajanani, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1631-1636.
- [82] R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963-1980.
- [83] R. W. Baker, P. Turner, I. J. Luck, *Organometallics* **2015**, *34*, 1751-1758.
- [84] 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.
- [85] a) S. L. Barnholtz, J. D. Lydon, G. Huang, M. Venkatesh, C. L. Barnes, A. R. Ketrings, S. S. Jurisson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 972-976; b) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, in *Inorg. Synth., Vol. Vol. 26 (ed H. D. Kaesz)*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2007**, pp. 85-91.
- [86] a) J. Malberg, M. Bodensteiner, D. Paul, T. Wiegand, H. Eckert, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2771-2775; b) B. Kemper, Y. R. Hristova, S. Tacke, L. Stegemann, L. S. van Bezouwen, M. C. A. Stuart, J. Klingauf, C. A. Strassert, P. Besenius, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5253-5256.
- [87] S. S. Zaleskiy, A. E. Sedykh, A. S. Kashin, V. P. Ananikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 3550-3559.
- [88] M. Hofer, A. Genoux, R. Kumar, C. Nevado, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1021-1025.
- [89] A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, S. J. Teat, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. C. Lagunas, *Dalton Trans.* **2004**, 3459-3467.
- [90] S. Wang, M. Wang, L. Wang, B. Wang, P. Li, J. Yang, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4800-4806.
- [91] M. Peters, M. Trobe, H. Tan, R. Kleineweischede, R. Breinbauer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2442-2449.

-
- [92] M. R. Akula, G. W. Kabalka, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2063-2070.
- [93] H. Kinoshita, K. Yaguchi, T. Tohjima, N. Hirai, K. Miura, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2039-2043.
- [94] R. Shintani, M. Inoue, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3353-3356.
- [95] K. Saito, Y. Shibata, M. Yamanaka, T. Akiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11740-11743.
- [96] a) L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318-2320; b) F. O. Arp, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14264-14265.
- [97] Z.-M. Ju, H.-L. Jia, X.-H. Ju, X.-F. Zhou, Z.-Q. Shi, H.-G. Zheng, M.-D. Zhang, *RSC Advances* **2015**, *5*, 3720-3727.
- [98] H. T. Abdel-Mohsen, J. Conrad, U. Beifuss, *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2686-2690.
- [99] B. Stanovnik, M. Tišler, *Synthesis* **1972**, *1972*, 308-309.
- [100] D.-R. Hou, M.-S. Wang, M.-W. Chung, Y.-D. Hsieh, H.-H. Gavin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9231-9239.
- [101] S. W. Goldstein, P. J. Dambek, *Synthesis* **1989**, *1989*, 221-222.