

Entwicklung neuer katalytischer Umsetzungen durch frustrierte Lewis-Paare und Lewis-Supersäuren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegte

Dissertation

von

Laura Köring, M. Sc.

aus Höxter

Gutachter:

Prof. Dr. Jan Paradies

Prof. Dr. Dirk Kuckling

Für Alex

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 21. Oktober 2019 bis 07. August 2023 an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn im Department Chemie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jan Paradies angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Frustrierte Lewis-Paare	2
1.2.1.	Reaktivität von FLPs	2
1.2.2.	FLP-katalysierte Hydrierungen	4
1.3.	Reduktion von Amiden	8
1.4.	Lewis-Supersäuren	11
1.4.1.	Bestimmung von Lewis-Aciditäten und Definition von Lewis-Supersäuren	11
1.4.2.	Bor-basierte Lewis-Supersäuren	13
1.5.	Aktivierung von stabilen Fluor-Bindungen	15
1.5.1.	Lewis-Säure-katalysierte C-F-Bindungsaktivierung	15
1.5.2.	Aktivierung von Pentafluorsulfanylgruppen und Schwefelhexafluorid	17
1.6.	Borane mit redoxaktiver Ferrocenyleinheit	19
2.	Forschungsfragen und Zielsetzung	21
3.	Diskussion der Ergebnisse	22
3.1.	FLP-katalysierte Hydrierung von sekundären Amiden	22
3.1.1.	Strategie und Vorarbeiten	22
3.1.2.	Optimierung der Imidoylchloridbildung hinsichtlich folgender Hydrierung	23
3.1.3.	Kombination von Aktivierung und Hydrierung als Eintopfreaktion	28
3.1.4.	Analyse des Substratspektrums	31
3.1.5.	Fazit	41
3.2.	Ferrocenium-substituierte Borane als Katalysatoren	42
3.2.1.	Vorarbeiten	42
3.2.2.	Anwendung der Ferroceniumborane in Bindungsaktivierungen	44

3.2.3.	Sterisch modifizierte Ferroceniumborane zur Erweiterung der Anwendungsbereiche	55
3.2.4.	Fazit	67
4.	Zusammenfassung	69
4.1.	Ausblick	70
5.	Experimental Part	72
5.1.	General information	72
5.1.1.	Synthesis and techniques	72
5.1.2.	Reagents and materials	72
5.1.3.	Characterization	73
5.2.	FLP-catalyzed hydrogenation of secondary amides	74
5.2.1.	Synthesis of $B(2,3,6-F_3C_6H_2)_3$ (1c)	74
5.2.2.	Phosphine oxide synthesis	75
5.2.3.	Substrate synthesis	75
5.2.4.	Optimization of imidoyl chloride formation	82
5.2.5.	Synthesis of 4-bromo- <i>N</i> -isopropylbenzimidoyl chloride (41b)	84
5.2.6.	Effect of additives on yield of the FLP-catalyzed hydrogenation of imidoyl chloride	84
5.2.7.	NMR spectroscopic investigation of borane adducts	85
5.2.8.	Reaction of secondary amine as hydrochloride salt with triphosgene	89
5.2.9.	NMR-scale activation and hydrogenation of secondary amides	90
5.2.10.	General procedure for hydrogenation of secondary amides using phosphine oxide and FLP catalysis	91
5.2.11.	General procedure for FLP-catalyzed hydrogenation of bis and tris amides	98
5.2.12.	FLP-catalyzed hydrogenation of trifluoro acetamides	99
5.3.	Catalytic application of Lewis superacids	106
5.3.1.	Synthesis of the ferrocenyl boranes and their precursors	106

5.3.2.	General procedure for oxidation of ferrocenyl boranes	109
5.3.3.	Gutmann-Beckett	112
5.3.4.	Oxidation of ferrocenyl borane with AgF	113
5.3.5.	Adamantylation of CF ₃ -group	114
5.3.6.	SF ₅ -Activation	115
5.3.7.	Isomerization of epoxides	126
5.4.	Crystallographic data	130
6.	Abkürzungen	135
7.	Anhang	137
7.1.	Kurzfassung der Dissertation	137
7.2.	Erklärung	138
7.3.	Wissenschaftliche Laufbahn	139
7.4.	Wissenschaftliche Beiträge	139
7.4.1.	Publikationen	139
7.4.2.	Posterbeiträge	140
7.5.	Danksagungen	140
8.	Literaturverzeichnis	142

1. Einleitung und Kenntnisstand

1.1. Einleitung

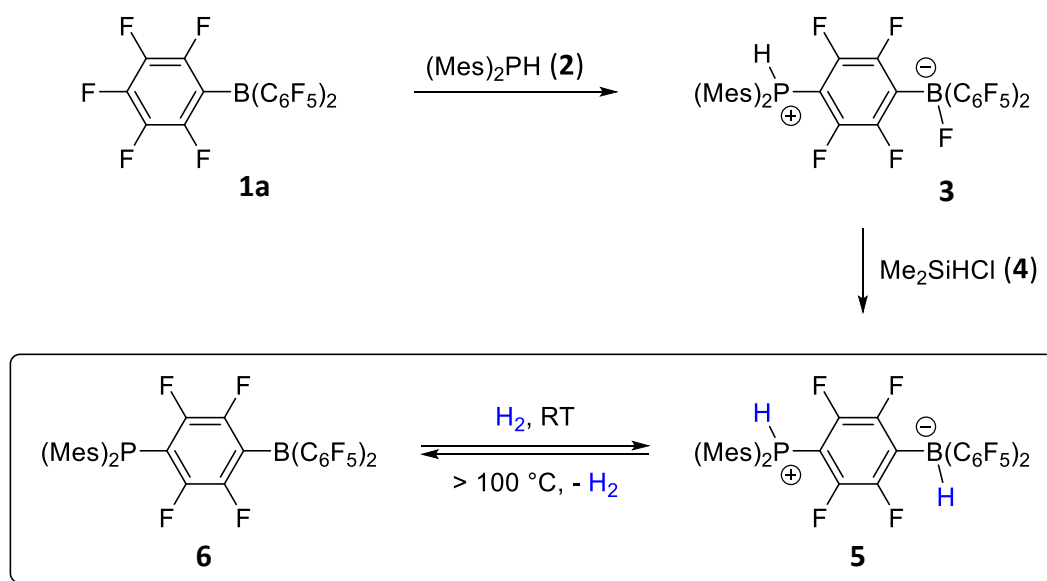
Produkte der chemischen Industrie, wie Düngemittel, Pflanzenschutzmittel, Kunststoffe und Pharmazeutika, sind fester Bestandteil unseres modernen Lebens. Durch den hohen Lebensstandard der westlichen Welt hat allerdings der globale Verbrauch natürlicher Ressourcen sowie die Belastung der Umwelt in den letzten Jahrzehnten drastisch zugenommen.^[1] Um zukünftigen Generationen gute Voraussetzungen für eine lebenswerte Zeit auf unserem Planeten zu ermöglichen, ist ein Umdenken in der Gesellschaft bezüglich Energieeinsparung und Abfallvermeidung nötig. Ein zentraler Fokus der modernen organischen Synthese ist daher die Entwicklung nachhaltiger Reaktionen und Methoden. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Katalyse. Nahezu 80% aller chemischen und pharmazeutischen Produkte werden durch katalytische Prozesse gewonnen.^[2] Katalysatoren können den Energiebedarf einer Umsetzung drastisch senken, selektive Umsetzungen fördern, Abfallmengen reduzieren und Ressourcen schonen. Durch Optimierung von Reaktionsbedingungen und Verringerung des Einsatzes von stöchiometrischen, oft gefährlichen und/oder toxischen Reagenzien tragen katalysierte Reaktionen dazu bei, umweltfreundliche und nachhaltige Prozesse zu entwickeln. Die Erschließung neuer katalytischer Systeme und deren Optimierung sind daher von großer Bedeutung.

Über viele Jahrzehnte hinweg wurden für viele Anwendungen, darunter auch die Aktivierung kleiner Moleküle wie Wasserstoff, hauptsächlich Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren eingesetzt. Jedoch führen die begrenzte Verfügbarkeit, der hohe Preis sowie die potenzielle Toxizität von Edelmetallen zur Notwendigkeit nach der Suche von ökonomischeren und umweltfreundlichen Alternativen.^[2,3] Im Jahr 2006 wurde ein bedeutender Fortschritt in der Katalysatorforschung erzielt, als durch eine metallfreie Verbindung Wasserstoff reversibel aktiviert wurde.^[4] Diese Entdeckung lieferte die Grundlage für die metallfreie, katalytische Reduktion einer Vielzahl von Molekülklassen durch den Einsatz von molekularem Wasserstoff unter Minimierung von Abfallprodukten.

1.2. Frustrierte Lewis-Paare

1.2.1. Reaktivität von FLPs

Durch LEWIS wurde 1923 eine allgemeine Definition zur Klassifizierung von Säuren und Basen eingeführt.^[5] Hiernach sind Lewis-Säuren Elektronenpaarakzeptoren, während Lewis-Basen Elektronenpaardonoren sind. Die Kombination von Lewis-Säure und Lewis-Base führt üblicherweise zur Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes. Zwar wurde bereits früh von Lewis-Paaren berichtet, bei welchen keine Adduktbildung beobachtet wurde,^[6] die erhaltene Reaktivität von Lewis-Säure und Lewis-Base wurde allerdings erst seit der darauf beruhenden Entdeckung der Wasserstoffaktivierung durch STEPHAN^[4] im Jahr 2006 genutzt (Schema 1).



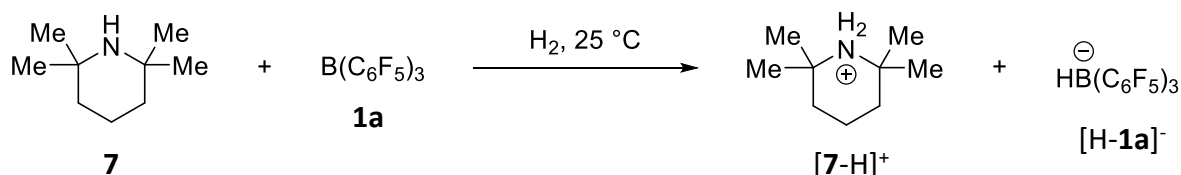
Schema 1: Erste metallfreie, reversible Aktivierung von Wasserstoff durch STEPHAN.^[4]

Die Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, **1a**) wurde mit dem sterisch anspruchsvollen Phosphan **2** umgesetzt. Hierbei wurde nicht eine einfache Adduktbildung beobachtet, sondern eine nukleophile aromatische Substitution, welche zur Bildung des zwitterionischen Phosphonium-Borats **3** führt. Durch Reaktion mit dem Silan **4** wird das Phosphonium-Hydridoborat **5** erhalten. Bei Temperaturen von über 100 °C ist dieses Zwitterion in der Lage, molekularen Wasserstoff abzuspalten, wodurch das Phosphanylboran **6** gebildet wird. Interessanterweise ist die thermisch induzierte Freisetzung von Wasserstoff reversibel und das Phosphanylboran **6** reagiert mit molekularem Wasserstoff bei Raumtemperatur. Diese heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff führte zur Untersuchung vieler weiterer Systeme und die Entwicklung zahlreicher metallfreier Hydrierungen (siehe Kapitel 1.2.2). Kurz nach der Entdeckung der Reaktivität wurde der

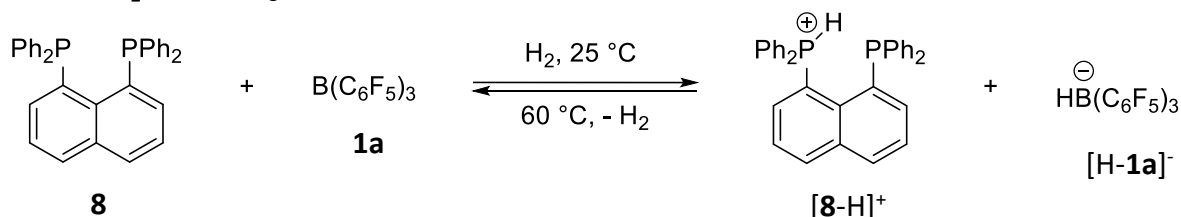
Begriff „frustrierte Lewis-Paare“ (FLP) eingeführt,^[7] welcher ein Paar aus Lewis-Säure und Lewis-Base beschreibt, die aufgrund sterischer Hinderung kein Addukt ausbilden können.

Ähnliche Reaktivitäten wurden nicht nur bei intramolekularen Systemen, analog zu dem FLP **6**, beschrieben,^[8] sondern auch bei intermolekularen FLPs. Die Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) wurde nicht nur mit verschiedenen Phosphanen kombiniert,^[9] sondern auch mit Aminen^[10] oder weiteren Lewis-Basen.^[11] Bei der Umsetzung der erhaltenen FLPs mit molekularem Wasserstoff wurden je nach Stärke der eingesetzten Base unterschiedliche Reaktivitäten festgestellt und es konnte eine Einteilung in irreversible^[10a], reversible^[9c] oder transiente^[9b] Wasserstoffaktivierung erfolgen (Schema 2).

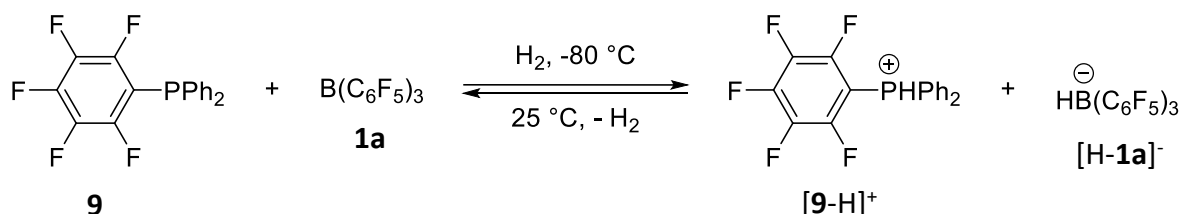
irreversible H_2 -Aktivierung



reversible H_2 -Aktivierung



transiente H_2 -Aktivierung



Schema 2: Intermolekulare FLPs mit Boran **1a** als Lewis-Säure und Amin oder Phosphan als Lewis-Base, Wasserstoffaktivierung irreversibel^[10a] (oben), reversibel^[9b] (mittig) oder transient^[9c] (unten).

Das FLP, bestehend aus $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) und der starken Lewis-Base **7**, reagiert irreversibel mit Wasserstoff zum Onium-Hydridoborat. Durch Verringerung der Basizität, wie zum Beispiel durch Verwendung des Phosphans **8**, wurde eine reversible Wasserstoffaktivierung beobachtet. Während bei Raumtemperatur ebenfalls das Onium-Hydridoborat ausgebildet wird, kann Wasserstoff durch Erhitzen wieder freigesetzt werden. Es konnte hingegen keine Wasserstoffaktivierung bei Raumtemperatur festgestellt werden, wenn die sehr schwache Lewis-Base **9** eingesetzt wurde. Erst bei tiefer Temperatur konnte die Bildung des Onium-

Hydridoborats beobachtet werden. Dieses Verhalten wird als transiente Wasserstoffaktivierung bezeichnet.

Bei der Erforschung der Reaktivität von frustrierten Lewis-Paaren wurde häufig die starke Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) eingesetzt, welche erstmals 1964 synthetisiert wurde.^[12] Allerdings bietet sich bei intermolekularen FLPs nicht nur die Variation der Lewis-Base, sondern auch der Lewis-Säure an. Es wurden daher weitere, sterisch gehinderte und fluorierte Triarylborane entwickelt,^[13] um den Einfluss der Lewis-Acidität auf die Reaktivität des FLPs zu untersuchen (Abbildung 1).

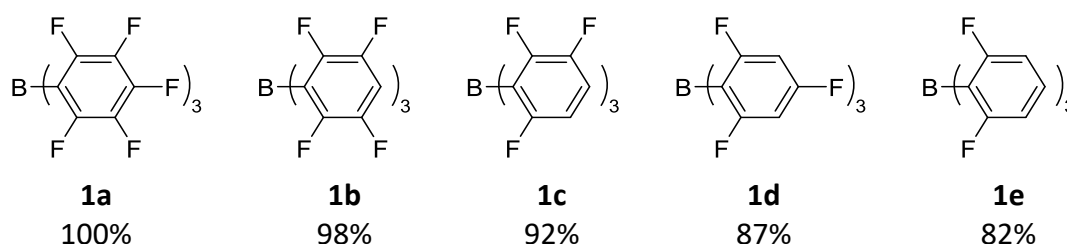


Abbildung 1: Fluorierte Triarylborane und deren Lewis-Aciditäten ermittelt nach GUTMANN-BECKETT^[14] (GB): **1b**^[15], **1c**^[13b], **1d**^[13b], **1e**^[13d]

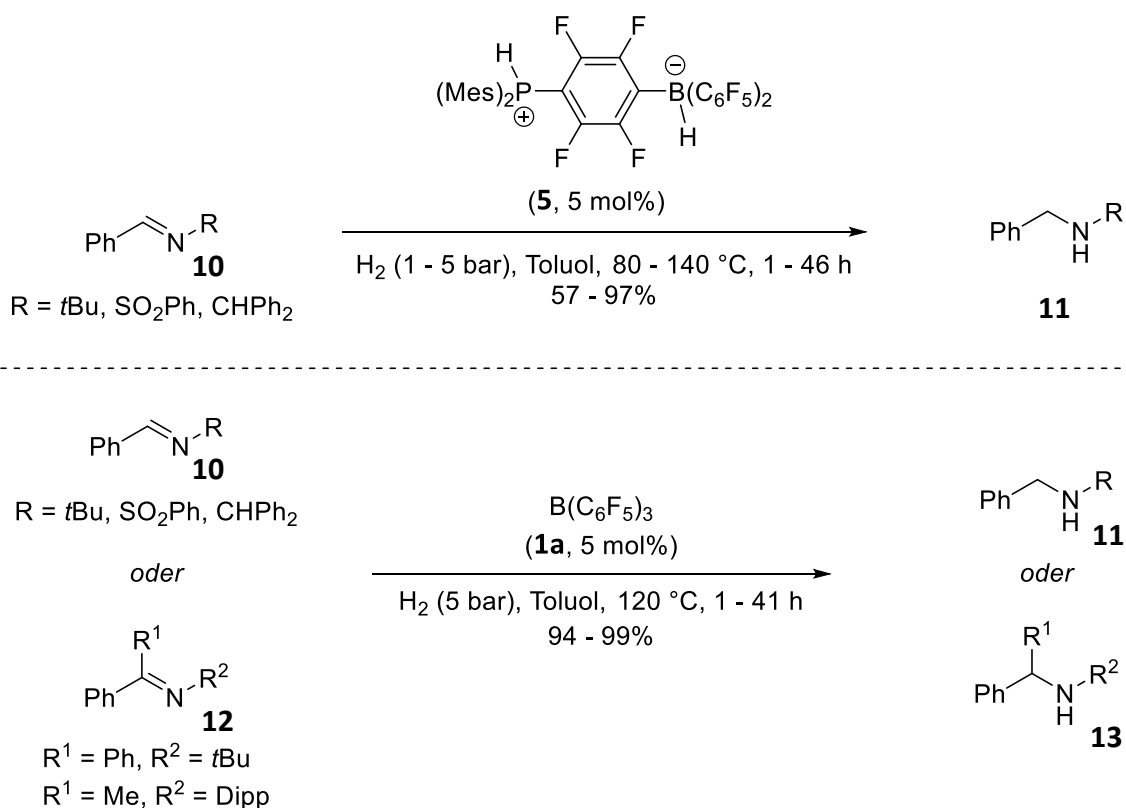
Die Lewis-Aciditäten der Borane wurden durch die experimentelle Methode nach GUTMANN-BECKETT^[14] bestimmt. Hierbei handelt es sich um eine nicht normierte, prozentuale Säurestärke relativ zur Lewis-Acidität von $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) mit 100%, bei welcher die Adduktbildung der jeweiligen Lewis-Säure mit Triethylphosphanoxid mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht wird. Durch die Anzahl bzw. der Position der Fluoratome wird die Lewis-Acidität der Borane stark beeinflusst. Während das Boran **1b** noch ähnlich Lewis-sauer wie die starke Lewis-Säure **1a** ist, nimmt die Lewis-Acidität von **1c** und **1d** bereits deutlich ab und das Boran **1e** stellt schließlich eine schwache Lewis-Säure dar. Die Reaktivität von FLPs ist von vielen Faktoren, wie Lewis-Acidität, Lewis-Basizität und Sterik abhängig, und durch Modulation der einzelnen Komponenten wurde eine Vielzahl von FLP-katalysierten Reaktionen ermöglicht. Die wichtigste und überwiegend beschriebene Anwendung von frustrierten Lewis-Paaren ist weiterhin die Hydrierung,^[16] welche im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

1.2.2. FLP-katalysierte Hydrierungen

Die Hydrierung von ungesättigten Verbindungen ist eine fundamentale Transformation, welche die Synthese von zahlreichen Arzneimitteln, Agrochemikalien, Feinchemikalien, Aromen, Duftstoffen und Grundchemikalien ermöglicht.^[17] Obwohl metallkatalysierte

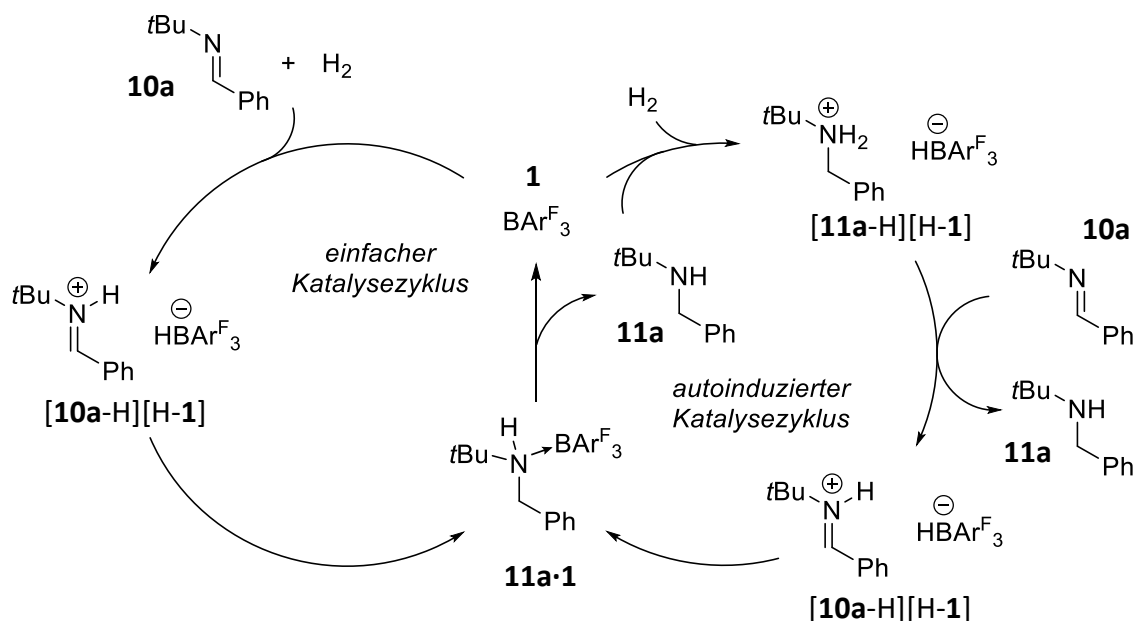
Hydrierungen weit verbreitet sind,^[17] ist auch die Entwicklung von metallfreien Strategien erwünscht, um den möglichen Verbleib von Metallen im Endprodukt auszuschließen. Neben Reduktionen mit stöchiometrisch eingesetzten Reagenzien wie Hantzsch Ester^[18] oder Silanen^[19] wird seit 2006 die Entwicklung von Hydrierungen durch FLP-Katalyse verfolgt und es konnten viele Substratklassen erstmals metallfrei hydriert werden.

Zunächst wurden sterisch anspruchsvolle Imine **10** unter Einsatz des Phosphonium-Borats **5** zu den entsprechenden Aminen **11** hydriert (Schema 3, oben).^[20] Da Imine selbst Lewis-Basen sind, konnten diese auch unter Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) als Katalysator mit molekularem Wasserstoff reduziert werden (Schema 3, unten).^[21] Hierbei bildet das Substrat, das sterisch anspruchsvolle Imin **10** bzw. **12**, mit dem Boran **1a** ein frustriertes Lewis-Paar, welches Wasserstoff heterolytisch spaltet.



Schema 3: Iminhydrierungen katalysiert durch ein intramolekulares (oben)^[20] oder intermolekulares FLP (unten)^[21].

Das Reaktionsprodukt, ein sterisch anspruchsvolles Amin **11** bzw. **13**, ist jedoch ebenfalls eine Lewis-Base, welches in Kombination mit einer geeigneten Lewis-Säure Wasserstoff aktivieren kann. Der Mechanismus wurde von PÁPAI *et al.* mittels quantenchemischer Berechnungen untersucht (Schema 4).^[22]

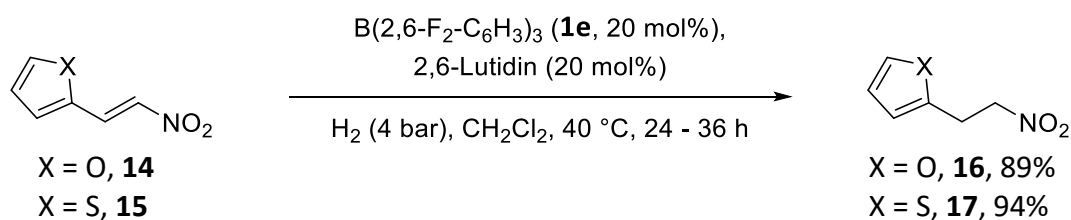


Schema 4: Mechanismus der FLP-katalysierten Iminhydrierung, links: H_2 -Aktivierung mit Imin **10a** als Lewis-Base, rechts: H_2 -Aktivierung mit Amin **11a** als Lewis-Base.^[22]

Durch das FLP bestehend aus Boran **1** und Imin **10a** wird Wasserstoff unter Bildung des Iminium-Hydridoborats $[\text{10a-H}][\text{H-1}]$ aktiviert. Durch Hydridübertragung wird das Amin-Boran-Addukt **11a·1** gebildet und nach Freisetzung des Amins **11a** wird das Boran **1** als Katalysator regeneriert. Somit wird die Möglichkeit eines autoinduzierten Katalysezyklus eröffnet, bei welchem die Wasserstoffaktivierung durch ein FLP bestehend aus Boran **1** und Amin **11a** ermöglicht wird. Nach Protonentransfer des Ammoniums $[\text{11a-H}]^+$ auf das Imin **10a** verläuft die Reduktion analog zum einfachen Katalysezyklus. Während die Reduktion mit der starken Lewis-Säure **1a** nach Kinetik erster Ordnung abläuft, wurde die autokatalytische Iminhydrierung bei schwächeren Lewis-Säuren wie $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**1e**) experimentell nachgewiesen.^[23]

Das Substratspektrum der FLP-katalysierten Hydrierungen wurde schnell auf Enamine,^[8b] Silylenolether^[9b] und *N*-Heterocyclen^[24] erweitert. Funktionalisierte Substrate, insbesondere mit Carbonylgruppen, waren anfangs problematisch für FLP-katalysierte Umsetzungen, da starke Donor-Gruppen zur Adduktbildung mit dem Boran und somit zur Katalysator-inhibierung führten. Eine Erweiterung der Anwendungen wurde jedoch durch die sterische Modifikation der Lewis-Säure ermöglicht. Indem die räumliche Abschirmung des Borans noch weiter erhöht wurde, konnte nicht nur die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bei der bekannten Hydrierung von Iminen erhöht werden, sondern auch α,β -ungesättigten Ketonen zu den entsprechenden gesättigten Ketonen hydriert werden.^[25]

Neben der Variation der sterischen Abschirmung wurde auch die elektronische Modifikation von Boranen zur Erweiterung des Anwendungsspektrums der FLP-Katalyse untersucht. Durch den Einsatz des weniger Lewis-sauren Borans $B(2,4,6-F_3-C_6H_2)_3$ (**1d**) konnten elektronenarme Olefine, z. B. mit Ester- oder Sulfonylgruppen sowie Nitroolefine, hydriert werden.^[13c] Durch die Verwendung der noch schwächeren Lewis-Säure $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$ (**1e**) konnte die Hydrierung von Nitroolefinen ausgeweitet und die Toleranz gegenüber Lewis-basischen Donorgruppen erhöht werden (Schema 5).^[13d]



Schema 5: Ausgewählte Substratbeispiele der FLP-katalysierten Hydrierung von Nitroolefinen.^[13d]

Unter Anderem konnten Nitroolefine mit Furangruppe **14** oder Thiophenfunktion **15** zu den Produkten **16** bzw. **17** in sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden.

Bei elektronenarmen Doppelbindungen wird der Hydridübertrag durch schwache Lewis-Säuren bevorzugt, da deren Hydridoboratanaloga eine erhöhte Nukleophilie aufweisen. Bei nicht funktionalisierten oder elektronenreichen Olefinen hingegen ist die Protonierung des Substrats essenziell. Daher muss die Lewis-Base so gewählt werden, dass diese nach der Wasserstoffaktivierung als starke korrespondierende Brønsted-Säure vorliegt. In diesem Fall ist die Verwendung einer schwachen Lewis-Base in Kombination mit einer starken Lewis-Säure zielführend. Dementsprechend gelang eine Hydrierung mit einem FLP bestehend aus $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) und einer schwachen, phosphanbasierten Lewis-Base.^[9c] Analog hierzu wurde die Hydrierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Anthracenderivate oder Tetracen, entwickelt.^[26]

Einen weiteren Fortschritt der FLP-katalysierten Hydrierung stellte die katalytische Reduktion von Carbonylverbindungen aus dem Jahr 2014 durch ASHLEY *et al.*^[27] und STEPHAN *et al.*^[28] dar. Hierzu wurde $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) als Lewis-Säure eingesetzt und die Reaktion in schwach Lewis-basischen Ethern als Lösemittel durchgeführt. Des Weiteren wurden neue FLP-Systeme entwickelt, um eine Toleranz gegenüber Wasser und weiteren funktionellen Gruppen zu erreichen.^[29]

Infolge der Entdeckung der katalytischen Aktivität von frustrierten Lewis-Paare im Jahr 2006^[4] konnten zahlreiche Verbindungsklassen erstmals metallfrei hydrieren werden. Seitdem steigt die Anzahl an FLP-Systemen stetig und ermöglicht die Anpassung eines geeigneten Katalysatorsystems abhängig von dem zu reduzierenden Substrat.

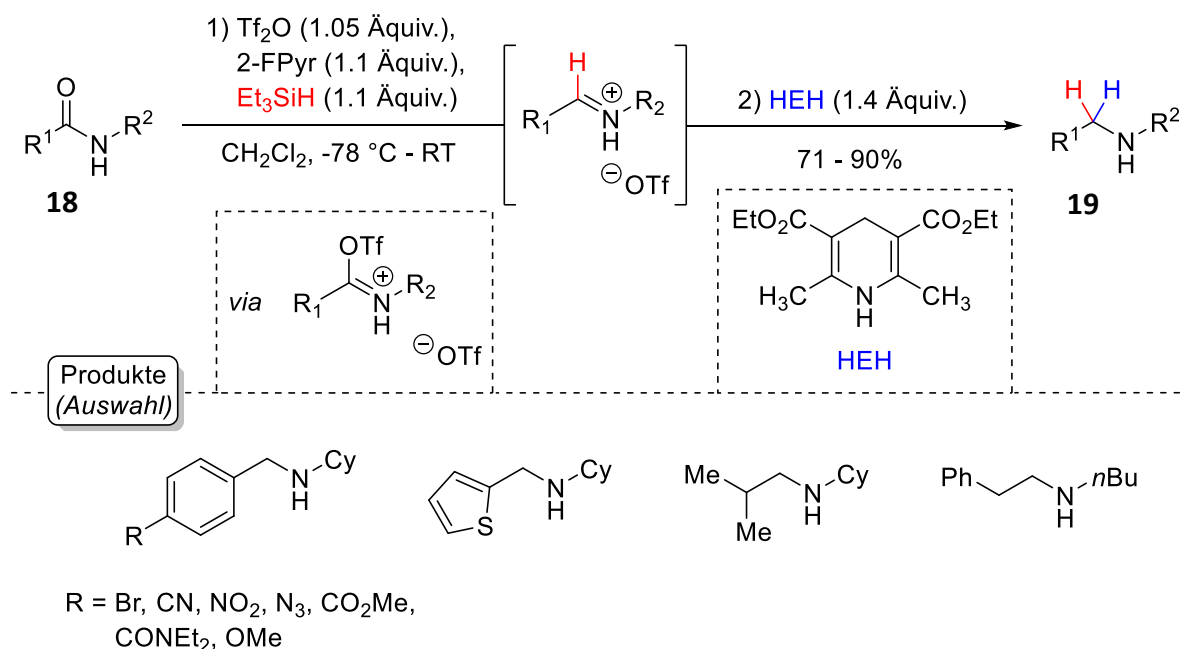
1.3. Reduktion von Amiden

Die Reduktion von Amiden ist eine fundamentale Methode zur Herstellung von Aminen, welche üblicherweise mit stöchiometrischen Mengen an Metallhydriden als Reduktionsmittel durchgeführt wird.^[30] Allerdings sind Selektivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen stark eingeschränkt, weshalb die Entwicklung von alternativen Reduktionsmethoden anstelle des Einsatzes dieser pyrophoren Reagenzien erstrebenswert ist. Insbesondere die katalytische Reduktion von Amiden mit molekularem Wasserstoff als Reduktionsmittel ist wegen der hohen Atomökonomie von großem Interesse.^[31]

Erste Hydrierungen von Amiden wurden bereits früh unter Verwendung von Kupferchromoxid als heterogener Katalysator durchgeführt, allerdings wurden drastische Reaktionsbedingungen mit Temperaturen von 250 °C und Drücken bis zu 990 bar benötigt sowie Produktgemische aus unterschiedlich substituierten Aminen und Alkoholen erhalten.^[32] Die Reaktionsbedingungen konnten verbessert werden und sekundäre bzw. tertiäre Amide konnten selektiv zum entsprechenden Amin hydriert werden, indem beispielsweise ein bimetallischer Palladium/Rhenium Katalysator eingesetzt wurde. Allerdings wurden hierbei gleichzeitig auch Doppel- und Dreifachbindungen sowie Aromaten hydriert.^[33] Es wurden außerdem Systeme bestehend aus Rutheniumkatalysator und Lewis-Säure als Co-Katalysator entwickelt, um das Substratspektrum an sekundären Amiden zu erweitern. Jedoch wurden schwankende Selektivitäten festgestellt und neben den gewünschten sekundären Aminen zusätzlich die Bildung der entsprechenden Alkohole und primären Amine beobachtet.^[34]

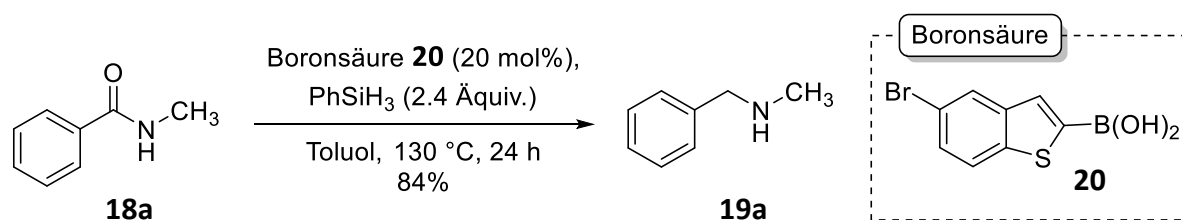
Es wurden nicht nur Hydrierungsmethoden, sondern auch zahlreiche Reduktionen sowohl von tertiären als auch von sekundären Amiden mit Silanen entwickelt. Hierzu wurden verschiedene edle Übergangsmetalle, wie Rhodium,^[35] Ruthenium,^[36] Platin,^[37] Iridium^[38] und weitere,^[39] aber auch Katalysatoren basierend auf Eisen,^[40] Zink^[41] oder Nickel^[42] eingesetzt. Neben metallkatalysierten Hydrosilylierungen wurden auch metallfreie Varianten zur Amidreduktion beschrieben, welche im Folgenden für sekundäre Amide vorgestellt werden.

Bei einer von CHARETTE *et al.* entwickelten Methode wird ein sekundäres Amid **18** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ($\text{ Tf}_2\text{O}$) und der Hilfsbase 2-Fluorpyridin (2-FPyr) elektrophil aktiviert und schließlich mit Triethylsilan ($\text{ Et}_3\text{SiH}$) und Hantzsch Ester (HEH) zum Amin **19** reduziert (Schema 6).^[43]



Schema 6: Metallfreie Reduktion von aktivierten sekundären Amiden mit Triethylsilan und Hantzsch Ester.^[43]

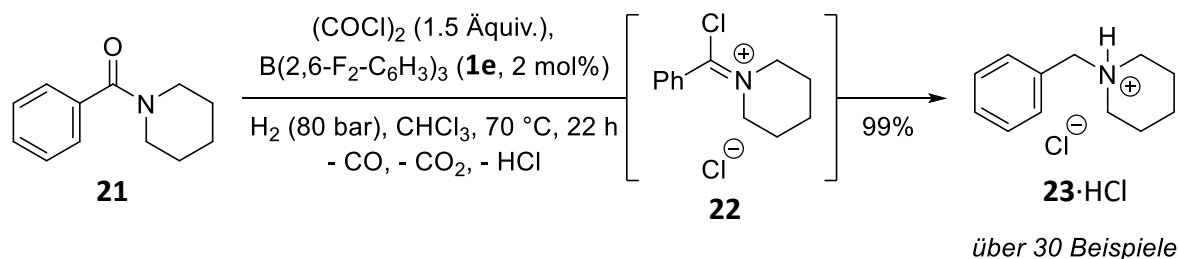
Des Weiteren wurde 2013 eine Boronsäure-katalysierte Hydrosilylierung berichtet, welche die Reduktion sowohl von sekundären als auch primären und tertiären Amiden ermöglicht (Schema 7).^[44]



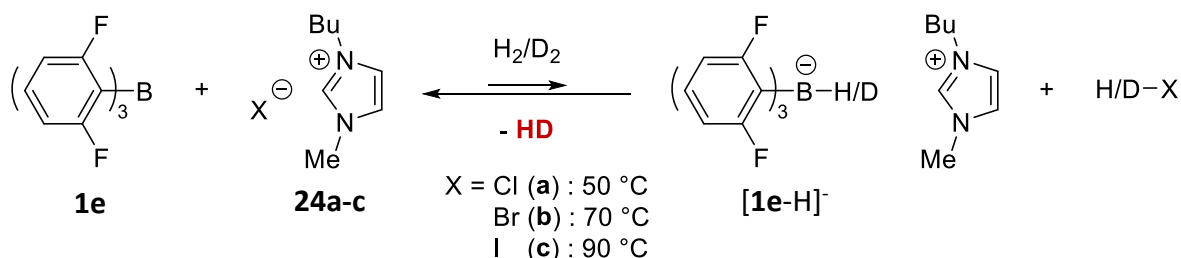
Schema 7: Boronsäure-katalysierte Reduktion des Amids **18a** mit Phenylsilan zum Amin **19a**.^[44]

Im Vergleich zu tertiären Amiden musste die Katalysatorbeladung erhöht werden und es wurden 20 mol% der Boronsäure **20** eingesetzt, um sekundäre aromatische und aliphatische Amide zu reduzieren. Ebenfalls wurden Hydrosilylierungen mit $\text{ B(C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) als Katalysator und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan bzw. Triethylsilan als Reduktionsmittel beschrieben.^[45] Indem die Amide zunächst mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktiviert wurden, konnte das Substratspektrum an sekundären Amiden erweitert werden.^[46]

Obwohl viele sekundäre Amide bereits in guten Ausbeuten metallfrei zum Amin reduziert werden können, ist der Einsatz von überstöchiometrischen Mengen von Hantzsch Ester oder Silanen optimierungsbedürftig. Die erste metallfreie Hydrierung wurde 2019 durch die Arbeitsgruppe PARADIES ermöglicht, diese Methode beschränkt sich allerdings auf die Reduktion von tertiären Amiden (Schema 8, oben).^[47]



H₂/D₂-Aktivierung durch FLP aus Boran und Halogenid



Schema 8: Metallfreie Hydrierung von tertiären Amiden mit B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**1e**) und Oxalylchlorid als Aktivierungsreagenz.^[47]

Hierbei wurde Oxalylchlorid als Aktivierungsreagenz eingesetzt, um das tertiäre Amid **21** *in situ* in das Chloroiminiumchlorid **22** zu überführen. Nach FLP-katalysierter Reduktion mit molekularem Wasserstoff wurde das Amin **23** als Hydrochloridsalz erhalten. Es wurde festgestellt, dass bei der Hydrierung nur eine Lewis-Säure und keine Lewis-Base zugefügt werden muss und die Wasserstoffaktivierung durch das FLP bestehend aus Boran **1e** und Chloridion ermöglicht wird. Die erstaunliche Rolle von Halogenidionen als Lewis-Base in der Wasserstoffaktivierung konnte durch Isotopenaustauschreaktion nachgewiesen werden (Schema 8, unten). Hierzu wurden das Boran **1e** und die Halogenidsalze BMIM Cl (**24a**), BMIM Br (**24b**) sowie BMIM I (**24c**) mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Deuterium erhitzt. Die Bildung von Wasserstoffdeuterid konnte bei allen Halogeniden NMR-spektroskopisch festgestellt werden, allerdings musste beim Bromid- und Iodidsalz die Temperatur aufgrund der noch geringeren Basizität erhöht werden. Durch die FLP-katalysierte Hydrierung konnte eine Vielzahl an tertiären Benz- und Alkylamiden sowie funktionalisierten Substraten zu den Aminen reduziert werden.^[47]

Kurz darauf wurde außerdem eine metallfreie Reduktionsmöglichkeit von primären, sekundären und tertiären Amiden mit Ammoniak-Boran-Addukt ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$) als Wasserstoff-surrogat vorgestellt, welche durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ katalysiert wird. Hierbei werden zusätzlich 30 mol% $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als Co-Katalysator benötigt, um das Amid durch Adduktbildung zu aktivieren und die Selektivität zur C-O-Bindungsspaltung zu gewährleisten.^[48]

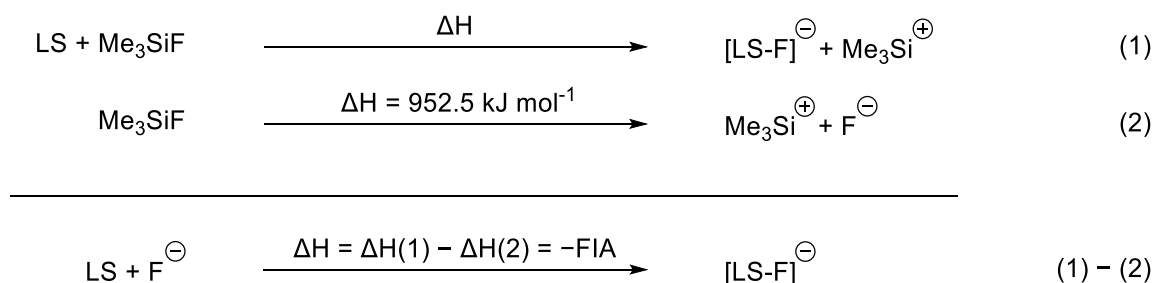
Auch wenn bereits große Fortschritte im Bereich der Reduktion von Amiden ohne Übergangsmetallkatalysatoren erzielt wurden, wurde eine metallfreie Reduktion von sekundären Amiden mit molekularem Wasserstoff als Reduktionsmittel bislang nicht beschrieben.

1.4. Lewis-Supersäuren

1.4.1. Bestimmung von Lewis-Aciditäten und Definition von Lewis-Supersäuren

Bei FLP-katalysierten Hydrierungen ist es ausschlaggebend, eine Lewis-Säure mit passender Acidität hinsichtlich der angestrebten Reaktivität, der Lewis-Base und der gewünschten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zu wählen, sodass der Einsatz von schwächeren Lewis-Säuren als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) von Vorteil sein kann (vgl. Abschnitt 1.2). Allerdings sind in anderen Anwendungsgebieten, wie beispielsweise der Entwicklung von anspruchsvollen Bindungsaktivierungen, Lewis-Säuren mit einer höheren Acidität von großem Interesse.^[49] Zur Skalierung der Stärke von Lewis-Säuren gibt es verschiedene Ansätze. Häufig angewendet werden experimentelle Methoden wie die Bestimmung nach GUTMANN-BECKETT^[14] oder nach CHILDS^[50]. Beide Varianten untersuchen NMR-spektroskopisch die Adduktbildung einer Lewis-Säure mit Triethylphosphanoxid bzw. *trans*-Crotonaldehyd. Diese Methoden sind zwar experimentell leicht durchführbar und erlauben einen relativen Vergleich der Stärke von Lewis-Säuren untereinander, jedoch kann hierdurch keine quantitative Aussage über die Lewis-Acidität getroffen werden. Einschränkend sind zudem die Abhängigkeit dieser Methoden von der Sterik einer Lewis-Säure^[51] sowie die Beeinflussung durch das HSAB-Prinzip,^[52] sodass die beiden Bestimmungsmethode mit entweder dem harten Donor Triethylphosphanoxid oder der weichen Lewis-Base *trans*-Crotonaldehyd völlig unterschiedliche Ergebnisse liefern können.^[53] Eine quantitative Skalierung der Lewis-Acidität erfolgt in der Regel über die Fluoridionenaffinität (FIA), aber auch andere Ionenaffinitäten (z. B. Hydridionenaffinität (HIA)) bzw. Affinitäten zu Lewis-Basen (z. B. NH_3) können betrachtet werden.^[54] Die Fluoridionenaffinität ist definiert als die Energie, die bei Bindung eines

Fluoridions an eine Lewis-Säure in der Gasphase freigesetzt wird. Obwohl die Bindungsenthalpie einen negativen Wert aufgrund der exothermen Reaktion aufweist, wird die FIA per Definition als positiver Wert, dem Betrag der Bindungsenthalpie, angegeben.^[55] Fluoridionen weisen eine hohe Basizität sowie geringe Größe auf, sodass sterische Effekte vernachlässigt werden können. Typischerweise wird die FIA durch quantenchemische Berechnungen erhalten und häufig wird das von KROSSING vorgeschlagene TMS-Referenzsystem verwendet.^[56] Hierbei werden die die Enthalpien von den Reaktionen (1) und (2) subtrahiert, um die absolute FIA zu erhalten (Schema 9). Da die Enthalpie der Reaktion von TMS-Kation mit Fluoridanion bekannt ist, wird mit dieser Methode die problematische quantenchemische Verwendung eines „nackten“ Fluoridions vermieden.^[57]



Schema 9: Bestimmung der FIA über TMS-System.^[56,57]

Obwohl die Bestimmung der Lewis-Acidität über die FIA eine verlässliche und aufschlussreiche Methode darstellt, ist beispielsweise der Vergleich der Aciditäten von kationischen und neutralen Lewis-Säuren kompliziert. Die in Gasphase berechnete Fluoridionenaffinität kationischer Spezies wird durch Ladungsneutralisation und elektrostatische Anziehung stark erhöht. Eine Dämpfung der FIA in Lösung durch Solvatationsenthalpie ist hingegen für geladene Lewis-Säuren deutlich ausgeprägter als für neutrale.^[58]

Die Fluoridionenaffinität wird auch zur Einstufung starker Lewis-Säuren als Lewis-Supersäuren verwendet. Obwohl der Begriff in verschiedenen Zusammenhängen verwendet wurde, ist die Definition von KROSSING aus dem Jahr 2008 am schlüssigsten und allgemein akzeptiert. Diese besagt, dass Lewis-Säuren, die stärker als monomeres Antimonpentafluorid (SbF_5) in der Gasphase sind, als Lewis-Supersäuren klassifiziert werden.^[55] Lange Zeit galt SbF_5 als die stärkste bekannte Lewis-Säure mit einer FIA im Bereich von 483 kJ mol^{-1} bis 506 kJ mol^{-1} je nach Berechnungsmethode,^[57,58] allerdings ist SbF_5 toxisch, stark korrosiv, oxidierend und schwierig zu handhaben.^[59] Es wurden in den letzten Jahren zahlreiche Verbindungen beschrieben, welche die Lewis-Acidität von Antimonpentafluorid übertreffen und somit

Lewis-Supersäuren darstellen. Obwohl es viele Phosphonium-, Silylium- oder Boreniumionen gibt, welche die Lewis-Acidität von SbF_5 übertreffen,^[60] wird die Diskussion von literaturbekannten Beispielen an Lewis-Supersäuren an dieser Stelle auf Borane begrenzt.

1.4.2. Bor-basierte Lewis-Supersäuren

Es gibt mehrere Strategien, die Lewis-Acidität von Boranen zu erhöhen. Am häufigsten wird die Erhöhung der Elektronegativität der Bor-gebundenen Substituenten genutzt. Daher wurden verschiedene Borane mit perfluorierten Aryl- und Alkylsubstituenten in der Literatur beschrieben. Den bekanntesten Vertreter stellt das Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) dar, welches zwar eine hohe Lewis-Acidität aufweist, jedoch mit einer FIA von 448 kJ mol^{-1} ^[57] nicht als Lewis-Supersäure gilt. Durch Einführung von CF_3 -Gruppen in *para*-Position der fluorierten Arylsubstituenten konnte die Lewis-Acidität im Vergleich zu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) gesteigert werden und Tris(perfluortolyl)boran (**25**) übertrifft mit einer FIA von 499 kJ mol^{-1} knapp die Acidität von SbF_5 (493 kJ mol^{-1}),^[61] sodass dieses Boran eine Lewis-Supersäure darstellt (Abbildung 2a).^[61] Dieses wurde als Addukt für die Perfluoralkylierung von Heterocyclen^[62] verwendet, aber erst im Jahr 2017 erstmalig isoliert.^[61] Des Weiteren wurde das bifunktionelle Perfluorarylboran **26** synthetisiert,^[63] welches eine deutlich erhöhte Lewis-Acidität gegenüber Antimonpentafluorid aufweist (FIA von 523 kJ mol^{-1})^[56]. Da sich die elektronischen Eigenschaften kaum von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) unterscheiden, ist die Erhöhung der FIA offensichtlich auf den kooperativen Effekt der beiden Boratome in räumlicher Nähe zurückzuführen (Abbildung 2b). $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ weist mit einer FIA von 556 kJ mol^{-1} zwar eine hohe Säurestärke auf,^[56] kann allerdings aufgrund dessen Instabilität unter B-F-Bindungsbildung sowie CF_2 -Eliminierung nicht als freies Boran isoliert werden.^[64] Auch bei Derivaten mit C_2F_5 - oder C_3F_7 -Alkylketten wird eine Zersetzung bei Raumtemperatur festgestellt.^[65]

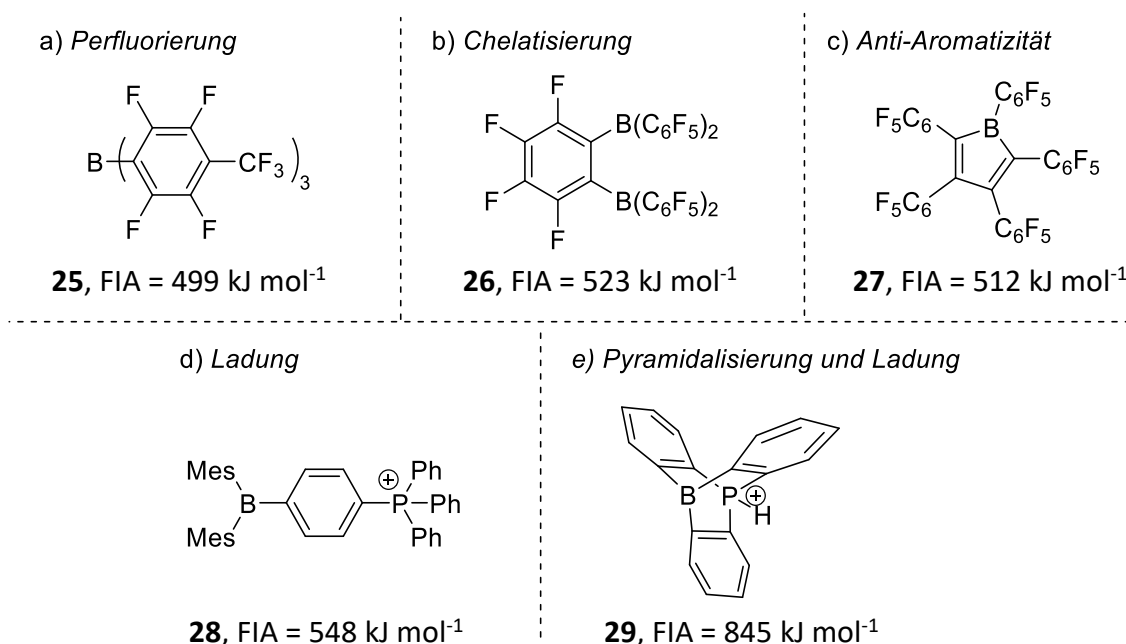


Abbildung 2: Erhöhung der Lewis-Acidität durch a) Perfluorierung,^[61] b) Chelatisierung,^[63] c) Anti-Aromatizität,^[66] d) Ladung,^[67] oder e) Pyramidalisierung/Ladung (**29** nicht isolierbar).^[68]

Durch den Einbau eines Borans in eine pentacyclische Struktur konnte das Borolderivat **27**^[66] mit einer FIA von 512 kJ mol⁻¹ die von SbF₅ übertreffen.^[58] Die hohe Lewis-Acidität kann durch die Perfluorierung sowie Anti-Aromatizität erklärt werden (Abbildung 2c).^[66] Auch der Einbau von positiven Ladungen kann zur Erhöhung der Lewis-Acidität genutzt werden, so wurden beispielsweise kationische Phosphoniumborane^[7,69,67] oder Ammoniumborane^[70] beschrieben. Das von GABBAÏ *et al.*^[67] hergestellte Phosphoniumboran **28** besitzt beispielsweise eine hohe FIA von 548 kJ mol⁻¹ (Abbildung 2d).^[68] Eine Erhöhung der Lewis-Säurestärke kann auch über die Geometrie der Verbindung erzielt werden. Indem trivalente Borane in eine pyramidale Form gezwungen werden, werden starke Lewis-Säuren erhalten. In der Literatur sind mehrere Beispiele solcher Borane mit einem Triptycen-Grundgerüst beschrieben.^[68,71] Durch positive Ladungen kann die Acidität zusätzlich gesteigert werden, sodass das auf Triptycen-basierende Phosphoniumboran **29** eine extrem hohe FIA von 845 kJ mol⁻¹ aufweist (Abbildung 2e). Allerdings wurde das freie Boran nicht isoliert und es konnten nur verschiedene Addukte erhalten werden.^[68]

Neben den hier gezeigten Beispielen wurde außerdem Tris(*ortho*-carboranyl)boran als halogenfreie Lewis-Supersäure mit einer FIA von 605 kJ mol⁻¹ beschrieben.^[72] Das Carboran, ein ikosaedrischer Bor-Kohlenstoff-Cluster, stellt eine unkonventionelle elektronenziehende Gruppe mit hoher sterischer Abschirmung dar.

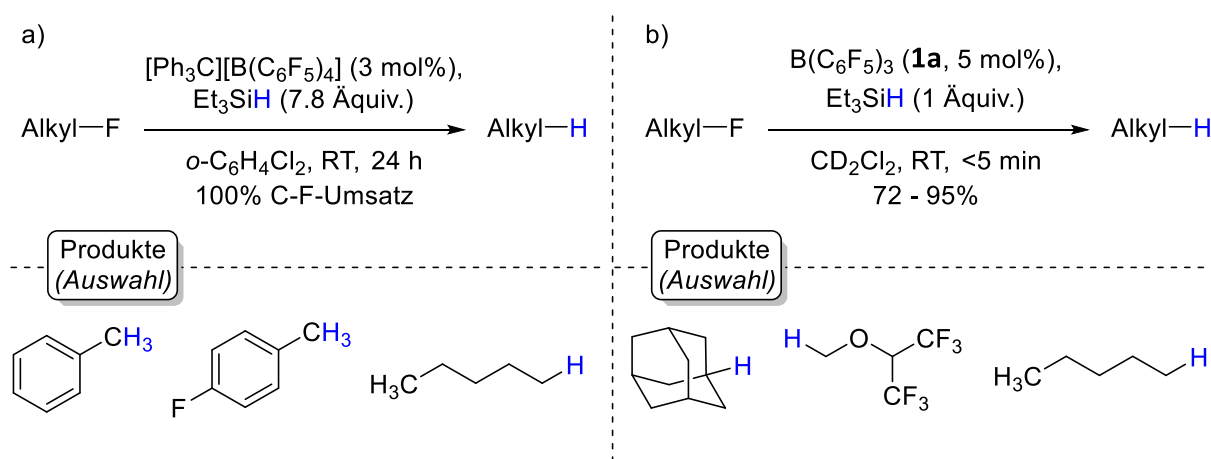
1.5. Aktivierung von stabilen Fluor-Bindungen

1.5.1. Lewis-Säure-katalysierte C-F-Bindungsaktivierung

Fluorierte organische Verbindungen sind in verschiedenen Bereichen wie Pharmazie, Agrochemie oder Materialentwicklung von großer Bedeutung.^[73] Durch Kohlenstoff-Fluor-Bindungen können die Reaktivität sowie physikalische und pharmakologische Eigenschaften einer Verbindung drastisch verändert werden, zudem stellen diese die stärkste kovalente Bindung von Kohlenstoff dar.^[74] Neben der thermodynamischen Stabilität sind auch kinetische Aspekte für die Inertheit verantwortlich, denn Fluorsubstituenten sind weder gute Lewis-Basen noch gute Abgangsgruppen.^[49] Diese Beständigkeit führt jedoch zu dem Problem, dass fluorierte Verbindungen extrem langlebig sind und fluorierte Kohlenwasserstoffe tragen als Treibhausgase zur globalen Erwärmung bei.^[75] Die selektive Aktivierung und Umwandlung von C-F-Bindungen unter milden Bedingungen stellt daher eine dringend zu bewältigende Herausforderung dar.^[76]

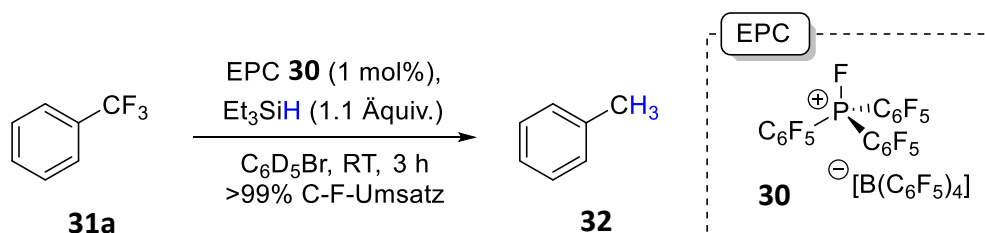
Es ist eine Vielzahl an Übergangsmetallsystemen zur C-F-Aktivierung bekannt,^[77] wobei dies auch metallfrei durch starke Lewis-Säuren erreicht werden kann. Bereits im Jahr 1957 wurde die erste FRIEDEL-CRAFTS Alkylierung von Aromaten mit Alkylfluoriden mittels BF_3 beschrieben.^[78] Seitdem wurden weitere Systeme für die Fluoridabstraktion durch kationische und neutrale Silicium-, Bor-, Aluminium- und Phosphor-basierte Lewis-Säuren entwickelt.^[76,49] Silyliumkationen sind für die Aktivierung von C-F-Bindungen aufgrund ihres stark Lewis-sauren Charakters und ihrer hohen Fluoridionenaffinität besonders geeignet. Die treibende Kraft der Umsetzung ist die Ausbildung von stabileren Silicium-Fluor-Bindungen. So konnte die katalytische Hydrodefluorierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindungen bei Raumtemperatur von OZEROV *et al.* entwickelt werden.^[79] Der aktive Silyliumkation-Katalysator wurde in diesen Beispielen *in situ* durch Hydridabstraktion vom Silan mittels Trityliumsalz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{WCA}]$ ($\text{WCA} = \text{weakly coordinating anion}$ bzw. schwach koordinierendes Anion) hergestellt und ist somit synthetisch leicht zugänglich. Zunächst wurde $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als schwach koordinierendes Anion eingesetzt (Schema 10a),^[79a] jedoch konnte die Effektivität der Katalyse durch den Einsatz von halogenierten Carboranen als Gegenionen erhöht werden.^[79b,79c] Neben einzelnen C-F-Bindungen konnten auch CF_3 -Gruppen umgesetzt werden. Da mit zunehmendem Fluorierungsgrad am Kohlenstoff die Bindungsdissoziationsenergie zunimmt sowie gleichzeitig der C-F-Bindungsabstand abnimmt,^[80] können nicht alle Lewis-sauren Katalysatoren, welche zur Aktivierung einzelner C-F-Bindungen verwendet werden, ebenfalls die Umsetzung von

stabileren CF_3 -Gruppen ermöglichen. Ein Beispiel hierfür stellt die Hydrodefluorierung von STEPHAN *et al.* dar, bei welcher $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) als Katalysator eingesetzt wurde (Schema 10b).^[81] Bei diesem Boran/Silan-System wurde zwar eine geringere Reaktivität im Vergleich zu Silyliumkationen festgestellt, da CF_3 -Gruppen der Substrate erhalten bleiben, allerdings konnten aufgrund der geringeren Lewis-Acidität des Borans **1a** verglichen mit Silyliumkationen Heteroatom-substituierte Substrate eingesetzt werden, welche mit stärkeren Lewis-Säuren durch Adduktbildung zur Katalysatorinhibierung führen.



Schema 10: Hydrodefluorierung von Alkylfluoriden durch a) *in situ* hergestelltem Silyliumkation-Katalysator^[79a] oder b) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) als Katalysator.^[81]

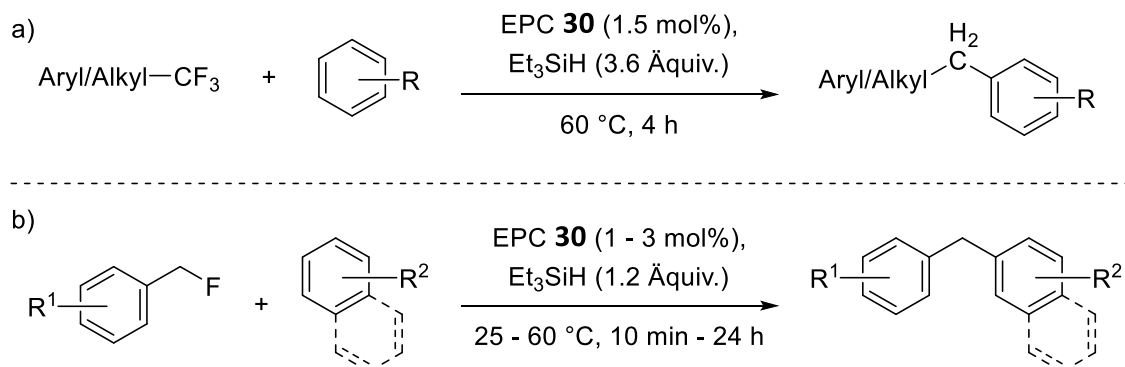
Als Katalysatoren zur C-F-Bindungsaktivierung wurden außerdem elektrophile Phosphoniumkationen (EPC) beschrieben. Als erstes Beispiel wurde das EPC **30** im Jahr 2013 eingesetzt (Schema 11),^[82] welches mit einer FIA von 780 kJ mol^{-1} eine sehr hohe Lewis-Acidität aufweist.^[83]



Schema 11: EPC-katalysierte Hydrodefluorierung von Ph-CF_3 (**31a**) zu Toluol (**32**).^[82]

Neben verschiedenen Substraten mit einzelnen C-F-Bindungen konnte unter anderem Trifluortoluol (**31a**) zu Toluol (**32**) umgesetzt werden. Während von den Autoren mechanistisch die direkte Fluoridabstraktion durch das EPC **30** vorgeschlagen wurde,^[82] kann aufgrund neuer Erkenntnisse davon ausgegangen werden, dass das transient generierte Silyliumkation als aktiver Katalysator dient.^[84]

Anstelle der Hydrodefluorierung ist aus synthetischer Sicht die direkte Umwandlung von C-F-Bindungen in andere Funktionalitäten wertvoller. In Anwesenheit von Nukleophilen konnte die C-F-Bindungsarylierung beispielsweise mit dem Phosphoniumkation **30** analog zur FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion beschrieben werden (Schema 12).^[85]



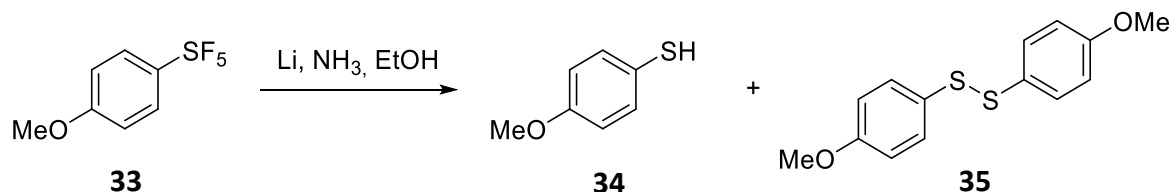
Schema 12: a) EPC-katalysierte FRIEDEL-CRAFTS-Kupplung von CF₃-Derivaten,^[85b] b) EPC-katalysierte FRIEDEL-CRAFTS-Kupplung von Benzylfluoriden.^[85a]

So konnten die Benzylierung von verschiedenen Aromaten ausgehend von CF₃-substituierten Derivaten sowie von Benzylfluoriden entwickelt werden.^[85]

1.5.2. Aktivierung von Pentafluorsulfanylgruppen und Schwefelhexafluorid

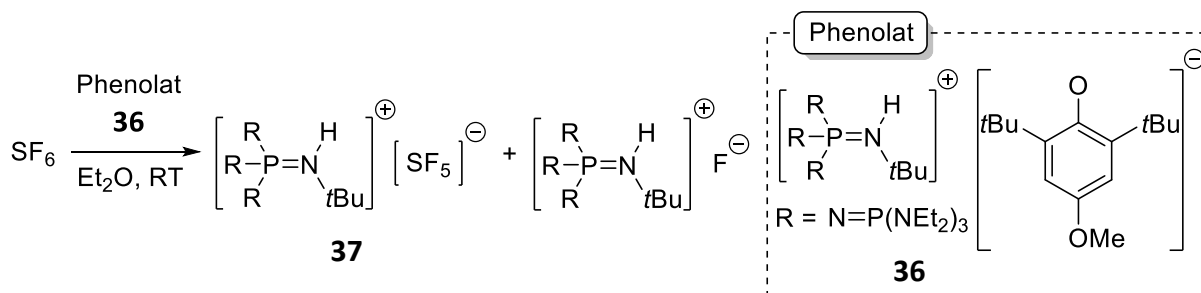
Während die Aktivierung sowohl von einzelnen als auch mehreren C-F-Bindungen mit verschiedenen Katalysatorsystemen bereits gut erforscht ist, wurde die Aktivierung von Pentafluorsulfanyl (SF₅)-Gruppen bislang nur in sehr wenigen Einzelbeispielen beschrieben. Die SF₅-Gruppe ist als inerter Substituent in der medizinischen Chemie oder Materialentwicklung von hohem Interesse und wird aufgrund ähnlicher, allerdings stärker ausgeprägten Eigenschaften im Vergleich zur CF₃-Gruppe gelegentlich als „Supertrifluormethylgruppe“ bezeichnet, da die SF₅-Gruppe noch hydrophober, stärker elektronenziehend und sterisch deutlich anspruchsvoller als die CF₃-Gruppe ist.^[86,73] Die aufwändige Synthese von Pentafluorsulfanylderivaten limitiert jedoch die Anwendung dieser interessanten Verbindungen.^[87] Die SF₅-Gruppe weist eine hohe thermische und chemische Stabilität auf, sodass Pentafluorsulfanylverbindungen sowohl unter stark sauren bzw. basischen Bedingungen als auch unter reduktiven Bedingungen stabil sind.^[73,88] Daher sind chemische Reaktionen dieser Substituenten extrem selten und eine Reduktion von SF₅-Verbindungen zum Thiol wurde bislang nur unter drastischen BIRCH-Bedingungen erreicht.^[89] 4-(Pentafluorsulfanyl)anisol (**33**)

wurde mit Lithium in flüssigem Ammoniak zu einem Produktgemisch aus Thiol **34** und Disulfid **35** unter Erhalt der Aromatizität umgesetzt (Schema 13).



Schema 13: Reduktion des SF₅-Derivats **33** unter BIRCH-Bedingungen.^[89]

Ebenfalls sind Aktivierungen des inerten Gases Schwefelhexafluorid (SF₆) kaum beschrieben, welche aufgrund der langen atmosphärischen Lebensdauer und des hohen Treibhauspotentials aber von hohem Interesse wären.^[90] SF₆ weist eine hohe Stabilität gegenüber nukleophilem und elektrophilem Angriff auf und ist thermisch extrem stabil,^[91] weshalb Umsetzungen nur unter harschen Bedingungen erzielt wurden, wie beispielsweise die Reaktion mit Natrium bei Temperaturen über 200 °C.^[92] Ebenfalls konnte eine Reaktivität von SF₆ in Gegenwart mehrerer Metallkomplexe beobachtet werden,^[93] allerdings sind kaum metallfreie Umsetzungen bekannt. Eine Methode zur Reduktion von SF₆ wurde von HOGE *et al.* unter Einsatz des Phenolats **36** entwickelt (Schema 14).^[94]



Schema 14: Aktivierung von SF₆ über einen reduktiven Mechanismus.^[94]

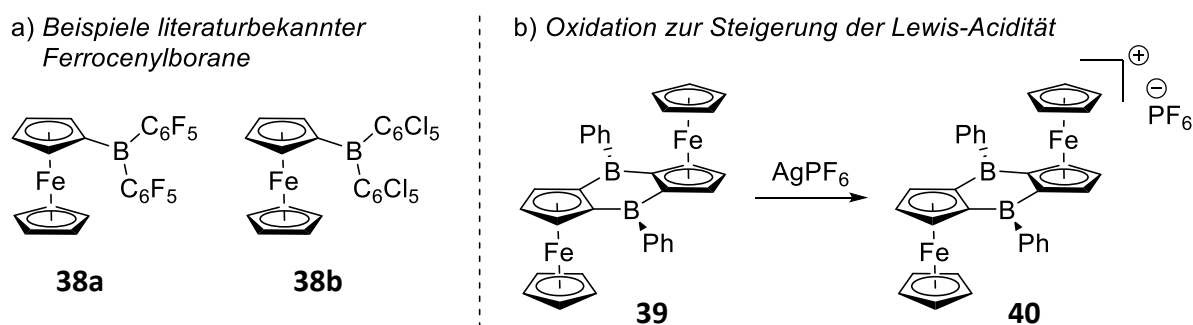
Hierbei wird SF₆ durch das Phenolat **36** zum [SF₆]^{•-} Radikal-Anion reduziert, welches unter Abspaltung eines Fluoridions zum (SF₅)[•] Radikal reagiert. Nach einem weiteren Reduktionsschritt durch ein zweites Phenolat **36** wird das Salz **37** mit [SF₅]⁻ Anion erhalten.

Obwohl Aktivierungsmethoden von SF₅-Gruppen und von SF₆ wertvoll wären, konnte die Aktivierung solcher reaktionsträger Verbindungen abgesehen von einigen speziellen Einzelbeispielen bisher noch nicht zugänglich gemacht werden.

1.6. Borane mit redoxaktiver Ferrocenyleinheit

Die Ferrocenyleinheit ist eine bekannte redoxaktive Gruppe. Häufig werden Ferrocenylphosphane als Liganden in der Katalyse eingesetzt, beispielsweise in metallorganischen Kreuzkupplungen.^[95] Des Weiteren können die Redoxeigenschaften von Ferrocen dazu genutzt werden, die Aktivität bzw. Selektivität eines Ferrocen-basierten Katalysators durch Oxidation bzw. Reduktion zu steuern.^[96]

Im Gegensatz zu den zahlreichen Beispielen von Ferrocenderivaten, welche Lewis-basische Substituenten besitzen, sind deutlich weniger Beispiele mit Lewis-sauren Substituenten bekannt. Beispielsweise wurden die Ferrocenylborane **38a** und **38b** in der Literatur beschrieben (Schema 15a).^[97]



Schema 15: a) Literaturbekannte Ferrocenyl-substituierte Borane **38a**^[97a] und **38b**^[97b], b) Erhöhung der Lewis-Acidität von **39** durch Oxidation mit AgPF_6 .^[98]

Bei dem Ferrocenylboran **38a** wurde eine starke Eisen-Bor-Interaktion festgestellt, da die besetzten d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale des Eisenzentrums eine geeignete Symmetrie aufweisen, um mit dem leeren p-Orbital des Borzentrums in Wechselwirkung zu treten. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde entsprechend nachgewiesen, dass die Boryleinheit in Richtung des Eisenatoms abgewinkelt und folglich der Eisen-Bor-Abstand verringert wird. Diese Fe-B-Interaktion führt zur Abschwächung der Lewis-Acidität, sodass das Ferrocenylboran **38a** eine deutlich schwächere Lewis-Säure als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) ist. Die Oxidation der Ferrocenyleinheit des Borans **38a** wurde untersucht, um eine Erhöhung der Säurestärke zu erreichen, allerdings wurden nur zwitterionische Ferroceniumverbindungen erhalten. Auch bei Verwendung von Tetrakis(pentafluorphenyl)borat als schwach koordinierendes Anion konnte das freie Ferrocenium-substituierte Boran nicht erhalten werden.^[97a]

Die Erhöhung der Lewis-Acidität von Boranen durch Oxidation der Ferrocenyleinheit konnte erstmals im Jahr 2007 von JÄKLE *et al.* bestätigt werden.^[98] Das bifunktionelle Boran **39** wurde

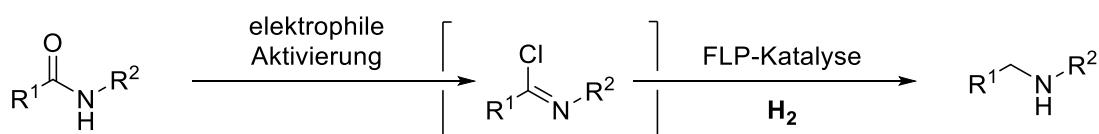
mit Silberhexafluorophosphat umgesetzt, wodurch die oxidierte Spezies **40** mit höherer Lewis-Acidität als die neutrale Verbindung **39** erhalten wurde (Schema 15b).

Bislang wurde die Steigerung der Lewis-Acidität von Ferrocenylboranen durch Oxidation allerdings nicht quantifiziert und auch katalytische Anwendungen von Ferrocenium-substituierten Boranen wurden nicht beschrieben.

2. Forschungsfragen und Zielsetzung

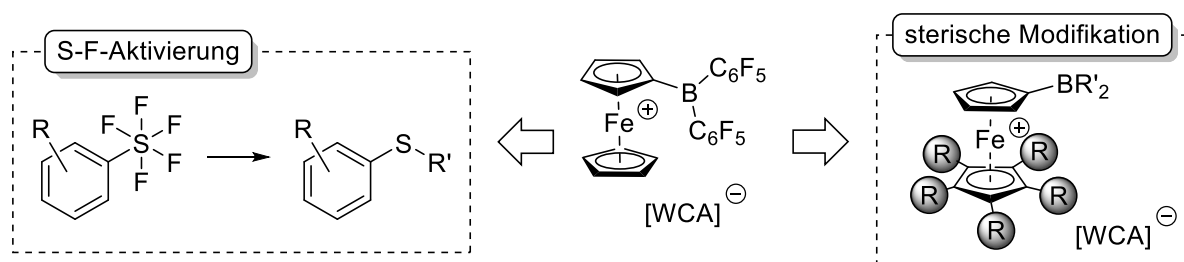
Die Hydrierung von Amiden ist eine effiziente Darstellungsmethode von sekundären Aminen, wurde aber bislang nur metallkatalysiert ermöglicht. Seit der Entdeckung der Reaktivität von frustrierten Lewis-Paaren wurden bereits zahlreiche Substratklassen erstmals metallfrei mit molekularem Wasserstoff reduziert. Die elektrophile Aktivierung von Amiden ist eine bekannte Strategie, um deren Reduktion zu ermöglichen. Daher soll im ersten Teil dieser Arbeit eine FLP-katalysierte Hydrierung von elektrophil aktivierten, sekundären Amiden unter Berücksichtigung folgender Fragestellung untersucht werden:

Kann eine Methode zur Bildung von Imidoylchloriden entwickelt werden, welche eine FLP-katalysierte Hydrierung von sekundären Amiden als Eintopfreaktion ermöglicht?



Während für FLP-katalysierte Reaktionen neben $B(C_6F_5)_3$ viele Borane mit geringerer Lewis-Acidität verwendet wurden, sind nur wenige Borane mit einer höheren Acidität bekannt. Die Entwicklung sogenannter Lewis-Supersäuren, welche Lewis-saurer als Antimonpentafluorid sind, fokussiert sich bislang vorrangig auf Phosphonium- oder Silyliumverbindungen. Dabei bieten Ferrocenylborane die interessante Möglichkeit, durch Oxidation der Ferrocenyleinheit neue Bor-basierte Lewis-Supersäuren zu entwickeln. Katalytische Anwendungen von Lewis-Supersäuren sind wenig verbreitet und beschränken sich in der Regel auf die Aktivierung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen. Unter diesem Aspekt wird im zweiten Teil der Arbeit die folgende Fragestellung diskutiert:

Können durch Ferroceniumborane stabile SF_5 -Gruppen aktiviert werden und durch sterische Modifikation der Ferrocenyleinheit weitere katalytische Umsetzungen entwickelt werden?



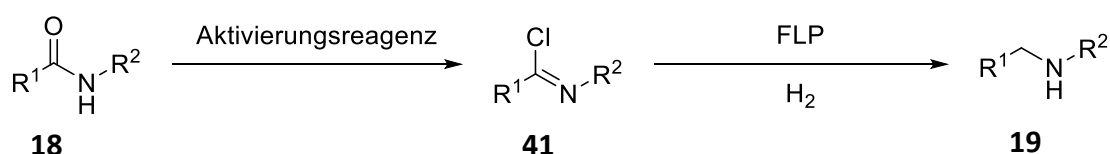
Diese Arbeit beschäftigt sich demnach übergeordnet mit der Entwicklung von neuen katalytischen Methoden unter Einsatz von frustrierten Lewis-Paaren oder Lewis-Supersäuren.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. FLP-katalysierte Hydrierung von sekundären Amiden

3.1.1. Strategie und Vorarbeiten

Die im Arbeitskreis PARADIES entwickelte FLP-katalysierte Reduktion von tertiären Amiden^[47] zeigt, dass reaktionsträge Amide nach elektrophiler Aktivierung metallfrei hydriert werden können. Darauf aufbauend wurde in dieser Arbeit eine ähnliche Strategie für sekundäre Amide untersucht (Schema 16). Durch elektrophile Aktivierung des sekundären Amids **18** zum Imidoylchlorid **41** soll eine anschließende FLP-katalysierte Hydrierung zum sekundären Amin **19** ermöglicht werden.

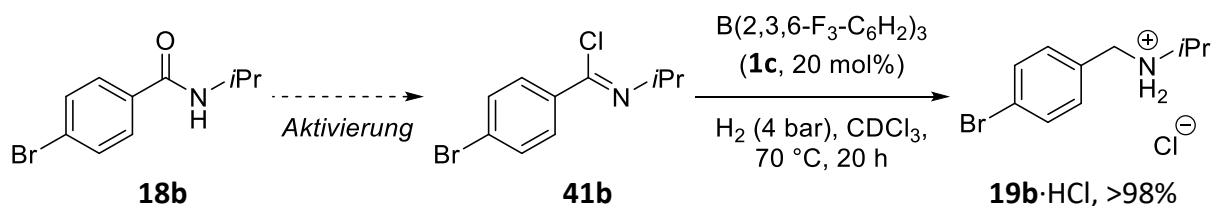


Schema 16: Strategie zur metallfreien Hydrierung von sekundären Amiden.

Die Reaktionsbedingungen für tertiäre Amide konnten aus mehreren Gründen nicht für sekundäre Amide übernommen werden. Einerseits reagiert das Aktivierungsreagenz Oxalylchlorid mit einem sekundären Amid unter Bildung des *N*-Acylierungsproduktes und ist somit für die Umsetzung zum Imidoylchlorid nicht effektiv.^[99] Andererseits ist das verwendete Boran, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**1e**), in Kombination mit einem Imidoylchlorid nicht in der Lage Wasserstoff zu spalten, welches durch ein Isotopenaustauschexperiment mit H₂/D₂ bestätigt wurde.^[47] Neben der Suche nach einem geeigneten Aktivierungsreagenz musste daher ebenfalls eine passende Lewis-Säure gefunden werden.

In Vorarbeiten von NIKOLAI SITTE^[100] zur Hydrierung von Imidoylchloriden wurden bereits verschiedene Triarylborane (**1a** - **1e**) getestet. Während bei Verwendung von B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**1e**) aufgrund des schwach Lewis-sauren Charakters wie erwartet nur ein geringer Umsatz beobachtet wurde, konnte dieser durch Erhöhung der Lewis-Acidität gesteigert werden. Es stellte sich heraus, dass das Boran B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) die Reduktion am effizientesten katalysiert. Des Weiteren wurde von NIKOLAI SITTE eine Aktivierung der Amide mit einem großen Überschuss an Thionylchlorid durchgeführt. Hierdurch konnten die Imidoylchloride in der Regel innerhalb einer Stunde bei 70 °C in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Allerdings mussten diese vor der Hydrierung isoliert werden, da überschüssiges Thionylchlorid zur Inhibierung des Katalysators führte.

In dieser Arbeit wurde eine alternative Methode zur Synthese der Imidoylchloride entwickelt, welche die Reduktion von sekundären Amiden als Eintopfreaktion ermöglicht. Als Modellreaktion wurde die Aktivierung des sekundären Amids **18b** gewählt, da die darauffolgende Hydrierung des Imidoylchlorids **41b** in Anwesenheit von 20 mol% der Lewis-Säure $B(2,3,6-F_3-C_6H_2)_3$ (**1c**) das entsprechende Amin **19b** als Hydrochloridsalz in exzellenter Ausbeute nach 20 Stunden bei 70 °C unter 4 bar Wasserstoffdruck liefert (Schema 17).



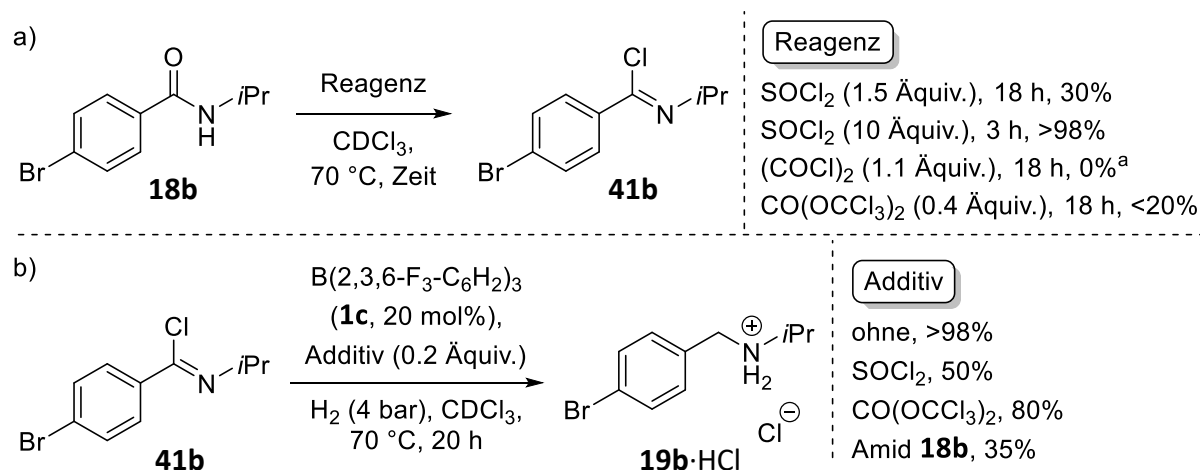
Schema 17: FLP-katalysierte Hydrierung des Imidoylchlorids **41b**, Bestimmung der Ausbeute mittels 1H -NMR-Spektroskopie.

Im Folgenden werden verschiedene Ansätze der Aktivierung des sekundären Amids **18b** zum Imidoylchlorid **41b** diskutiert und welchen Einfluss diese auf die nachfolgende Hydrierung haben.

3.1.2. Optimierung der Imidoylchloridbildung hinsichtlich folgender Hydrierung

Es sind einige Methoden zur Synthese von Imidoylchloriden in der Literatur beschrieben. Typischerweise werden sekundäre Amide mit Chlorierungsreagenzien in überstöchiometrischen Mengen erhitzt.^[99] Während bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid die entstehenden Nebenprodukte zu Problemen bei deren Abtrennung vom Imidoylchlorid führen können,^[101] entstehen bei der Umsetzung von sekundären Amiden mit Thionylchlorid nur gasförmige Nebenprodukte. Daher wurde dieses Aktivierungsreagenz getestet und das sekundäre Amid **18b** mit einem geringen Überschuss an Thionylchlorid erhitzt. Allerdings betrug die mittels 1H -NMR-Spektroskopie bestimmte Ausbeute des Imidoylchlorids nach Reaktion über Nacht nur 30% (Schema 18a). Eine vollständige Aktivierung ist essenziell für die nachfolgende Boran-katalysierte Hydrierung, da das Amid-Startmaterial mit $B(2,3,6-F_3-C_6H_2)_3$ (**1c**) ein Addukt ausbildet, welches zur Verlangsamung der Hydrierung des Imidoylchlorids führt (vgl. Schema 18b). Während der Einsatz eines großen Thionylchloridüberschusses das Imidoylchlorid in exzellenter Ausbeute nach kurzer

Reaktionszeit liefert (Schema 18a), muss überschüssiges Thionylchlorid vor dem Hydrierungsschritt entfernt werden, da auch dieses zur Inhibierung des Katalysators führt (vgl. Schema 18b).



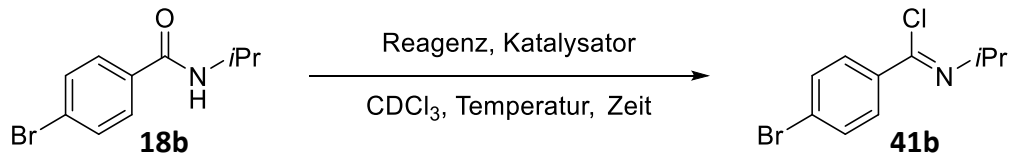
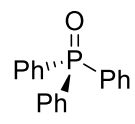
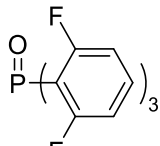
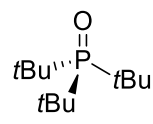
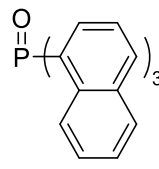
Schema 18: a) Aktivierung des sekundären Amids **18b** zum Imidoylchlorid **41b**, b) Einfluss von Aktivierungsreagenzien und Startmaterial auf die Ausbeute der FLP-katalysierte Hydrierung des Imidoylchlorids **41b** zum Amin **19b**; Ausbeuten mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, ^a Entstehung von >98% Acylierungsprodukt.

Neben Thionylchlorid wurden auch Oxalylchlorid und Triphosgen als Aktivierungsreagenzien getestet, welche bei der Reaktion mit sekundären Amiden ebenfalls nur gasförmige Nebenprodukte bilden und diese die folgende Reduktion nicht stören sollten. Allerdings wurde bei der Umsetzung mit Oxalylchlorid die selektive Bildung des *N*-Acylierungsproduktes (>98%) anstelle des gewünschten Imidoylchlorids **41b** (0%) beobachtet. Die Aktivierung des sekundären Amids **18b** durch Triphosgen konnte zwar beobachtet werden und das Reagenz hatte nur einen geringen Einfluss auf die Ausbeute der FLP-katalysierten Imidoylchlorid-Hydrierung, jedoch betrug die Ausbeute weniger als 20% (Schema 18).

Eine weitere literaturbekannte Methode, Imidoylchloride aus sekundären Amiden herzustellen, ist die Umsetzung mit Dichlorotriphenylphosphoran (Ph₃PCl₂),^[102] welches abhängig vom Lösemittel im Gleichgewicht mit dem entsprechenden ionischen Chlorophosphoniumchlorid ([Ph₃PCl]⁺Cl⁻) vorliegt.^[103] Dieses Reagenz kann *in situ* aus Triphenylphosphanoxid (**42a**) und Oxalylchlorid hergestellt werden.^[104,103] In einem ersten Experiment wurde das Amid **18b** mit äquimolaren Mengen an Phosphanoxid **42a** und Oxalylchlorid umgesetzt. Die Bildung des Imidoylchlorids **41b** konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt und nach mehreren Tagen bei 70 °C eine Ausbeute von 93% bestimmt werden (Tabelle 1, Eintrag 1). Da beim stöchiometrischen Einsatz des *in situ* generierten Ph₃PCl₂ in der Reaktion mit dem Amid neben dem gewünschten Imidoylchlorid ebenfalls ein Äquivalent Phosphanoxid als Nebenprodukt

gebildet wird, wurde eine katalytische Reaktionsführung angestrebt. Bei Verwendung von 20 mol% Triphenylphosphanoxid (**42a**) konnte allerdings nur eine Ausbeute entsprechend der Katalysatorbeladung und somit keine katalytische Reaktion erhalten werden, da die konkurrierende Acylierungsreaktion des Amids durch Oxalylchlorid nicht unterdrückt werden konnte (Tabelle 1, Eintrag 2).

Tabelle 1: Optimierung der Umsetzung des sekundären Amids **18b** zum Imidoylchlorid **41b**.

					
 42a  42b  42c  42d					
Eintrag	Reagenz (Äquiv.)	Katalysator (mol%)	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]
1	(COCl) ₂ (1.0)	42a (100)	70	110	93
2	(COCl) ₂ (1.1)	42a (20)	70	18	20 ^b
3	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	42a (20)	70 (90)	18	90 (>98)
4	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	42b (20)	70 (90)	18	80 (90)
5	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	42c (20)	70 (90)	18	<30 (55)
6	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	42d (20)	70 (90)	18	60 (>98)

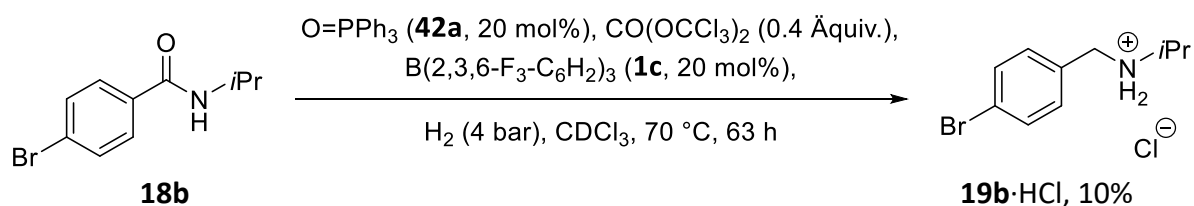
^a Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, ^b Entstehung von 5% Amid und 75% Acylierungsprodukt als Nebenprodukte.

Als Alternative zum Oxalylchlorid wurde Triphosgen gewählt, da bei Erhitzen des sekundären Amids **18b** mit Triphosgen kaum Umsatz beobachtet wurde und im Gegensatz zu Oxalylchlorid keine Nebenprodukten entstehen (vgl. Schema 18a). Des Weiteren konnte bestätigt werden, dass Triphosgen das Triphenylphosphanoxid (**42a**) vollständig zu Ph₃PCl₂ umsetzt. Thionylchlorid wurde nicht für diese Aktivierung getestet, da dieses Reagenz zur Katalysatorinhibierung führt (vgl. Schema 18b). Durch eine Umsetzung des Amids **18b** mit

Phosphanoxid **42a** und Triphosgen konnte das Imidoylchlorid **41b** in einer Ausbeute von 90% bereits nach 18 Stunden Reaktionszeit erhalten werden (Tabelle 1, Eintrag 3). Somit ermöglicht der Wechsel des Chlorierungsreagenzes von Thionylchlorid zu Triphosgen nicht nur eine katalytische Reaktionsführung mit 20 mol% Phosphanoxid, sondern führt auch zu einer schnelleren Aktivierung des Amids. Eine Erhöhung der Temperatur auf 90 °C stellt eine quantitative Umsetzung zum Imidoylchlorid sicher, welches ausschlaggebend für eine erfolgreiche Hydrierung ist (vgl. Schema 18b).

Basierend auf den Ergebnissen mit Triphenylphosphanoxid (**42a**) wurden drei weitere Phosphanoxide unter sonstigem Erhalt der Reaktionsbedingungen untersucht. In Anwesenheit aller getesteten Phosphanoxide konnte die katalytische Umsetzung des Amids **18b** zum Imidoylchlorid **41b** NMR-spektroskopisch beobachtet werden und durch die Erhöhung der Temperatur von 70 °C auf 90 °C konnte jeweils die Ausbeute gesteigert werden. Tri-(1-naphthyl)phosphanoxid (**42d**) zeigte eine exzellente Aktivität mit einer Ausbeute von 98% nach 18 Stunden bei 90 °C (Tabelle 1, Eintrag 6). Durch Verwendung des Fluorarylphosphans **42b** konnte ebenfalls eine hohe Ausbeute von 90% unter diesen Bedingungen erhalten werden (Tabelle 1, Eintrag 4), das Trialkylphosphanoxid **42c** zeigte hingegen nur eine mäßige Aktivität (Tabelle 1, Eintrag 5).

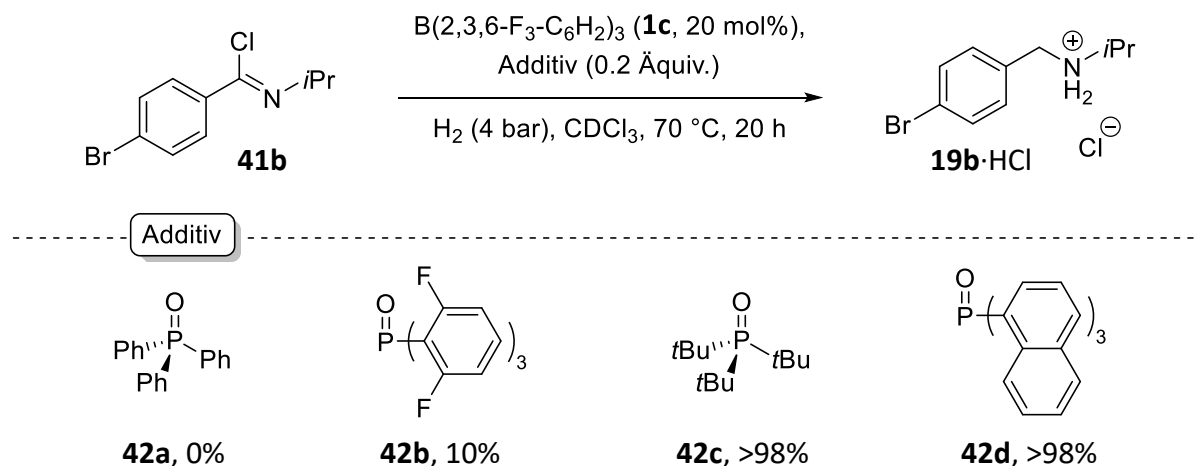
Nun wurde versucht, die Aktivierung des Amids und die Hydrierung des *in situ* gebildeten Imidoylchlorids mittels Borankatalyse in einer Eintopfreaktion zu realisieren (Schema 19).



Schema 19: Hydrierungsversuch des Amids **18b** mit Aktivierung durch Phosphanoxid **42a** und Triphosgen, Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, Reaktionsgemisch aus 10% Ammoniumchlorid, 75% Imidoylchlorid und 15% Amid erhalten.

Das Amid **18b** wurde mit 20 mol% Triphenylphosphanoxid (**42a**), 0.4 Äquivalenten Triphosgen und 20 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) bei 4 bar Wasserstoffdruck und 70 °C umgesetzt. Es wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie selbst nach 3 Tagen Reaktionszeit nur ein geringer Umsatz zum Amin **19b** festgestellt und neben einem großen Anteil an Imidoylchlorid wurde ebenfalls nicht umgesetztes Amid detektiert. Im ³¹P-NMR-Spektrum konnten zwei Resonanzen beobachtet werden, welche dem Chlorophosphoniumchlorid ([Ph₃PCl]⁺Cl⁻, δ = 65.9 ppm)^[105] sowie dem

Addukt zwischen Boran **1c** und Phosphanoxid **42a** zugeordnet werden konnten ($\delta = 42.7$ ppm). Freies Phosphanoxid ($\delta = 29.0$ ppm)^[106] wurde nicht beobachtet. Die Bildung des Boran-Phosphanoxid-Addukts wurde ebenfalls im ^{19}F -NMR-Spektrum bestätigt. Dass die Addukt-bildung die Hydrierung verhindert, wurde durch ein Kontrollexperiment nachgewiesen, bei welchem das Imidoylchlorid **41b** in Anwesenheit von einer stöchiometrischen Menge an Triphenylphosphanoxid (**42a**) bezogen auf den Katalysator umgesetzt wurde (Schema 20).

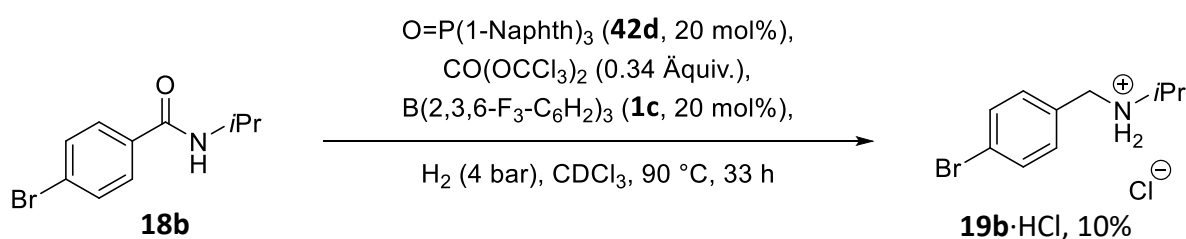


Schema 20: Einfluss von verschiedenen Phosphanoxiden auf die Ausbeute der FLP-katalysierten Hydrierung vom Imidoylchlorid **41b**, ohne Additiv beträgt die Ausbeute >98%; Ausbeute mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Es wurde getestet, ob auch die anderen Phosphanoxide, welche bereits in der Aktivierung des sekundären Amids **18b** mit Triphosgen untersucht wurden (Tabelle 1), ein Addukt mit dem Boran **1c** ausbilden und dadurch die FLP-katalysierte Hydrierung des Imidoylchlorids **41b** beeinflussen. Während der Fluorierungsgrad des weniger elektronenreichen Phosphanoxids **42b** nicht ausreicht, um eine Adduktbildung mit dem Boran **1c** zu verhindern, ist die Erhöhung des sterischen Anspruches der Phosphanoxide **42c** und **42d** zielführend. Die Ausbeute der Hydrierung zum Ammoniumsalz **19b·HCl** wurde durch die Anwesenheit dieser Phosphanoxide nicht verringert (Schema 20). Da die Reaktivität von Tri-*tert*-butylphosphanoxid (**42c**) aufgrund des höheren sterischen Anspruches geringer ist (vgl. Tabelle 1, Eintrag 5), wurde im Folgenden Tri-(1-naphthyl)phosphanoxid (**42d**) als Katalysator für die Aktivierung von sekundären Amiden eingesetzt. Dieser vereint eine hervorragende Aktivität in der Bildung des Imidoylchlorids (>98% nach 18 h bei 90°C) sowie die sterischen Eigenschaften, um eine Adduktbildung mit Boran **1c** zu verhindern und somit einen quantitativen Hydrierungsschritt zu gewährleisten.

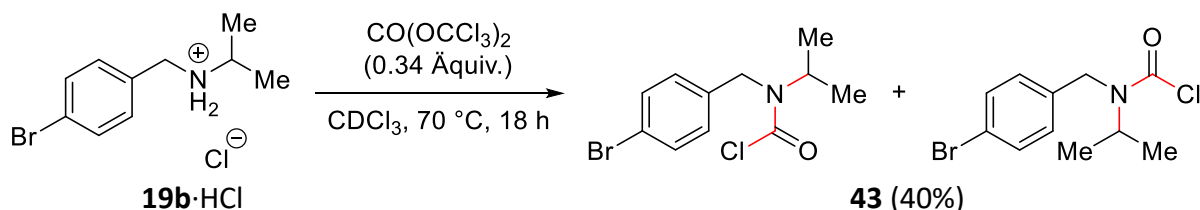
3.1.3. Kombination von Aktivierung und Hydrierung als Eintopfreaktion

Die Einzelschritte aus Phosphanoxid-katalysierter Aktivierung und FLP-katalysierter Hydrierung wurden im Folgenden vereint, um eine Reduktion von sekundären Amiden als Eintopfreaktion zu ermöglichen. Es wurde versucht, die Hydrierung des sekundären Amids **18b** mit Phosphanoxid **42d**, Triphosgen und $B(2,3,6-F_3-C_6H_2)_3$ (**1c**) unter 4 bar Wasserstoffdruck bei 90 °C durchzuführen, da hierbei der Aktivierungsschritt quantitativ verlaufen sollte (vgl. Abschnitt 3.1.2). Überraschenderweise führte die einfache Kombination der Reaktionsbedingungen für Aktivierung und Reduktion nicht zur quantitativen Ausbeute und es konnte nur eine Bildung von 10% Ammoniumchlorid **19b**·HCl beobachtet werden (Schema 21).



Schema 21: Hydrierungsversuch von **18b** mit Aktivierung durch Phosphanoxid **42d** und Triphosgen, Ausbeute mittels 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt, Reaktionsgemisch mit 30% Imidoylchlorid, 30% Amid und 30% acyliertem Nebenprodukt.

Im 1H -NMR-Spektrum konnte die Bildung eines Nebenproduktes nachgewiesen werden, welches durch Reaktion des Hydrierungsproduktes mit restlichem Triphosgen entsteht. Durch ein Kontrollexperiment ausgehend von isoliertem Ammoniumchlorid **19b**·HCl wurde bestätigt, dass das Amin mit Triphosgen bereits bei 70 °C reagiert, obwohl es eigentlich protoniert und demnach als unreaktive Stickstoffverbindung vorliegt.



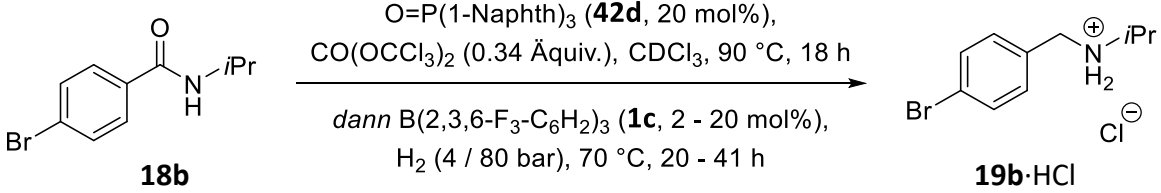
Schema 22: Reaktion von Ammoniumchlorid **19b**·HCl mit Triphosgen.

Im 1H -NMR-Spektrum wurden neue Resonanzen beobachtet, welche den beiden Rotameren **43** (*cis* und *trans*, vgl. Schema 22) zugeordnet werden können. Die Entstehung des Carbamoylchlorids **43** konnte durch GC-MS-Analyse bestätigt werden.

Um diese Nebenreaktion zu unterdrücken, wurde das Amid zunächst über Nacht vollständig aktiviert und anschließend Boran sowie Wasserstoff zugefügt. Eine sequenzielle Zugabe des

Borans **1c** ist außerdem sinnvoll, da dieses ein Addukt mit dem Startmaterial **18b** ausbildet und das entstehende Boran-Amid-Addukt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung stark verlangsamt (vgl. Schema 18b). Durch diese Reaktionsführung konnte die Ausbeute deutlich verbessert werden und das Amin **19b** wurde als Hydrochloridsalz in einer Ausbeute von 70% erhalten (Tabelle 2, Eintrag 1).

Tabelle 2: Optimierung der Reduktion des sekundären Amids **18b** mit sequenzieller Zugabe des Borans **1c** und Wasserstoff.

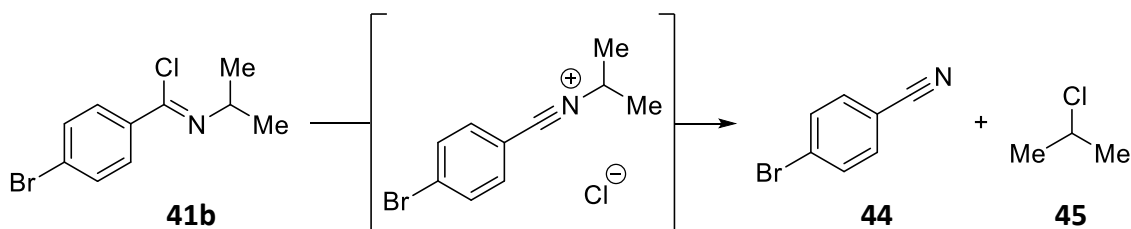
				
Eintrag	B(2,3,6-F ₃ -C ₆ H ₂) ₃ [mol%]	H ₂ [bar]	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]
1	20	4	41	70
2	5	80	20	75
3	2	80	20	20

^a Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Wie schon von NIKOLAI SITTE beschrieben, wird durch Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf 80 bar die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung deutlich gesteigert und eine Verringerung der Katalysatorbeladung ermöglicht.^[100] Bei einer Hydrierung bei 80 bar kann sowohl die Katalysatorbeladung auf 5 mol% als auch die Reaktionszeit auf 20 Stunden reduziert werden, während eine ähnliche Ausbeute wie zuvor erhalten wird (Tabelle 2, Eintrag 2). Eine weitere Verringerung der Katalysatorbeladung auf 2 mol% ist allerdings nicht möglich ohne signifikante Ausbeuteverluste (Tabelle 2, Eintrag 3).

Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen auf einen präparativen Ansatz (0.5 mmol) übertragen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Durchmischung mit der Gasphase im Crimpvial auch unter starkem Rühren nicht ausreicht, um eine vollständige Aktivierung zu erreichen. Im NMR-Maßstab wurde die Aktivierung hingegen im J. YOUNG NMR-Röhrchen unter Schütteln durchgeführt wurde, welches Voraussetzung für die hohe Ausbeute an Imidoylchlorid war (>98% unter Schütteln, 60% unter starkem Rühren). Aus Mangel an verfügbaren Apparaturen, Reaktionsgemische mit größerem Volumen unter Schütteln zu

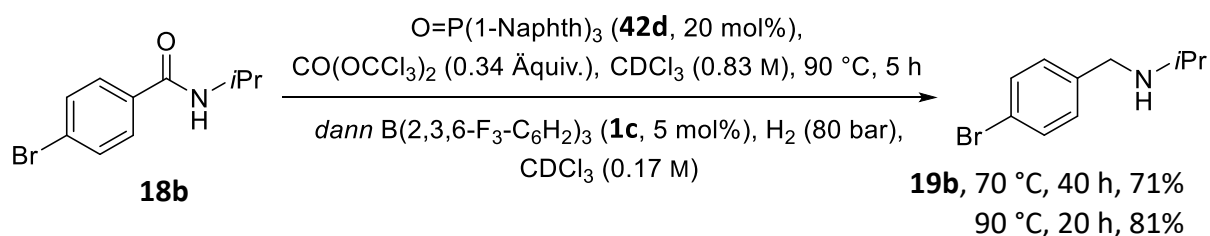
erhitzen, wurden die folgenden Aktivierungen im präparativen Ansatz weiterhin im J. YOUNG NMR-Röhrchen durchgeführt und dadurch wurde zwangsläufig die Lösemittelmenge stark reduziert. Hierbei wurde festgestellt, dass bei gleicher Reaktionszeit wie bei der Aktivierung im NMR-Maßstab Nebenprodukte beobachtet werden. Eine Eliminierungsreaktion des Imidoylechlorids **41b**, welche als VON-BRAUN-Abbau^[107] bekannt ist, führt zur Bildung von etwa 10% Nitril **44** und Isopropylchlorid (**45**, Schema 23).



Schema 23: Eliminierung als Nebenreaktion bei zu langer Reaktionszeit bei der Aktivierung von Amid **18b**.

Die Umsetzung des Amids läuft wahrscheinlich aufgrund der viel höheren Konzentration (0.83 M vs. 0.17 M) deutlich schneller ab. Durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Aktivierung konnte festgestellt werden, dass eine Reaktionszeit von fünf Stunden nötig ist, um eine vollständige Umsetzung des Amids **18b** ohne Zersetzung des Imidoylechlorids **41b** zum Nitril **44** zu ermöglichen. Die Bildung von Nitril muss vermieden werden, da ansonsten ein irreversibles Nitril-Boran-Addukt ausgebildet wird, welches zur Inhibierung des Katalysators führt.

Durch die angepasste Aktivierung und folgende Reduktion konnte das Amin **19b** nach basischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 71% isoliert werden. Bei Erhöhung der Temperatur auf 90 °C konnte die Reaktionszeit der Hydrierung auf 20 Stunden verkürzt werden und die Ausbeute auf 81% gesteigert werden (Schema 24).



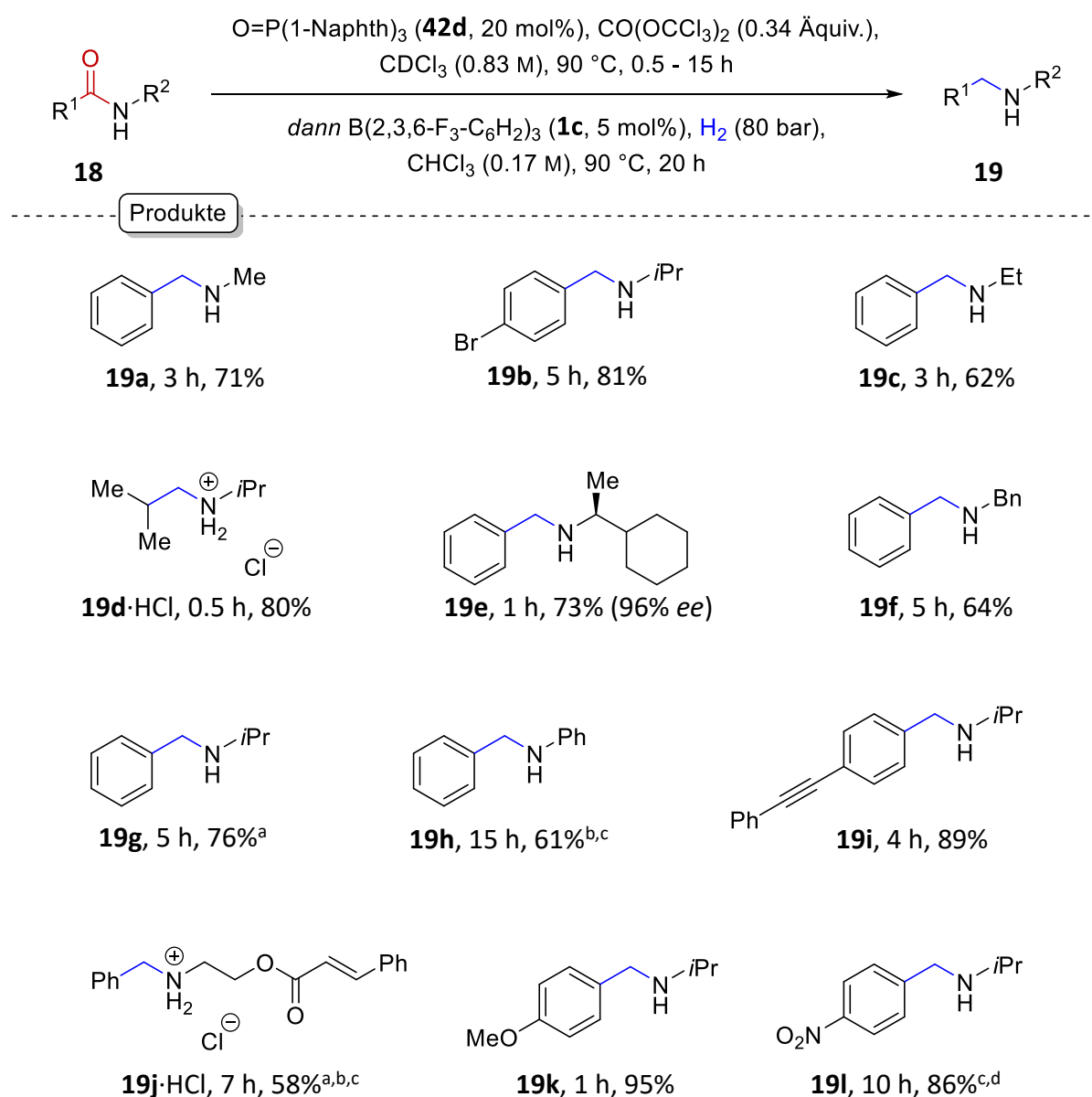
Schema 24: Isolierte Ausbeute bei der Reduktion des sekundären Amids **18b**.

Im Folgenden sollte die ausgearbeitete Methode auf weitere Amide angewendet werden.

3.1.4. Analyse des Substratspektrums

3.1.4.1. *N*-substituierte Benzamide und Alkylamide

Es wurde eine Reihe verschiedener, sekundärer Amide zu den entsprechenden Aminen durch die entwickelte Eintopfreaktion bestehend aus zwei katalytischen Prozessen hydriert. Es konnten Benzamide mit aliphatischen, benzyliischen oder aromatischen *N*-Substituenten sowie ein Alkylamid in guten bis exzellenten Ausbeuten (58% - 95%) zum sekundären Amin reduziert werden (Schema 25).



Schema 25: FLP-katalysierte Hydrierung von sekund\u00e4ren Amiden **18** zu den entsprechenden Aminen **19**,
^a Aktivierung und Reduktion bei 70 $^\circ\text{C}$, ^b Zusatz von 1.0 \u00c4quiv. 2,6-Lutidin im Aktivierungsschritt, ^c 10 mol%
 B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃, ^d 40 h Reaktionszeit f\u00fcr den Reduktionsschritt.

Die Phosphanoxid-katalysierte Aktivierung des jeweiligen Amids mit Triphosgen wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, sodass die optimale Reaktionszeit gefunden wurde, welche f\u00fcr

die gewählten Substrate zwischen 30 Minuten und 15 Stunden lag. Die *N*-alkylsubstituierten Amine **19a**, **19c**, **19d** und **19e** sowie das *N*-benzylsubstituierte Amin **19f** konnten unter Verwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wie aus der Modellreaktion (siehe Abschnitt 3.1.3) in guten Ausbeuten isoliert werden. Nach der Hydrierung liegen die Amine protoniert vor, allerdings wurde eine basische Aufarbeitung durchgeführt, um die Produkte durch Säulenchromatographie aufzureinigen. Während daher typischerweise die Amine anstelle der Hydrochloride isoliert wurden, wurde das *N*-Isopropylsubstituierte Alkylamin **19d** aufgrund der Flüchtigkeit als Hydrochloridsalz in einer Ausbeute von 80% isoliert. Für das chirale Amin **19e** wurde ein Enantiomerenüberschuss von 96% bestimmt, welcher dem des Startmaterials **18e** entspricht. Somit konnte bestätigt werden, dass durch die FLP-katalysierte Hydrierung keine Racemisierung erfolgt, sondern der Enantiomerenüberschuss erhalten bleibt.

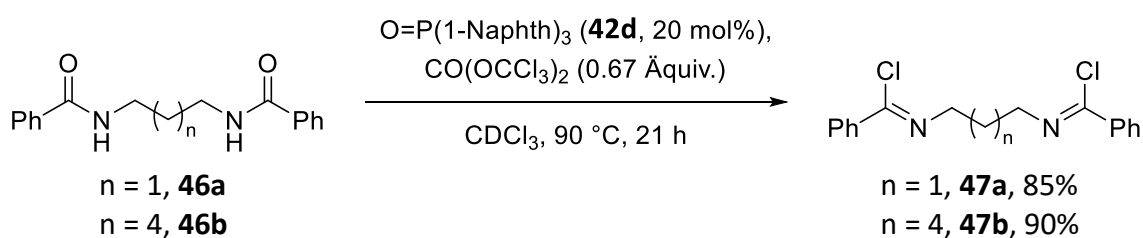
Bei der Umsetzung von *N*-Isopropylbenzamid (**18g**) wurde die Temperatur der Aktivierung und der Reduktion auf 70 °C verringert, da bei höherer Temperatur signifikante Mengen an Benzonitril detektiert wurden (vgl. Schema 23). Durch diese Modifikation konnte auch das Amin **19g** in guter Ausbeute isoliert werden. Um das phenylsubstituierte Amid **18h** zum Amin **19h** hydrieren zu können, musste ein Äquivalent 2,6-Lutidin als Hilfsbase zugefügt werden, da die Umsetzung zum Imidoylechlorid ansonsten nicht vollständig ablief. Des Weiteren wurde für dieses Substrat die Katalysatorbeladung auf 10 mol% $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) erhöht, um das Amin **19h** in einer Ausbeute von 61% zu erhalten.

Bei dieser Hydrierungsmethode wurde eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen festgestellt. Es wurden Ether-, Ester- und Nitrogruppen toleriert, außerdem blieben Doppel- und Dreifachbindungen erhalten. Das Amid mit Dreifachbindung ließ sich unter regulären Reaktionsbedingungen zum Amin **19i** in 89% Ausbeute hydrieren, der α,β -ungesättigte Ester **19j** hingegen nur in einer Ausbeute von 58% als Hydrochloridsalz erhalten werden. Hierzu wurde die Temperatur erniedrigt, um Nebenprodukte zu vermeiden, ein Äquivalent 2,6-Lutidin zugefügt, um eine vollständige Aktivierung des Amids **18j** zu ermöglichen, sowie die Reduktion mit 10 mol% $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) durchgeführt. Das methoxysubstituierte Amin **19k** konnte in einer exzellenten Ausbeute von 95% erhalten werden. Durch Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 10 mol% und der Reaktionszeit auf 40 Stunden konnte auch das nitrosubstituierte Amin **19l** in einer sehr guten Ausbeute von 86% isoliert werden.

3.1.4.2. Di- und Triamide

Im vorherigen Kapitel wurde die Hydrierung von Substraten beschrieben, welche jeweils eine Amidgruppe pro Molekül besitzen. Es wurde getestet, ob die Anwendung der entwickelten FLP-katalysierten Hydrierung auf sekundäre Di- und Triamide erweitert werden kann. Bei erfolgreicher Hydrierung solcher Amide wäre eine Anwendung der Methode auf Polyamide denkbar, welche einen sehr interessanten Zugang zu Polyaminen bieten würde.

Es wurden daher geeignete Substrate mit zwei oder drei Amidgruppen synthetisiert, die auf Terephthalsäure bzw. Trimesinsäure basieren oder bei welchen die Amidgruppen über eine *N*-Alkylkette verknüpft sind. Anschließend wurden diese der Phosphanoxid-katalysierten Aktivierung unterzogen und die Vollständigkeit der Umsetzung zum Di- bzw. Triimidoylchlorid überprüft. Für die Aktivierung der Diamide **46a** und **46b** wurde unter Beibehaltung der Katalysatorbeladung, Temperatur und Reaktionsdauer die eingesetzte Stoffmenge des Triphosgens entsprechend der zu aktivierenden Amidgruppen verdoppelt (Schema 26).

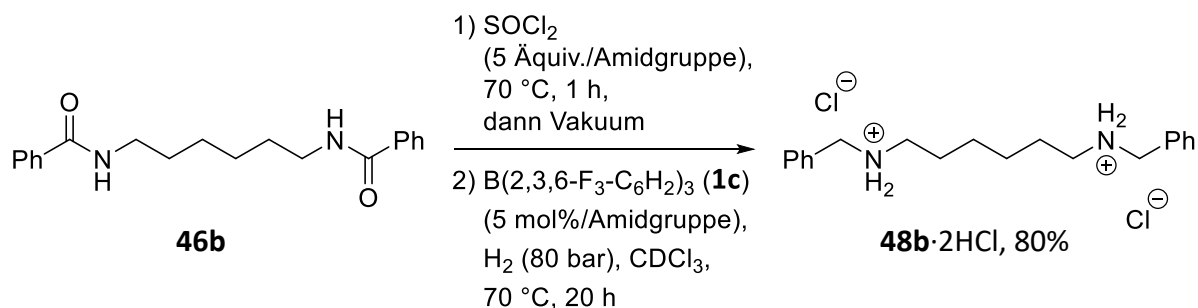


Schema 26: Phosphanoxid-katalysierte Umsetzung von Diamiden zu Diimidoylchloriden.

Das Diimidoylchlorid **47a** wurde ausgehend vom Diamid **46a** in einer Ausbeute von 85% erhalten. Durch Verdopplung der Katalysatorbeladung auf 40 mol% Phosphanoxid oder Zusatz von 2,6-Lutidin zum Abfangen von HCl konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden. Das Diamid **46b** mit Hexylverknüpfung wurde mit einer Ausbeute von 90% ebenfalls nicht vollständig aktiviert. Selbst eine hohe Ausbeute ist für die Aktivierung nicht zufriedenstellend, da wie zuvor beschrieben (vgl. Schema 18b bzw. Abschnitt 3.1.3) bereits geringe Mengen an restlichem Amid oder Nitril als Zersetzungsprodukt die anschließende FLP-katalysierte Hydrierung unterdrücken.

Um eine quantitative Aktivierung der Diamide zu erreichen, wurde daher die Reaktion mit fünf Äquivalenten Thionylchlorid je Amidfunktion untersucht. Da die Intermediate hierbei im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Imidoylchloriden nicht flüchtig sind, sollte eine Eintopfreaktionsführung nach Entfernung des restlichen Thionylchlorids problemlos möglich sein. Die flüchtigen Bestandteile des Aktivierungsproduktgemisches wurden im Vakuum

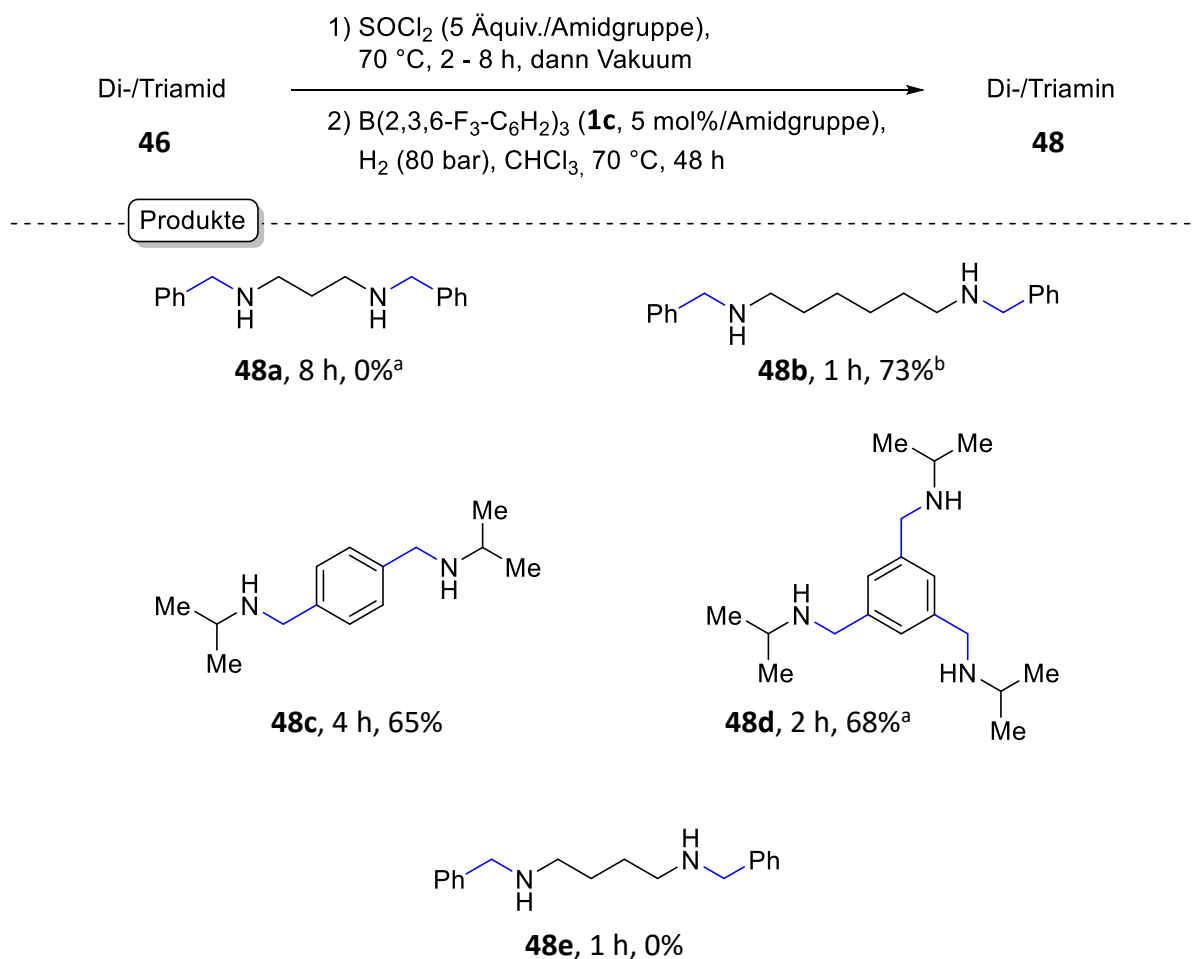
entfernt und anschließend wurde das Boran **1c** sowie Lösemittel und Wasserstoff zugefügt. Eine vollständige Aktivierung des Amids **46b** wurde bei 70 °C innerhalb einer Stunde bestätigt. Eine Umsetzung war sowohl in Lösung als auch in Substanz erfolgreich. Anschließend wurde eine Hydrierung mit 5 mol% des Borans **1c** je Amidgruppe bei 80 bar Wasserstoffdruck durchgeführt (Schema 27).



Schema 27: Aktivierung und Reduktion des Diamids **46b** bei 80 bar H_2 -Druck, Ausbeute mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Im ^1H -NMR-Spektrum konnte das Diamin **48b** als Hydrochloridsalz in einer Ausbeute von 80% detektiert werden. Die übrigen 20% konnten dem einfach hydrierten Produkt zugeordnet werden. Verbleibendes Diamid-Substrat, das Nitril-Zersetzungsprodukt, oder andere Spezies wurden NMR-spektroskopisch nicht beobachtet. Die Katalysatorbeladung konnte bei gleichbleibender Ausbeute anschließend auf 2.5 mol% verringert werden.

Aufbauend auf dieser erfolgreichen Reduktion im NMR-Maßstab wurden alle Di- und Triamide im präparativen Maßstab umgesetzt und die Amine isoliert (Schema 28).



Schema 28: FLP-katalysierte Hydrierung von sekundären Di- und Triamiden, ^a Zusatz von 1.0 Äquiv. 2,6-Lutidin pro Amidgruppe und CHCl_3 (0.08 M) bei Aktivierung, ^b Katalysatorbelastung von 2.5 mol% pro Amidgruppe und 24 h Reduktionsdauer.

Die drei Amide **46b**, **46c** und **46d** konnten erfolgreich aktiviert und hydriert werden. Die entsprechenden Amine **48b**, **48c** und **48d** konnten in guten Ausbeuten zwischen 65% und 73% erhalten werden. Bei der Aktivierung des Diamids **46a** wurde trotz des Überschusses an Thionylchlorid zunächst nur eine einfache Aktivierung festgestellt, allerdings konnte durch Zusatz von 2,6-Lutidin die vollständige Aktivierung zum Diimidoylchlorid erreicht werden. Die darauffolgende Hydrierung war allerdings nicht erfolgreich und statt des Diamins **48a** wurden Nebenprodukte beobachtet. Durch GC-MS-Analyse und Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit der Literatur^[108] konnten diese als cyclische Amidine **49** und **50** identifiziert werden (Abbildung 3).

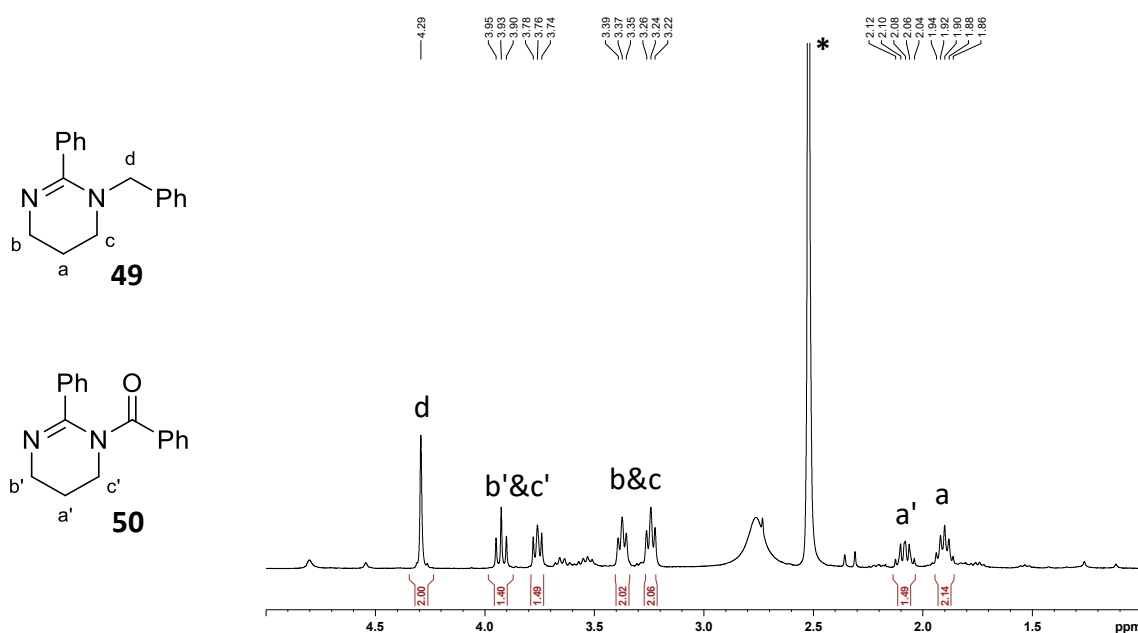


Abbildung 3: Beobachtete Cyclisierungsprodukte bei der versuchten Reduktion von Diamid **46a** und zugehörige Resonanzen im Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums (300 MHz, 298 K, CDCl₃) des Reaktionsgemisches, * 2,6-Lutidin.

Das Diamid **46e** konnte ebenfalls vollständig aktiviert werden, jedoch wurden auch hier nur cyclische Nebenprodukte anstelle des Diamins **48e** beobachtet. Die Umsetzung zum Diamin **48b** ist wahrscheinlich aufgrund der längeren Alkyleinheit, welche die Amidgruppen räumlich trennt, erfolgreich, während ein kürzerer Abstand die Bildung der cyclischen Amidine bevorzugt.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode konnte somit erfolgreich angepasst und auf die Hydrierung von Di- und Triamiden übertragen werden. Trotz teils unvollständiger Reaktion konnten die vollständig hydrierten Amine als Hauptprodukte erhalten und in guten Ausbeuten isoliert werden.

3.1.4.3. *N*-substituierte Trifluoracetamide

Das Substratspektrum der FLP-katalysierten Hydrierung von sekundären Amiden sollte abschließend auf *N*-substituierte Trifluoracetamide erweitert werden. Solche Amide sind leicht zugänglich^[109] und deren Hydrierung könnte eine einfache Methode zur Darstellung von trifluorethylsubstituierten Aminen ermöglichen, welche eine wichtige Gruppe von Arzneimittelkandidaten darstellen.^[110]

Es wurde festgestellt, dass die Aktivierung von Trifluoracetamiden zu den CF₃-substituierten Imidoylchloriden eine Herausforderung darstellt und sich nicht durch einfache Anwendung der oben genannten Methoden erreichen lässt (Tabelle 3).

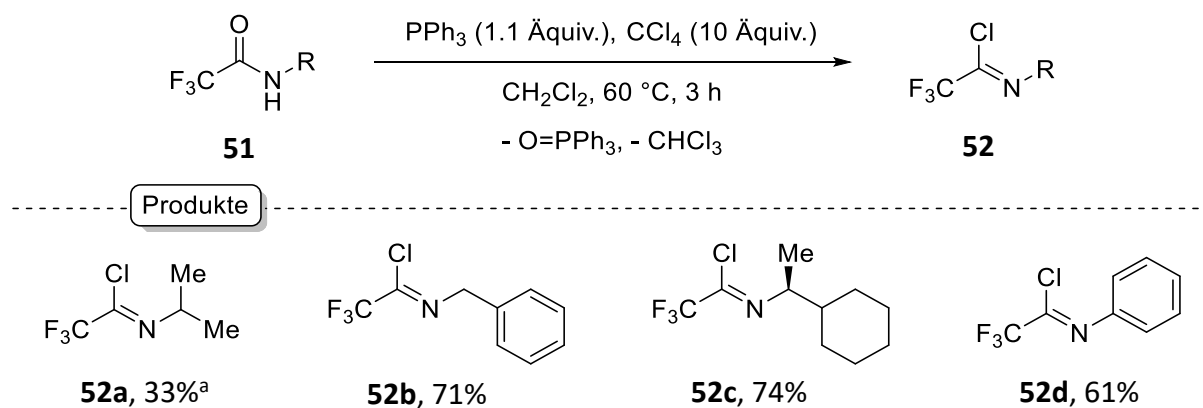
Tabelle 3: Screening der Aktivierungsmethoden zur Synthese CF₃-substituierter Imidoylchloride.

<chem>CC(C)N(C(F)(F)F)=O</chem> $\xrightarrow[\text{Lösemittel, Temperatur, Zeit}]{\text{Reagenz}}$ <chem>CC(C)N(C(F)(F)F)=Cl</chem> 51a 52a					
Eintrag	Reagenz (Äquiv.)	Lösemittel	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]
1	O=P(1-Naphth) ₃ (0.2), CO(OCCl ₃) ₂ (0.34)	CDCl ₃	90	18	0
2	SOCl ₂ (10)	CDCl ₃	70	4	0
3	SOCl ₂ (10), 2,6-Lutidin (1)	CDCl ₃	70	4	<10 ^b
4	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	2	70
5	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	18	70

^a Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, ^b Bildung von Nebenprodukten wurde beobachtet.

Bei der Umsetzung des Amids **51a** mit Triphosgen und Phosphanoxid **42d** konnte kein Umsatz beobachtet werden (Tabelle 3, Eintrag 1). Daher wurde eine Aktivierung mit Thionylchlorid untersucht (Tabelle 3, Eintrag 2 & 3), allerdings konnte ebenfalls keine Reaktion mit dem Trifluoracetamid festgestellt werden. Durch Zusatz von 2,6-Lutidin als Hilfsbase wurden Spuren des Imidoylchlorids im ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet, jedoch wurden neben großen Mengen an nicht umgesetztem Amid mehrere Nebenprodukte festgestellt, welche nicht näher untersucht wurden.

Als Nächstes wurde eine Aktivierung analog zu einer Appel-Reaktion getestet, bei welcher stöchiometrische Mengen an Triphenylphosphan und 10 Äquivalenten Tetrachlormethan eingesetzt wurden.^[111] Die Bildung des Imidoylchlorids **52a** konnte NMR-spektroskopisch mit einer Ausbeute von 70% bestätigt werden. Auch durch längere Reaktionszeit konnte die Ausbeute nicht weiter verbessert werden (Tabelle 3, Eintrag 4 & 5), weshalb eine Isolierung der Imidoylchlorid-Intermediate angestrebt wurde (Schema 29).

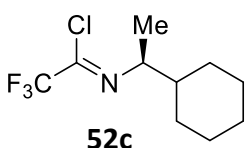
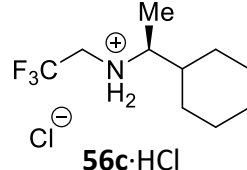
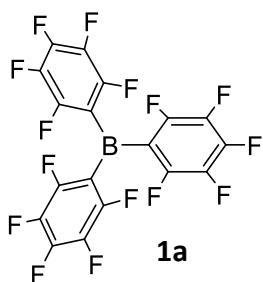
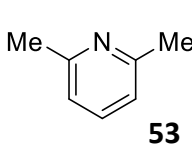
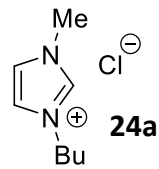
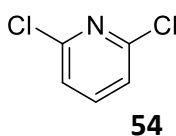
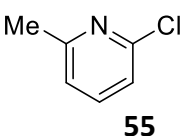


Schema 29: Umsetzung der Trifluoroacetamide **51** zu den entsprechenden Imidoylchloriden **52**, ^a da das Imidoylchlorid **52a** flüchtig ist, wurde es als Lösung in CH₂Cl₂ erhalten und die Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Die CF₃-substituierten Imidoylchloride konnten größtenteils in guten Ausbeuten zwischen 61% und 74% (**52b** - **52d**) isoliert werden. Hierzu wurden die Amide **51** mit Triphenylphosphan in einem 1:1 Gemisch aus Tetrachlormethan und Dichlormethan für drei Stunden bei 60 °C erhitzt, anschließend wurde das Lösemittel größtenteils entfernt und mit Pentan über Silica filtriert, um restliches Amid und das bei der Reaktion entstandene Phosphanoxid abzutrennen. Da die Imidoylchloride hydrolyseempfindlich sind, wurde die Aufarbeitung in der Glovebox durchgeführt und die isolierten Intermediate dort unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Das Imidoylchlorid **52a** konnte aufgrund dessen Flüchtigkeit nicht isoliert werden. Daher wurden die flüchtigen Bestandteile nach der Reaktion durch Umkondensieren abgetrennt und das Imidoylchlorid als Lösung in Dichlormethan erhalten.

Als Nächstes wurde die Hydrierung der isolierten Imidoylchloride untersucht. Da die CF₃-substituierten Derivate aufgrund der viel geringeren Basizität deutlich weniger reaktiv als die zuvor besprochenen Imidoylchloride sind, musste das Katalysatorsystem für deren Hydrierung angepasst werden. Wie vermutet, konnte keine Hydrierung beobachtet werden, als das CF₃-substituierte Imidoylchlorid **52c** mit B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) und Wasserstoff umgesetzt wurde (Tabelle 4, Eintrag 1). Da die Basizität von **52c** nicht ausreicht, um mit dem Boran **1c** Wasserstoff zu spalten, wurde die stärkere Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ (**1a**) getestet. Allerdings ist dieses Boran ebenfalls kein effizienter Katalysator für die Hydrierung des Trifluoroacetimidoylchlorids **52c** (Tabelle 4, Eintrag 2). Durch ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass das CF₃-substituierte Imidoylchlorid **52c** selbst mit der starken Lewis-Säure **1a** kein Addukt ausbildet, was den sehr schwach basischen Charakter von **52c** bestätigt.

Tabelle 4: Screening von FLP-Systemen für die Hydrierung des Trifluoracetimidoylchlorids **52c**.

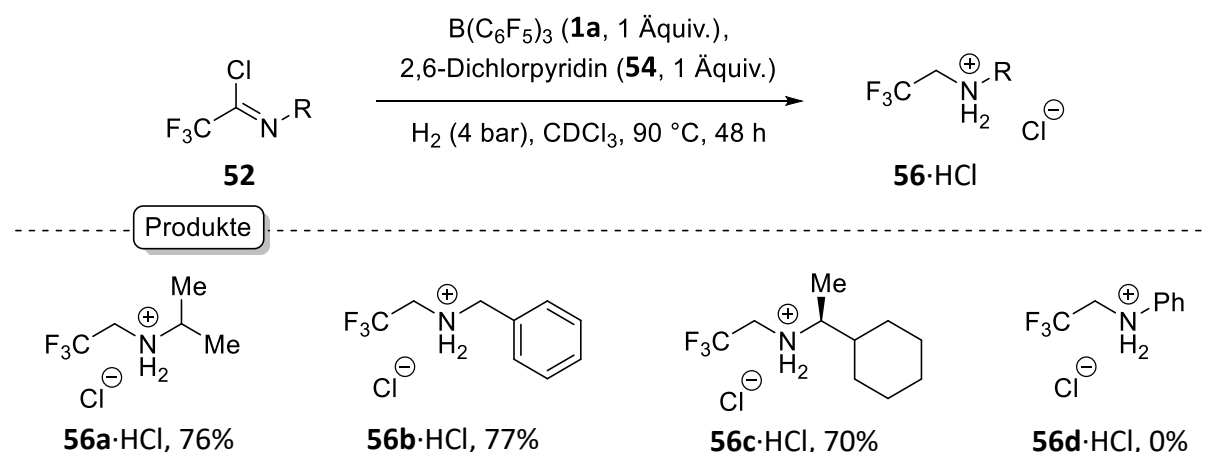
 52c $\xrightarrow[\text{CDCl}_3, \text{Temperatur, Zeit}]{\text{BAr}_3, \text{Lewis-Base, H}_2}$  56c·HCl						
BAr₃  1a Lewis-Base  53  24a  54  55						
Eintrag	BAr ₃ (mol%)	Lewis-Base (mol%)	H ₂ [bar]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute ^a [%]
1	1c (10)	-	4	70	20	0
2	1a (20)	-	4	90	19	<5
3	1c (10)	53 (10)	4 (80)	70	17 (24)	0
4	1c (10)	24a (10)	4	70	20	0
5	1c (20)	54 (20)	4	90	20	0
6	1c (20)	55 (20)	4	90	20	0
7	1a (20)	54 (20)	4 (80)	70	45	15 (25)
8	1a (20)	54 (20)	4 (80)	90	45	20 (25)
9	1a (100)	54 (100)	4	70	22 (42)	60 (70)
10	1a (100)	54 (100)	4	90	20 (40)	65 (80)

^a Ausbeute mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Daher wurden 2,6-Lutidin (**53**), 2,6-Dichlorpyridin (**54**), 2-Chlor-6-methylpyridin (**55**) sowie 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIM Cl, **24a**) als Hilfsbasen mit unterschiedlicher Basenstärke in Kombination mit dem Boran **1c** getestet. Im Fall des Imidazoliums Salzes **24a**

wirkt das Chlorid als Lewis-Base und ist in der Lage, mit dem Boran **1c** molekularen Wasserstoff zu spalten. Mit keinem dieser FLP-Systeme konnte eine Hydrierung des Imidoylechlorids **52c** beobachtet werden (Tabelle 4, Einträge 3 - 6). Dadurch wird deutlich, dass nicht die Wasserstoffspaltung, sondern die Übertragung des Hydrids auf das CF₃-substituierte Imidoylechlorid ein Problem darzustellen scheint.

Damit das Imidoylechlorid elektrophil genug für den Hydridangriff ist, muss eine initiale Protonierung des Imidoylechlorids erfolgen. Daher muss eine schwache Hilfsbase eingesetzt werden und infolgedessen eine starke Lewis-Säure, damit eine effektive Wasserstoffspaltung ermöglicht wird. Dementsprechend wurde die Hydrierung mit B(C₆F₅)₃ (**1a**) in Anwesenheit der schwachen Lewis-Base **54** getestet, wobei die Ausbeute des Ammoniumchlorids **56c**·HCl auf etwa 20% verbessert werden konnte. Weder eine Temperaturerhöhung noch eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes hatten einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz dieser Hydrierung (Tabelle 4, Einträge 7 & 8). Da das Boran **1a** aufgrund der hohen Lewis-Acidität ein Addukt mit entstehendem Chlorid ausbildet, musste das FLP äquimolar eingesetzt werden, um höhere Ausbeuten zu erzielen (Tabelle 4, Einträge 9 & 10). Die höchste Ausbeute mit 80% konnte bei einer Temperatur von 90 °C bei einer Reaktionszeit von 40 Stunden erzielt werden. Folglich konnten die Trifluoracetimidoylchloride **52** unter diesen Bedingungen zu den trifluorethylsubstituierten Aminen **56** hydriert werden (Schema 30).



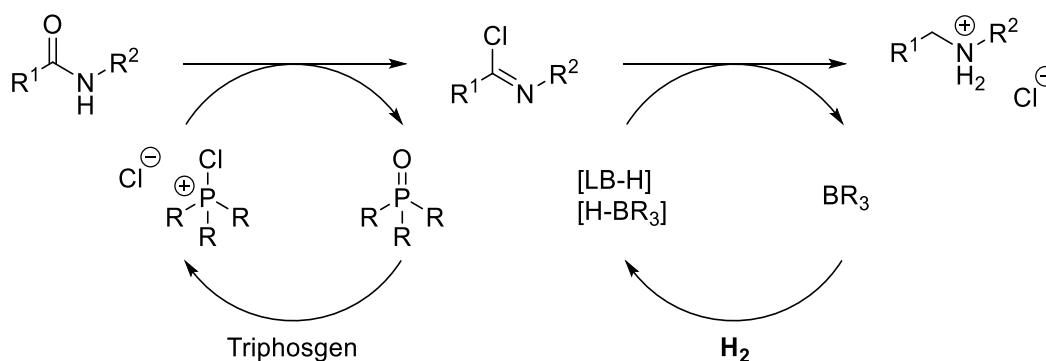
Schema 30: Hydrierung von Trifluoracetimidoylchloriden **52** zu trifluorethylsubstituierten Aminen **56**.

Es stellte sich heraus, dass das *N*-phenylsubstituierte Imidoylechlorid **52d** nicht umgesetzt wurde und das Amin **56d** nicht erhalten werden konnte. Die trifluorethylsubstituierten Amine **56a** - **56c** konnten allerdings in guten Ausbeuten zwischen 70% und 77% als Hydrochloridsalze isoliert werden. Somit wurde eine Möglichkeit entwickelt, reaktionsträge *N*-substituierte

Trifluoracetimidoylchloride metallfrei zu den entsprechenden trifluorethylsubstituierten Aminen zu hydrieren.

3.1.5. Fazit

Es konnte eine metallfreie Hydrierung von sekundären Amiden ermöglicht werden, indem zwei katalytische Reaktionen kombiniert wurden. Die Amide wurden mittels Triphosgen unter Verwendung eines Phosphor(V)-Katalysators *in situ* in reaktivere Imidoylchloride überführt und anschließend in hohen Ausbeuten hydriert. Dabei wurde die heterolytische Wasserstoffspaltung durch ein frustriertes Lewis-Paar, bestehend aus einem Boran als Lewis-Säure und dem Imidoylchlorid bzw. entstehendem Chlorid als Lewis-Base, ermöglicht. Die Aktivierung wurde so entwickelt, dass sie kompatibel mit der folgenden Hydrierung ist und diese nicht beeinflusst, sodass die Reduktion von sekundären Amiden als Eintopfreaktion durchgeführt werden konnte.



Schema 31: Phosphanoxid-katalysierte Aktivierung und FLP-katalysierte Hydrierung von sekundären Amiden.

Alle eingesetzten Amide konnten in die entsprechenden Ammoniumchloride überführt werden und nach basischer Aufarbeitung als Amine in hohen Ausbeuten isoliert werden. Es konnten verschieden substituierte Benzamide hydriert werden und es wurde eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen festgestellt. Die metallfreie Hydrierung konnte sogar erfolgreich auf sekundäre Di- und Triamide sowie die strukturell interessanten Trifluoracetamide erweitert werden. Bei beiden Substratklassen wurden die Reaktionsbedingungen so angepasst, dass die entsprechenden Amine in hohen Ausbeuten erhalten wurden.

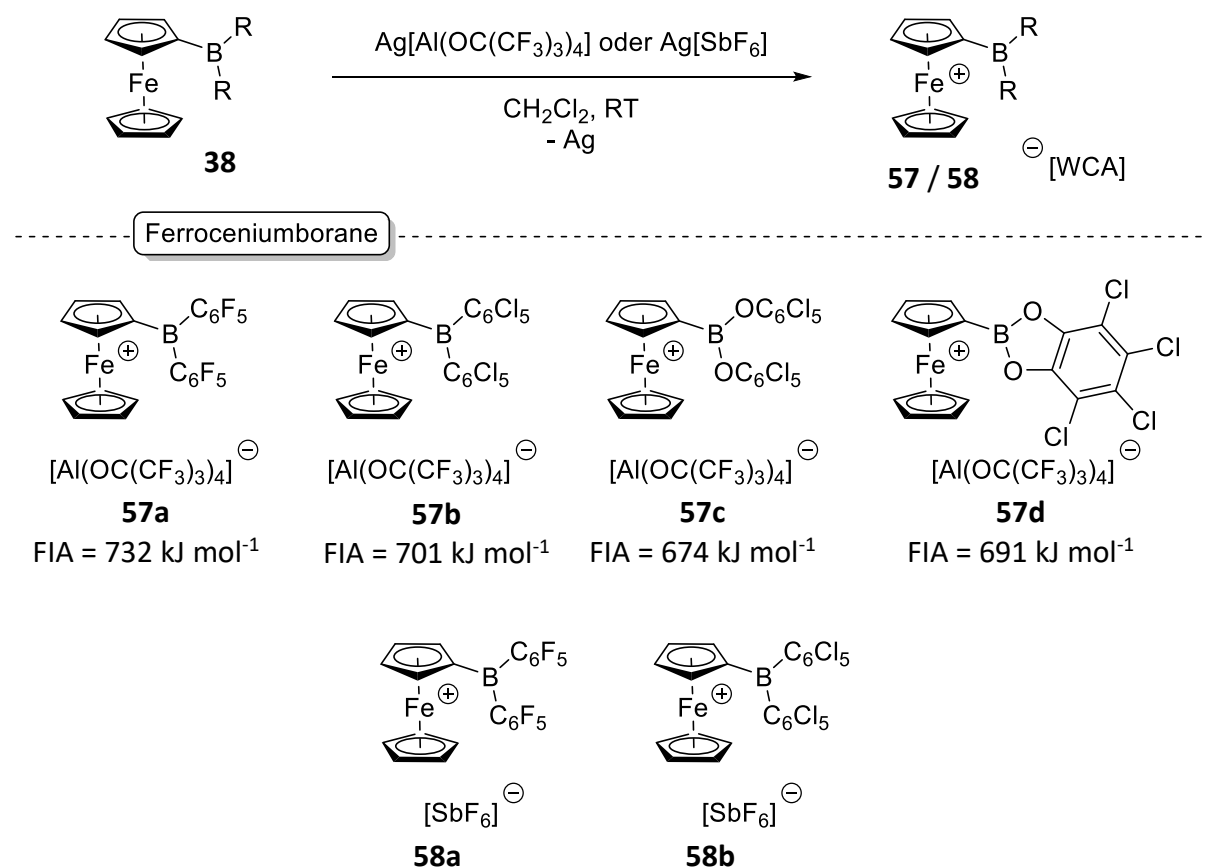
3.2. Ferrocenium-substituierte Borane als Katalysatoren

3.2.1. Vorarbeiten

Eine bekannte und häufig verwendete, starke Lewis-Säure ist $B(C_6F_5)_3$ (**1a**).^[112] Die vollständig fluorierten Arylreste üben einen stark elektronenziehenden Effekt auf das Boratom aus, was die hohe Acidität von $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) erklärt. Der hohe sterische Anspruch der Pentafluorphenylsubstituenten macht dieses Boran besonders für FLP-katalysierte Reaktionen interessant. Dabei ist eine hohe Acidität nicht für alle Umsetzungen optimal, weshalb eine Vielzahl an sterisch anspruchsvollen Boranen mit verringerter Lewis-Acidität synthetisiert und in FLP-Systemen eingesetzt wurden. Wie im vorherigem Kapitel 3.1 beschrieben, kann beispielsweise durch $B(2,3,6-F_3-C_6H_2)_3$ (**1c**) eine Amidhydrierung mit hoher Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ermöglicht werden. Allerdings gibt es umgekehrt auch Anwendungsbereiche, bei denen eine noch höhere Acidität als die des Borans **1a** erstrebenswert ist, um beispielsweise die Aktivierung von starken Bindungen zu ermöglichen.^[76,49] Es sind bisher aber nur wenige Borane bekannt, welche stärkere Lewis-Säuren als $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) oder sogar Antimonpentafluorid (SbF_5) sind (vgl. Abschnitt 1.4.2).

Durch eine redox-aktive Ferrocenyleinheit sollte die einfache Herstellung einer potenziellen Lewis-Supersäure basierend auf Bor ermöglicht werden, da durch Oxidation eines Ferrocenylborans zum Ferroceniumboran die Lewis-Acidität stark erhöht werden sollte. In Kooperation mit ARNE STEPEN aus der Arbeitsgruppe PARADIES und BERNHARD BIRENHEIDE aus der Arbeitsgruppe BREHER wurde die Synthese neuer Bor-zentrierter Lewis-Supersäuren sowie deren Einsatz in katalytischen C-F- und S-F-Bindungsaktivierungen entwickelt.^[113]

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse von STEPEN und BIRENHEIDE kurz vorgestellt,^[113,114] auf welchen diese Arbeit basiert. Indem Silbersalze mit schwach koordinierenden Anionen (WCAs, *weakly coordinating anions*) eingesetzt wurden, konnten durch Oxidation von verschiedenen Ferrocenylboranen die entsprechenden kationischen, Ferrocenium-basierten Verbindungen **57** bzw. **58** isoliert werden (Schema 32).



Schema 32: Oxidation von Ferrocenylboranen zu Ferroceniumboranen, Einstufung der Lewis-Acidität der hergestellten Verbindungen unter anderem über Berechnung der Fluoridionenaffinität (FIA).^[113]

Die neuen Borane wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es konnte kein eindeutiger Trend für den Dip-Winkel festgestellt werden, welcher die Abwinkelung des Boratoms aus der Cyclopentadienyl-Ebene (Cp) in Richtung des Eisenatoms beschreibt. Diese Neigung ist nicht nur von der Eisen-Bor-Interaktion abhängig, sondern auch von weiteren Faktoren.^[115] Allerdings wurde bei allen Boranen festgestellt, dass sich durch Oxidation die Bindungslänge zwischen Bor-Atom und Cp-Einheit vergrößert. Das oxidierte Eisen(III)-Atom zieht somit mehr Elektronendichte aus dem Cp-Ring und führt zu einer schwächeren π -Interaktion. Quantenchemische Berechnungen der Hydridionenaffinität (HIA) und der Fluoridionenaffinität (FIA) in Gasphase und in Lösung zeigten, dass die neutralen Ferrocenylborane zwar eine geringere Lewis-Acidität als B(C₆F₅)₃ (**1a**) aufweisen, diese aber durch Oxidation stark erhöht wird. Die berechneten Fluoridionenaffinitäten der kationischen Ferroceniumborane **57a** und **57b** betragen 732 kJ mol⁻¹ bzw. 701 kJ mol⁻¹ in Gasphase und die Verbindungen können demnach als Lewis-Supersäuren klassifiziert werden (FIA von SbF₅ 492 kJ mol⁻¹). Die berechneten Lewis-Aciditäten in Lösung sind zwar geringer als die von SbF₅, allerdings höher als die von B(C₆F₅)₃ (**1a**).

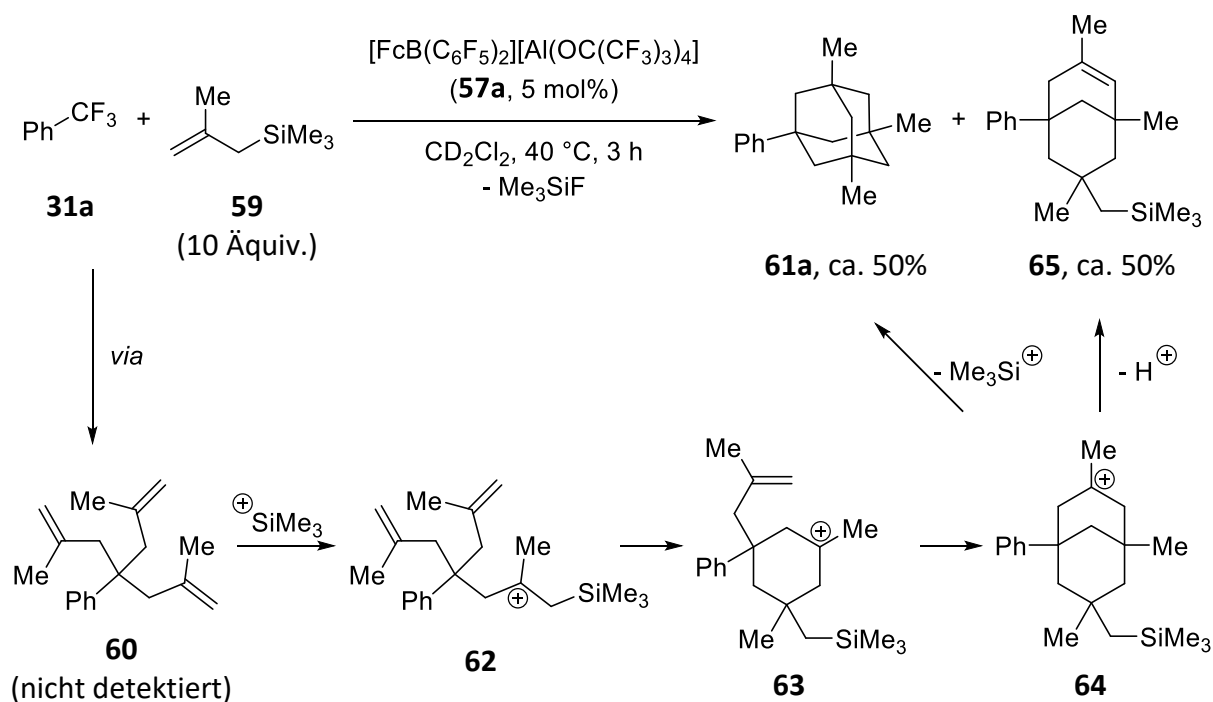
Die hohe Lewis-Acidität der Ferroceniumborane konnte auch experimentell durch STEPEN mittels Defluorierungsreaktionen nachgewiesen werden.^[114] Im Folgenden werden die neuartigen Aktivierungen von starken C-F- sowie S-F-Bindungen mittels Bor-basierten Lewis-Supersäuren vorgestellt.

3.2.2. Anwendung der Ferroceniumborane in Bindungsaktivierungen

3.2.2.1. Katalytische Alkylierung einer CF₃-Gruppe

Von ARNE STEPEN wurde vor Beginn dieser Arbeit bereits die Aktivierung von C-F-Bindungen untersucht und eine Methode zur Benzylierung von verschiedenen Aromaten mit Benzylfluorid entwickelt.^[114] Während bei dieser Reaktion sowohl für alle vier Ferroceniumborane **57a** - **57d** als auch für B(C₆F₅)₃ (**1a**) eine Reaktivität beobachtet wurde, konnten bei der Aktivierung von CF₃-Gruppen die Unterschiede der Lewis-Aciditäten festgestellt werden. So konnte nur in Anwesenheit des Borans **57a** mit der höchsten Lewis-Acidität Trifluortoluol (**31a**) mit Triethylsilan quantitativ zu Toluol reduziert werden.

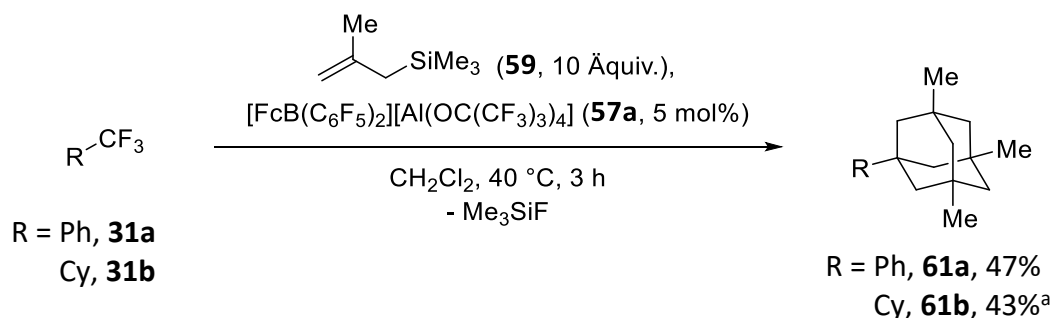
Es wurde außerdem eine Ferroceniumboran-katalysierte Umsetzung von Trifluortoluol (**31a**) mit zehn Äquivalenten Methallyltrimethylsilan (**59**) untersucht, um alle C-F-Bindungen in C-C-Bindungen zu überführen. Über ¹⁹F-NMR-Spektroskopie konnte der vollständige Umsatz des Startmaterials innerhalb von drei Stunden bei 40 °C ermittelt werden. Erstaunlicherweise wurden im ¹H-NMR-Spektrum Resonanzen beobachtet, die nicht die Bildung des erwarteten dreifach methallylierten Produktes **60** belegten, sondern die dem Adamantylderivat **61a** zugeordnet werden konnten (Schema 33).



Schema 33: Umsetzung von Trifluortoluol (**31a**) mit Silan **59** in Anwesenheit des Borans **57a** und postulierter Mechanismus der Cyclisierung.

Bei versuchter Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde festgestellt, dass die Ausbeute von ca. 50% nicht verbessert werden konnte und die Limitierung wohl auf den Mechanismus zurückzuführen ist. Bei der Umsetzung wird zunächst vermutlich die dreifach allylierte Spezies **60** erhalten, welche durch Lewis-Säure-katalysierte Trimerisierung in das Adamantan **61a** überführt wird. Hierbei wird die carbokationische Zwischenstufe **62** durch Cyclisierung in die Zwischenstufe **63** und durch einen weiteren Ringschluss in **64** überführt. Die finale Cyclisierung zum Adamantan kann jedoch nur für eines der beiden Diastereomere des Cyclisierungsproduktes **64** erfolgen, sodass im gleichen Verhältnis das Nebenprodukt **65** gebildet wird.

Das Adamantan **61a** konnte in 47% Ausbeute isoliert werden und wurde durch 2D-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Ebenfalls wurde die Entstehung des Nebenproduktes **65** durch NMR-Spektroskopie sowie GC-MS-Analyse bestätigt.



Schema 34: Katalytische Alkylierung von CF_3 -Gruppen, ^a Ausbeute über ^1H -NMR-Spektroskopie mit HMB als internem Standard bestimmt.

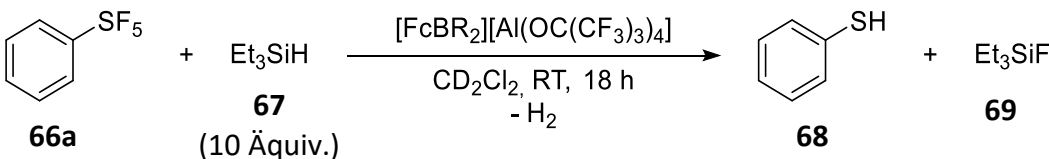
Des Weiteren konnte das Adamantylderivat **61b** aus Trifluormethylcyclohexan (**31b**) hergestellt werden, allerdings konnte es nicht in ausreichender Reinheit isoliert werden und die Ausbeute wurde über ^1H -NMR-Spektroskopie mit Hexamethylbenzol (HMB) als internem Standard bestimmt (Schema 34).

3.2.2.2. Umsetzung von Pentafluorsulfanylderivaten zu Thiolen

Die Pentafluorsulfanyl (SF_5)-Gruppe ist eine interessante funktionelle Gruppe mit außerordentlich hoher Stabilität gegenüber starken Brønsted-Säuren und -Basen sowie starken Reduktionsmitteln.^[73] Es wurde untersucht, ob die Anwendung von Ferroceniumboranen zur Aktivierung von CF_3 -Gruppen aufgrund deren hoher Lewis-Acidität auf die noch stabileren SF_5 -Gruppen erweitert werden kann.

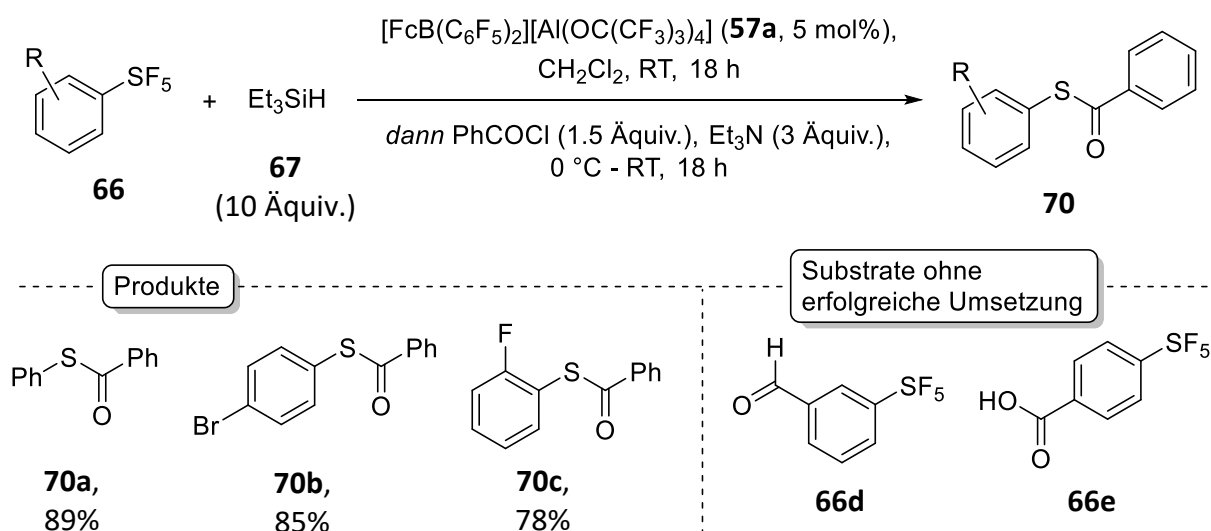
Es wurde die Umsetzung von Pentafluorsulfanylbenzol (Ph-SF_5 , **66a**) mit Triethylsilan (**67**) in Anwesenheit der vier Borane **57a** - **57d** NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 5). Die stärkste Lewis-Säure **57a** erwies sich als effizientester Katalysator und liefert das Thiol **68** in quantitativer Ausbeute unter milden Reaktionsbedingungen (Tabelle 5, Eintrag 1). Die Entstehung des Thiols wurde durch GC-MS-Analyse bestätigt. Während das Ferroceniumboran **57b** mit Pentachlorphenylsubstituenten ebenfalls die Aktivierung der SF_5 -Gruppe effizient katalysiert (Tabelle 5, Eintrag 2), führt der Einsatz der Ferrocenium-substituierten Boronsäureester **57c** und **57d** zu keiner Produktbildung (Tabelle 5, Einträge 3 & 4). Es wird angenommen, dass die geringere Lewis-Acidität für diesen drastischen Unterschied in der Reaktivität verantwortlich ist. Bei der Verringerung der Katalysatorbeladung der Lewis-Säure **57a** von 5 mol% auf 2 mol% konnte kein vollständiger Umsatz mehr beobachtet werden (Tabelle 5, Eintrag 5).

Tabelle 5: Verschiedene Ferroceniumborane als Katalysator zur Umsetzung von Ph-SF₅ (**66a**) zum Thiophenol (**68**) unter Bildung von Fluorsilan **69**.

			
Eintrag	Ferroceniumboran	Katalysatorbeladung [mol%]	Ausbeute ^a [%]
1	[FcB(C ₆ F ₅) ₂][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57a)	5	99
2	[FcB(C ₆ Cl ₅) ₂][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57b)	5	92
3	[FcB(OC ₆ Cl ₅) ₂][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57c)	5	0
4	[FcB(O ₂ C ₆ Cl ₄)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57d)	5	0
5	[FcB(C ₆ F ₅) ₂][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57a)	2	65

^a Ausbeute über ¹H-NMR-Spektroskopie mit HMB als internem Standard bestimmt.

Es wurden weitere, kommerziell erhältliche Substrate mit SF₅-Gruppe in der Aktivierung eingesetzt (Schema 35). Da Thiole an Luft leicht zu den entsprechenden Disulfiden oxidieren, wurden zur Isolierung der Produkte die freien Thiolfunktionen benzoylgeschützt und säulenchromatographisch aufgereinigt.

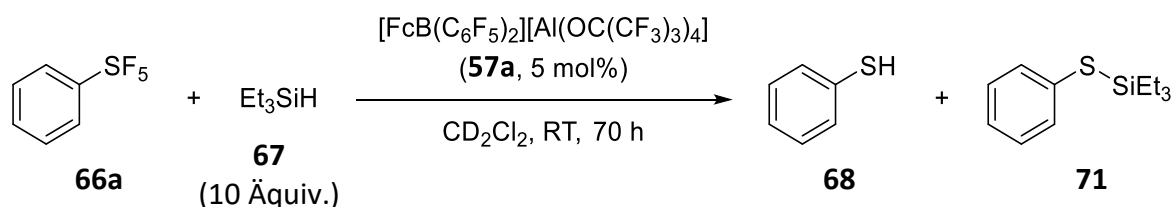
Schema 35: Aktivierung von SF₅-Gruppen, Isolierung der Produkte als benzoylgeschützte Thiole **70**.

Neben Pentafluorsulfanylbenzol (**66a**) konnten auch Brom- **66b** oder Fluorderivate **66c** aktiviert werden und die benzoylgeschützten Thiole **70a** - **70c** in guten bis sehr guten

Ausbeuten isoliert werden. Es wurden außerdem Aldehyd und Carbonsäure als funktionelle Gruppen getestet (**66d**, **66e**), welche aber nicht toleriert werden. Bei diesen Verbindungen wird die Carbonylgruppe reduziert und die SF₅-Gruppe nur in geringem Maße aktiviert. Durch GC-MS-Analyse konnte jeweils ein Gemisch verschiedener reduzierter Spezies beobachtet werden, weshalb sich diese Substratklassen nicht für die angestrebte Selektivität eignen.

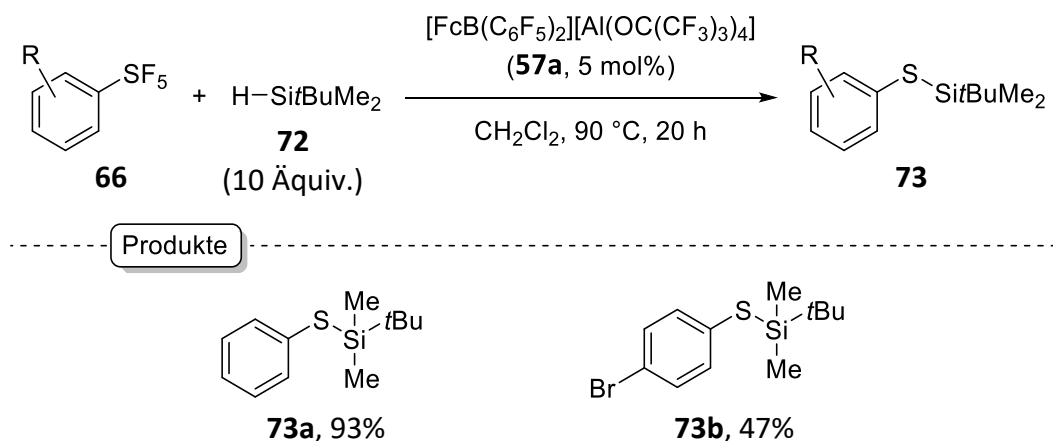
3.2.2.3. Umsetzung von Pentafluorsulfanylderivaten zu Silan-geschützten Thiolen

Es wurde beobachtet, dass bei der Ferroceniumboran-katalysierten Umsetzung von Pentafluorsulfanylverbindungen mit einem Überschuss an Triethylsilan (**67**) das Thiosilan **71** bei langer Reaktionszeit über mehrere Nächte als Nebenprodukt gebildet wird (Schema 36).



Schema 36: Thiosilan **71** als Nebenprodukt bei der Aktivierung von SF₅-Verbindungen.

Eine direkte Umsetzung von SF₅-Verbindungen zu Silan-geschützten Thiolen wäre zwar erstrebenswert, allerdings war eine Isolierung des Thiosilans **71** nicht möglich. Daher wurde die SF₅-Aktivierung zur Synthese stabilerer Thiosilane untersucht. Bei Verwendung von *tert*-Butyldimethylsilan (**72**) wurde NMR-spektroskopisch festgestellt, dass der Umsatz des Pentafluorsulfanylbenzols (**66a**) zum Thiosilan **73a** bei Raumtemperatur oder 50 °C nur gering war, allerdings durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden konnte. So wurde nach 20 Stunden ein Umsatz von 60% bei 70 °C bzw. ein quantitativer Umsatz bei 90 °C beobachtet. Die isolierten Ausbeuten der Silan-geschützten Thiole **73a** und **73b** betrugen 93% und 47% (Schema 37) und wurden durch Aufreinigung über *Reversed-Phase* Chromatographie erhalten. Hierdurch wurde die Abtrennung verschiedener Silan- bzw. Siloxanspezies ermöglicht und die Zersetzung des säurelabilen Produktes vermieden.

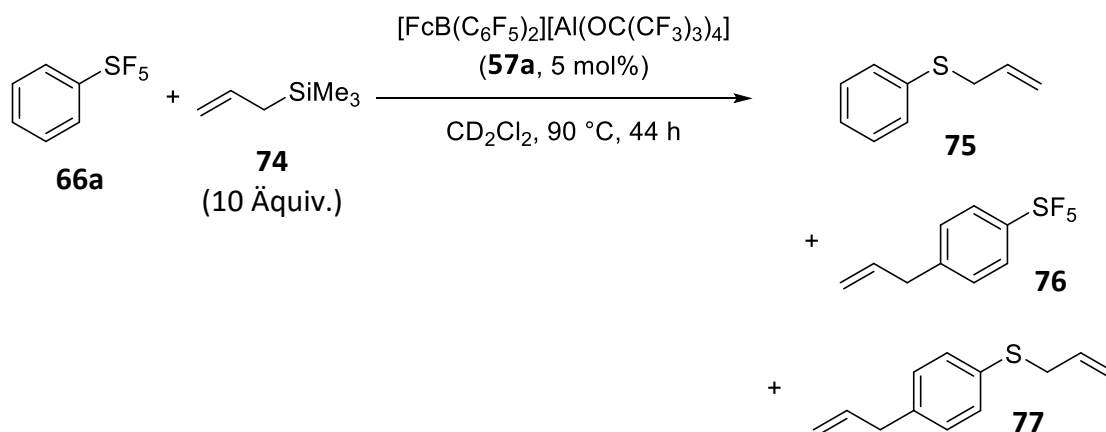


Schema 37: Aktivierung von SF₅-Gruppen, Isolierung der Produkte als TBDMS-geschützte Thiole **73**.

Der Versuch, durch Verwendung von *tert*-Butyldiphenylsilan TBDPS-geschützte Thiole zu erhalten, blieb auch bei hoher Reaktionstemperatur (bis zu 130 °C in 1,1,2,2-Tetrachlorethan) ohne Erfolg.

3.2.2.4. Umsetzung von Pentafluorsulfanylverbindung mit Allylsilan

Es wurde die Alkylierung von SF₅-Verbindungen mittels Ferroceniumboran-Katalyse untersucht (vgl. Kapitel 3.2.2.1). Bei der Umsetzung des Substrats **66a** mit Allylsilan **74** wurde neben einem großen Anteil aus nicht umgesetztem Startmaterial ein Gemisch aus den verschiedenen, allylierten Produkten **75**, **76** und **77** erhalten (Schema 38).



Schema 38: Umsetzung von Ph-SF₅ (**66a**) mit Allylsilan **74** in Anwesenheit des Borans **57a**, Identifizierung des Produktgemisches mittels GC-MS-Analyse.

Da auch durch höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten der Umsatz nicht erhöht werden konnte, wurde eine Umsetzung mit Allylsilanen nicht weiter untersucht.

3.2.2.5. Umsetzung von Pentafluorsulfanylverbindung zu Diarylthioethern

Analog zur literaturbekannten katalytischen C-F-Bindungsarylierung (vgl. Abschnitt 1.5.1) wurde eine Möglichkeit zur S-F-Bindungsarylierung gesucht, welche bislang nicht beschrieben wurde. Dazu sollte die Aktivierung von SF₅-Verbindungen in Anwesenheit von aromatischen Verbindungen durchgeführt werden, um Diarylthioether zu erhalten. Während erste Experimente mit Benzol nicht erfolgreich waren, konnte bei der Umsetzung von Ph-SF₅ (**66a**) in deuteriertem Toluol als Lösemittel der Thioether **78a-d₇** als Hauptprodukt erhalten werden. Die verwendete Menge an Triethylsilan (**67**) war hierbei ausschlaggebend für die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus Thioether und Thiol bzw. Thiosilan (Tabelle 6).

Tabelle 6: Ferroceniumboran-katalysierte Aktivierung von Ph-SF₅ (**66a**) in Toluol-d₈, Steuerung des Verhältnisses von Thioether zu Thiol bzw. Thiosilan durch eingesetzte Menge an Triethylsilan (**67**).

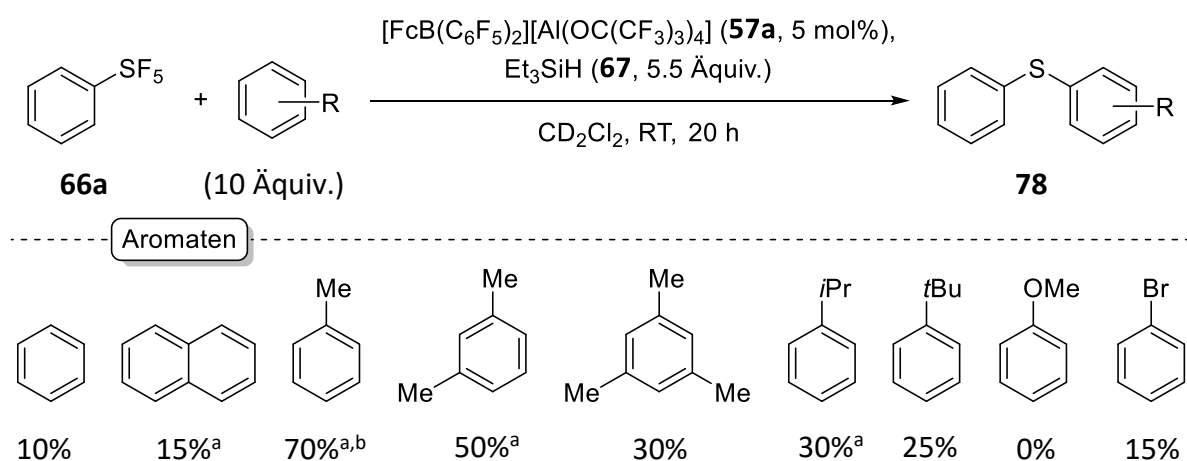
Eintrag	Et ₃ SiH [Äquiv.]	Ausbeute ^a [%]			
		78a-d₇	68	71	66a
1	10	55	15	30	0
2	5.5	70	15	15	0
4	4	65	5	20	10
3	3	60	15	0	25

^a Bestimmung der Ausbeute durch ¹H-NMR-Spektroskopie aufgrund von Überlagerungen nicht möglich, daher über GC-MS-Analyse abgeschätzt.

Die höchste Ausbeute an Thioether **78a-d₇** wurde bei Einsatz von 5.5 Äquivalenten Triethylsilan (**67**) beobachtet (Tabelle 6, Eintrag 2). Bei einer größeren Silanmenge entstand viel Thiol **68** bzw. Thiosilan **71**, während bei einer geringeren Menge die SF₅-Gruppe nicht mehr vollständig umgesetzt wurde. Durch Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur (40 °C bzw. -20 °C) konnte die Ausbeute an Diarylthioether nicht weiter gesteigert werden. Der

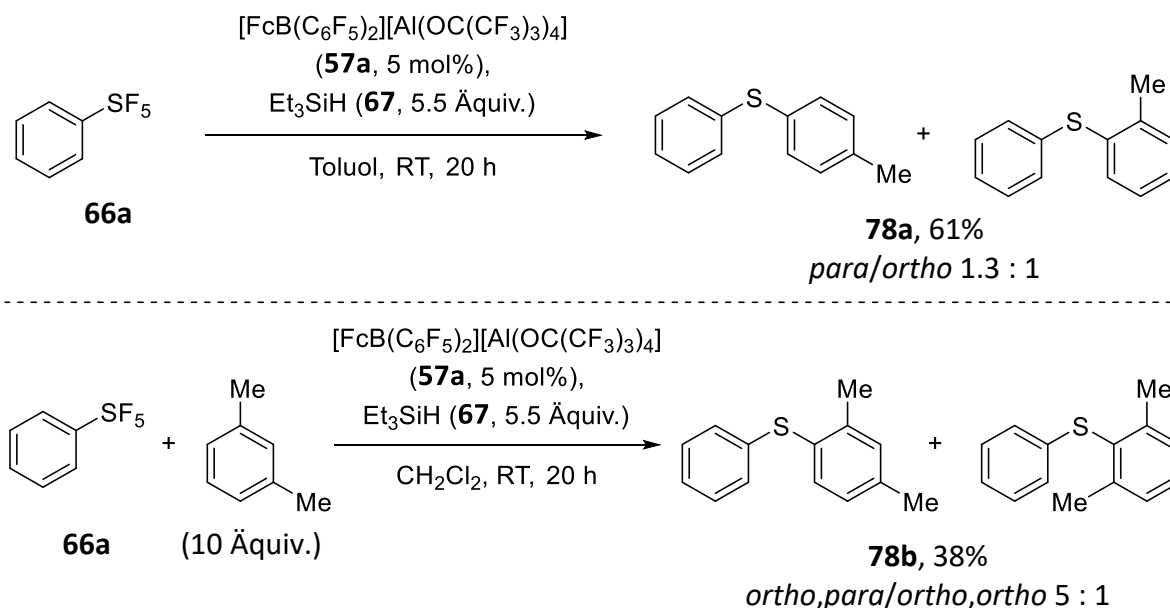
Mechanismus der SF₅-Aktivierung wurde zwar bislang noch nicht untersucht, allerdings kann durch die Entstehung dieser Produkte von *in situ* erzeugten, kationischen Organoschwefelverbindungen ausgegangen werden.

Neben Benzol und Toluol wurden noch weitere Aromaten in dieser Reaktion getestet (Schema 39).



Schema 39: Ferroceniumboran-katalysierte Umsetzung von Ph-SF₅ (**66a**) mit verschiedenen Aromaten, Ausbeute der entsprechenden Diarylthioether über GC-MS-Analyse abgeschätzt, ^a Gemisch aus Regioisomeren, ^b Reaktion in Toluol durchgeführt.

Da durch Einsatz von Toluol statt Benzol ein höherer Umsatz zum Thioether **78** beobachtet wurde, wurden weitere elektronenreiche Aromaten getestet. Allerdings hat die Sterik anscheinend einen großen Einfluss. Mit Toluol wurde der entsprechende Diarylthioether mit einer Ausbeute von 70% erhalten, mit 1,3-Xylol wurde noch 50% und mit Mesitylen nur noch 30% Produkt gebildet. Da bei allen weiteren eingesetzten Aromaten die Ausbeuten gering waren (vgl. Schema 39) und auch der Einsatz von Olefinen anstelle von Aromaten nicht erfolgreich war, wurden lediglich zwei der getesteten Diarylthioether isoliert (Schema 40).



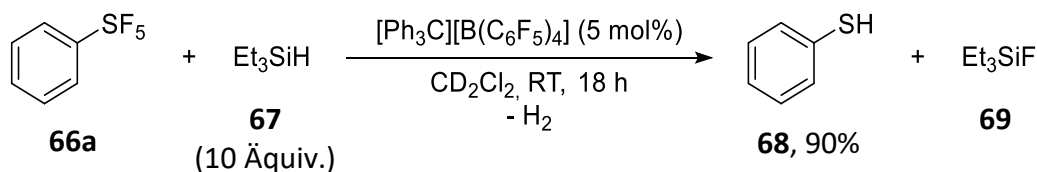
Schema 40: Aktivierung von SF₅-Gruppen und Isolierung von Diarylthioethern **78**, Bestimmung der Verhältnisse der Regioisomere durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

Die Thioether **78a** und **78b** wurden in 61% bzw. 38% isolierter Ausbeute als Regioisomerenmisch erhalten. Diese beiden Beispiele sind die ersten bekannten Umsetzungen von SF₅-Gruppen zu neuen C-S-Bindungen.

3.2.2.6. Silyliumkation-katalysierte Umsetzung von Pentafluorsulfanylverbindungen

Bei Umsetzungen mit Silan gibt es neben der Bindungsaktivierung durch den verwendeten Katalysator ebenfalls die Möglichkeit, dass die eingesetzte Lewis-Säure als Initiator wirkt und die Spaltung der Bindung durch ein Silyliumkation hervorgerufen wird.^[84] Es wurden C-F-Bindungsaktivierungen durch Silyliumsalze beschrieben,^[79,116] eine entsprechende S-F-Aktivierung konnte bisher aber noch nicht gezeigt werden.

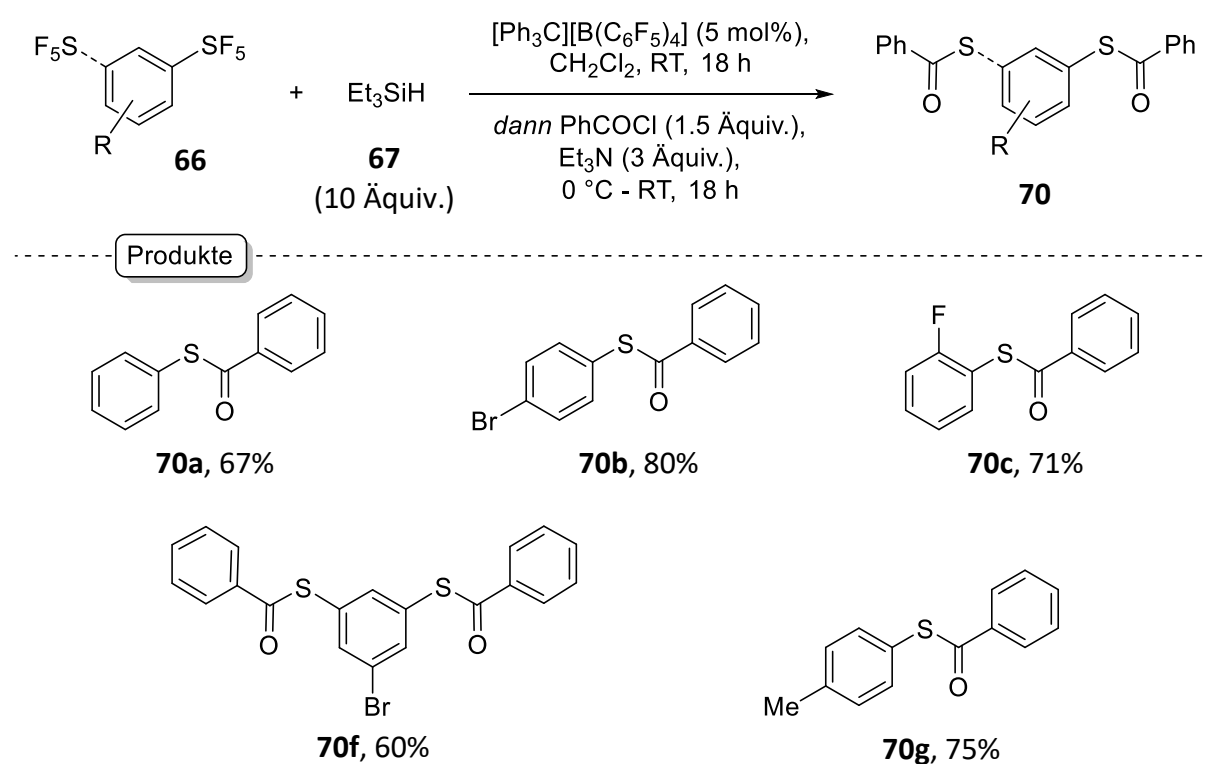
Es wurde ein Kontrollexperiment mit 5 mol% [Et₃Si][B(C₆F₅)₄] anstelle des Ferroceniumborans durchgeführt (Schema 41). Dieses Silyliumsalz wurde *in situ* aus Triethylsilan (**67**) und dem Trityliumsalz [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] hergestellt.^[79a,117]



Schema 41: Silylium-katalysierte Umsetzung von Ph-SF₅ (**66a**) mit Silan **67**, Ausbeute über ¹H-NMR-Spektroskopie mit HMB als internem Standard bestimmt.

Hierbei konnte eine vergleichbare Reaktivität bei der Umwandlung von Pentafluorsulfanylbenzol (**66a**) zu Thiophenol (**68**) festgestellt werden (vgl. Kapitel 3.2.2.2). Daher kann angenommen werden, dass das Ferroceniumboran **57a** vermutlich als Initiator agiert. Da Aktivierungen von SF₅-Gruppen mittels Silyliumsalzen bislang nicht beschrieben wurden, wurden die Umsetzungen aus den vorherigen Kapiteln unter Verwendung von *in situ* gebildetem [Et₃Si][B(C₆F₅)₄] wiederholt.

Durch Umsetzung der SF₅-Verbindungen zum Thiol konnten nach anschließender Derivatisierung die Benzoyl-geschützten Thiole in guten Ausbeuten (60% - 80%) isoliert werden (Schema 42).

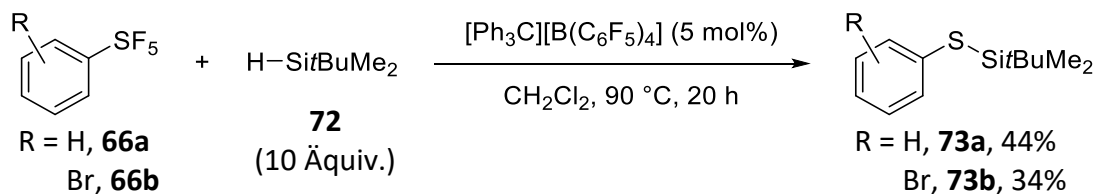


Schema 42: Silylium-katalysierte Aktivierung von Pentafluorsulfanylverbindungen und Isolierung als Benzoyl-geschützte Thiole **70**.

Neben den zuvor verwendeten SF₅-Verbindungen (vgl. Schema 35) wurden zwei weitere Substrate eingesetzt, sodass zusätzlich das difunktionalisierte Produkt **70f** sowie das Methyl-substituierte Produkt **70g** erhalten wurde. Die Limitierung des Substratspektrums ist bedingt durch die begrenzte Verfügbarkeit an kommerziell erhältlichen Substraten und der aufwendigen Synthese von Pentafluorsulfanylverbindungen^[87a] sowie begrenzter Toleranz von funktionellen Gruppen aufgrund der hohen Lewis-Acidität des Katalysators.

Des Weiteren wurde die Umsetzung mit *tert*-Butyldimethylsilan (**72**) (vgl. Abschnitt 3.2.2.3) erneut mit dem Silylium-Katalysator durchgeführt. Auch hierbei konnten die Silan-geschützten

Thiole isoliert werden, allerdings waren die Ausbeuten geringer als bei der Katalyse mit Ferroceniumboran (Schema 43).



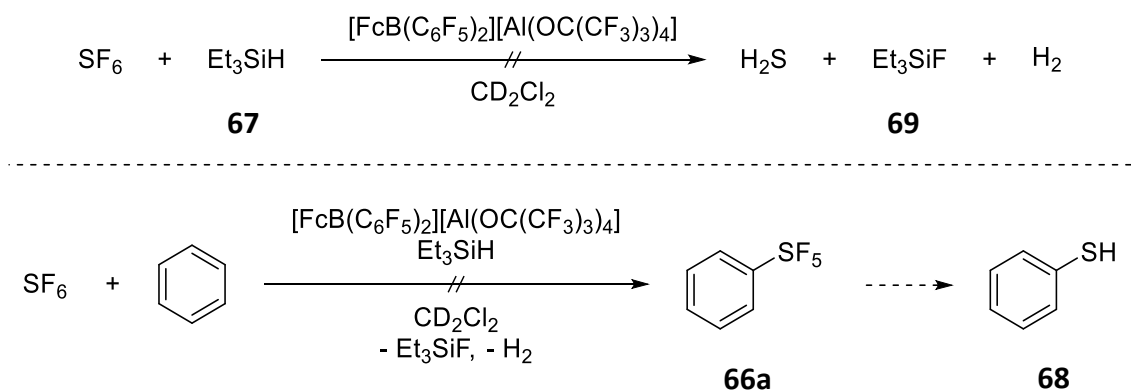
Schema 43: Silylium-katalysierte Umsetzung von Pentafluorsulfanylverbindungen zu Silan-geschützten Thiolen.

Erstaunlicherweise konnte die Umsetzung zum Diarylthioether (vgl. Abschnitt 3.2.2.5) mittels Silyliumsalz nicht in akzeptablen Ausbeuten realisiert werden. Sowohl bei Verwendung von Toluol als auch 1,3-Xylol wurden nur geringe Mengen der entsprechenden Thioether beobachtet und es wurde festgestellt, dass Thiophenol (**68**) als Hauptprodukt entsteht. Analog zum Einsatz von Ferroceniumboranen konnte auch mit Silyliumkation als Katalysator kein Umsatz zum TBDPS-geschützten Thiol oder allyliertem Produkt beobachtet werden.

3.2.2.7. Versuche zur Aktivierung von Treibhausgasen

Die hohe Reaktivität von Ferroceniumboranen, insbesondere die Aktivität des Borans **57a** bei der Aktivierung von CF_3 - und SF_5 -Gruppen, lässt vermuten, dass sich noch weitere sonst reaktionsträge Komponenten für eine interessante Reaktivität aktivieren lassen. Daher wurde die Aktivierung von Treibhausgasen mittels Ferroceniumboran untersucht. Fluorierte Gase wie Schwefelhexafluorid (SF_6), Trifluormethylschwefelpentafluorid ($\text{F}_3\text{C-SF}_5$) oder Trifluormethan (HCF_3) sind sehr unreaktiv und werden beispielsweise als Isoliergas, Schutzgas oder Kühlmittel eingesetzt. Allerdings sind diese 100- bis 24.000-fach klimaschädlicher als CO_2 und deren Anteil von 2% an den Gesamtemissionen klimaschädlicher Gase wird sich in den nächsten Jahrzehnten vervielfachen.^[90] Möglichkeiten zur Umwandlung solcher langlebigen Verbindungen in weniger inerte Verbindung sind daher von hohem Interesse, allerdings sehr selten beschrieben (vgl. Abschnitt 1.5.2).

Zunächst wurde SF_6 zu einer Lösung aus Ferroceniumboran **57a** und Triethylsilan (**67**) in Dichlormethan zugefügt mit dem Ziel, eine Lewis-Säure vermittelte Fluoridabstraktion zu realisieren (Schema 44).



Schema 44: Versuchte Aktivierung und Umsetzung von SF₆ in Anwesenheit des Ferroceniumborans **57a**.

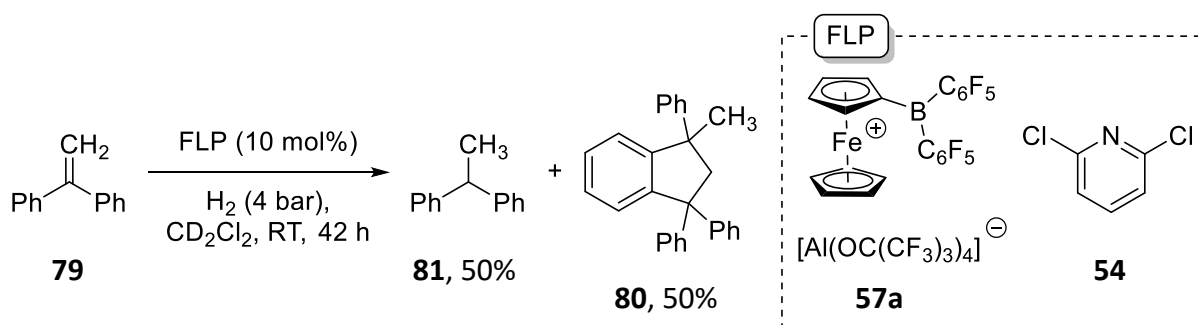
Obwohl die Aktivierung von SF₅-Gruppen durch die Lewis-Supersäure ermöglicht wurde, konnte diese Reaktivität nicht auf Schwefelhexafluorid übertragen werden. Trotz Variation von Temperatur und Reaktionszeit konnte die Bildung von Fluorsilan **69** bzw. der Umsatz von SF₆ im ¹⁹F-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden, sodass eine Reduktion zu H₂S nicht erfolgreich war. Da eine neue Synthesemethode von SF₅-Verbindungen sehr interessant wäre, wurden auch Experimente in Gegenwart von Aromaten wie Benzol durchgeführt. Allerdings konnte weder das C-S-Bindungsbildungsprodukt **66a** noch die eventuell folgende, weitere Reduktion zum Thiol **68** beobachtet werden. Auch eine Umsetzung mit Silyliumsalz anstelle von Ferroceniumboran war nicht erfolgreich. Neben SF₆ wurde außerdem die Aktivierung von F₃C-SF₅ sowie HCF₃ getestet, jedoch konnte auch hier keine Reaktivität festgestellt werden. Problematisch bei diesen Umsetzungen waren die Reinheitsgrade der verwendeten Gase. Trotz Trocknung über Molsieb kann nicht ausgeschlossen werden, dass vorhandenes Restwasser den Katalysator deaktiviert.

3.2.3. Sterisch modifizierte Ferroceniumborane zur Erweiterung der Anwendungsbereiche

3.2.3.1. Abschirmung des Eisens zur Erhöhung der Stabilität gegenüber Lewis-Basen

Die bisher gezeigten Ferroceniumborane ermöglichen aufgrund der sehr hohen Lewis-Acidität die Aktivierung von starken C-F- und S-F-Bindungen, allerdings ist ein Einsatz dieser Borane in FLP-katalysierten Hydrierungen bislang nicht möglich. Um eine solche starke Lewis-Säure zur Aktivierung von Wasserstoff einsetzen zu können, muss eine geeignete Lewis-Base gefunden werden. Mit den üblicherweise gewählten Aminen oder Phosphanen wurde eine unerwünschte Oxidation der Lewis-Base festgestellt.^[114] Durch den Einsatz der schwachen Lewis-Base 2,6-Dichlorpyridin (**54**) konnte zwar die Hydrierung des Alkens **79** beobachtet werden, allerdings wurde zusätzlich das Nebenprodukt **80** gebildet, welches aus einer

säurekatalysierten FRIEDEL-CRAFTS-Dimerisierung des Alkens **79** entsteht (Schema 45). Bei der Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch ein FLP liegt die Lewis-Base anschließend als korrespondierende Brønsted-Säure vor. In diesem Fall führen die hohe Acidität des protonierten 2,6-Dichlorpyridins sowie der langsame Hydridübertrag vom Boran auf das Substrat zur Dimerisierung des Substrats **79**. Somit wurde das Hydrierungsprodukt **81** nur in einer Ausbeute von ca. 50% erhalten.

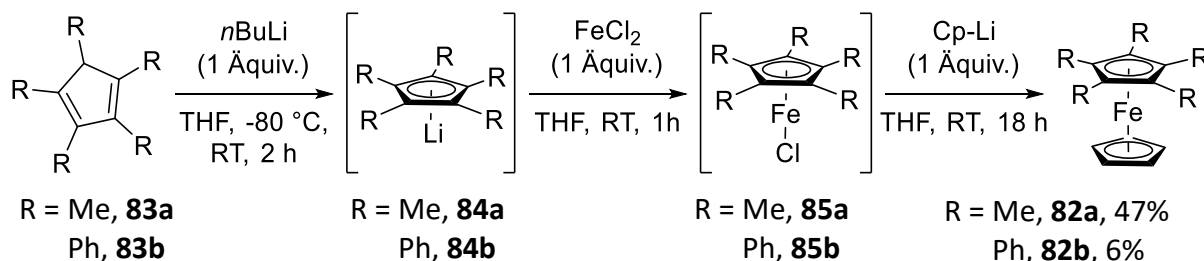


Schema 45: FLP-katalysierte Hydrierung und säurekatalysierte Dimerisierung von 1,1-Diphenylethylen (**79**), Ausbeute mittels 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Um Ferroceniumborane als wirkungsvolle Katalysatoren in Hydrierungsreaktionen einsetzen zu können, müssen diese so modifiziert werden, dass stärkere Lewis-Basen toleriert werden. Es wurde im Folgenden untersucht, ob durch sterische Abschirmung des Eisens die Oxidation von Lewis-Basen verhindert werden kann.

3.2.3.2. Synthese neuer Ferrocenylborane und Oxidation zu den Ferroceniumboranen

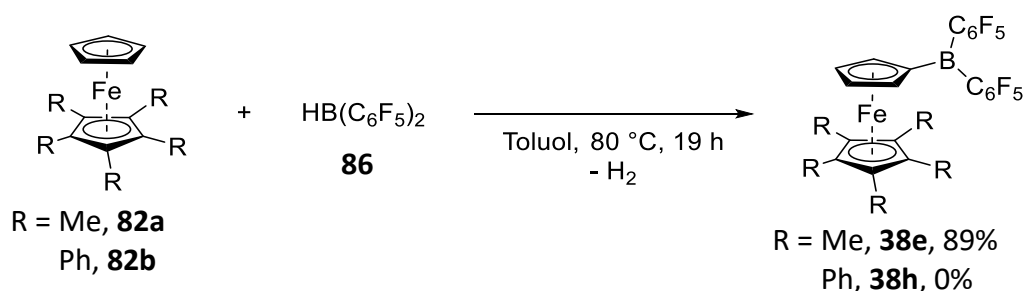
Es wurden neue Ferrocenylborane mit substituierten Ferrocenyleinheiten hergestellt. Zunächst wurde die Synthese zweier Borane ausgehend von Pentamethylferrocen (**82a**) und Pentaphenylferrocen (**82b**) versucht. Die Ferrocen-Vorläuferverbindungen wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[118] aus Pentamethylcyclopentadien (**83a**) bzw. Pentaphenylcyclopentadien (**83b**) hergestellt (Schema 46).



Schema 46: Synthese der Ferrocenderivate **82a** und **82b**.

Durch äquimolare Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Lithiumcyclopentadienylderivats **84** mit Eisen(II)-chlorid wurde der Eisen(II)-Komplex **85** mit nur einem Ringliganden *in situ* hergestellt und mit Cyclopentadienyllithium zum gewünschten Komplex **82** mit unterschiedlichen Cp-Ringen umgesetzt. Die Ausbeuten waren allerdings gering (47%, 6%), da neben dem gewünschten Produkt **82a** auch Ferrocen und Decamethylferrocen gebildet wurden. Bei der Synthese des Pentaphenylderivats **82b** lagen nach der Reaktion hauptsächlich nicht umgesetztes Pentaphenylcyclopentadien (**83b**) sowie Ferrocen vor. Allerdings konnte sauberes Produkt in ausreichender Menge isoliert werden, um die folgende Boransynthese zu testen (Schema 47).

Analog zur Synthese von $\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**38a**)^[97a] wurden die Ferrocenverbindungen mit PIERs-Boran (**86**) umgesetzt.



Schema 47: Synthese von Ferrocenylboranen durch Borylierung der Ferrocenderivate **82** mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**86**).

Während über diese Synthese erfolgreich das Pentamethylferrocenylboran **38e** in sehr guter Ausbeute von 89% hergestellt wurde, konnte das Boran **38h** mit Phenylsubstituenten nicht erhalten werden (Schema 47). Das Ferrocenylboran **38e** wurde bislang nicht in der Literatur beschrieben und daher vollständig durch NMR-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Bindungslänge zwischen Bor-Atom und Cp-Einheit beträgt 1.51 Å und ist vergleichbar mit der Bindungslänge beim literaturbekannten $\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**38a**). Im Gegensatz hierzu beträgt der Dip-Winkel beim Pentamethylferrocenylboran **38e** nur 5° und ist deutlich kleiner als bei Boran **38a** (Tabelle 7). Somit ist das Boratom weniger stark zum Eisenatom geneigt und auch der Abstand ist mit 3.12 Å größer. Es kann daher von einer geringeren Eisen-Bor-Interaktion ausgegangen werden und es wird eine höhere Lewis-Acidität des Borans **38e** im Vergleich zu **38a** erwartet.

Tabelle 7: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel des neuen Ferrocenylborans **38e** und Vergleich mit literaturbekannten Bindungslängen und -winkel von $\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**38a**).^[97a]

	38a ^[97a]	38e
d (B–Cp) [Å]	1.50	1.51
d (Fe···B) [Å]	2.92	3.12
α^* [°] ^a	16	5

^a Der Dip-Winkel α^* beschreibt die Abwinkelung des Boratoms aus der Cyclopentadienyl-Ebene in Richtung des Eisenatoms.

Diese Erwartung konnte durch die experimentelle Bestimmung der Lewis-Acidität nach GUTMANN-BECKETT^[14] bestätigt werden. Während die Lewis-Acidität von $\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**38a**) auf etwa 87% bezogen auf $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) bestimmt wurde,^[97b] beträgt die Lewis-Acidität des Cp*-Derivats **38e** etwa 100% und ist demnach so Lewis-sauer wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**). Die hohe Lewis-Acidität trotz des Ferrocenylsubstituenten zeigt deutlich, dass eine sterische Abschirmung des Eisenzentrums durch die Methylgruppen am Cyclopentadienring herbeigeführt wird. Es wurde außerdem ein Addukt des Borans **38e** mit einer Donorverbindung, in diesem Fall Triethylphosphanoxid, durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 4).

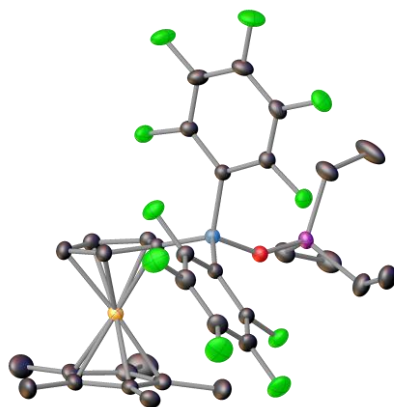
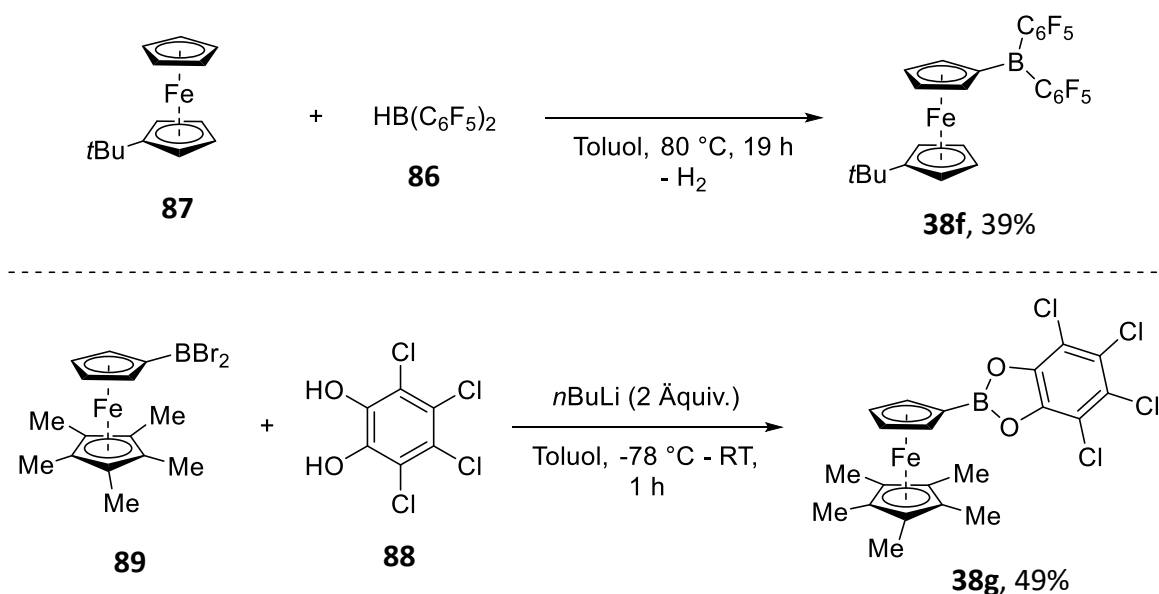


Abbildung 4: Kristallstruktur des Addukts aus Boran **38e** und $\text{O}=\text{P}(\text{Et})_3$.

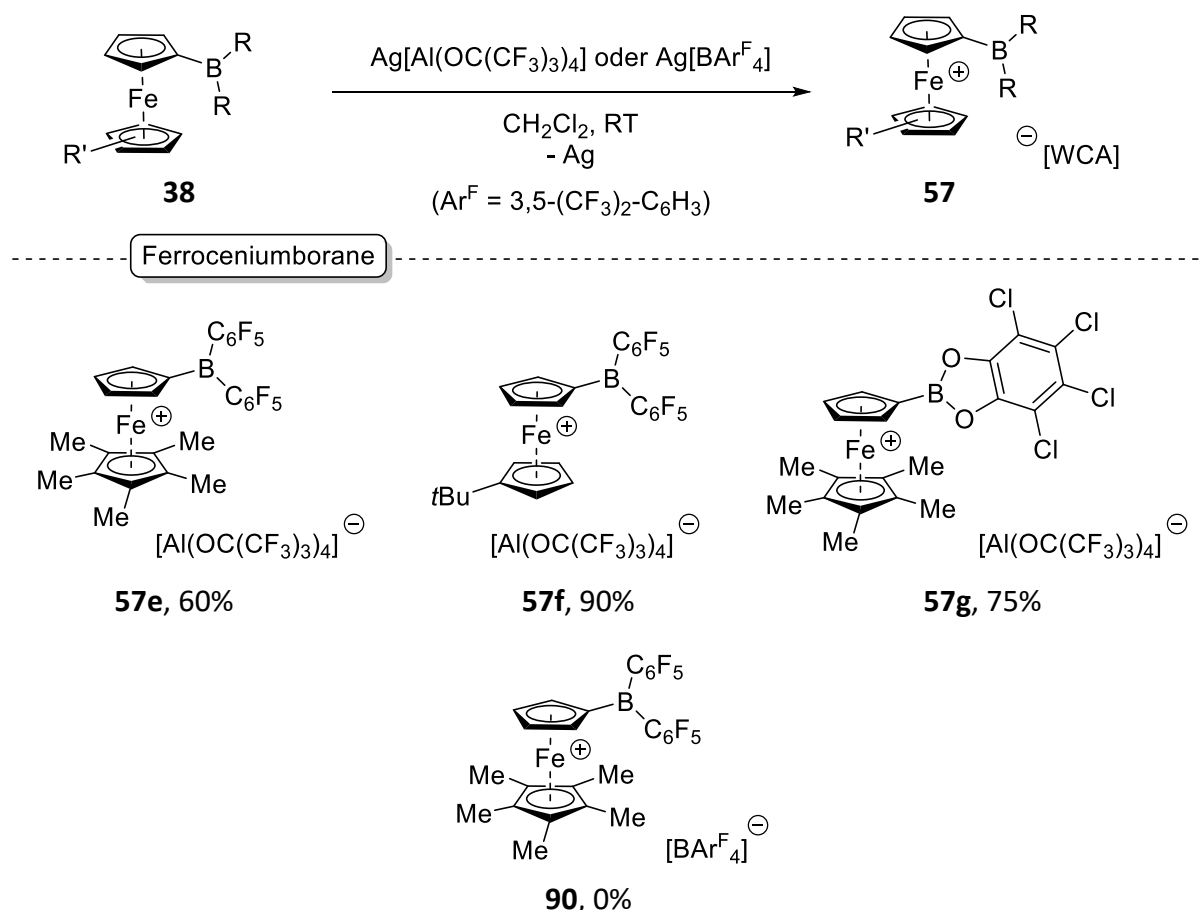
Aus den Kristallstrukturdaten ergibt sich, dass das Boratom aufgrund der Adduktbildung tetraedrisch koordiniert ist und einer der C_6F_5 -Ringe in Richtung des Cp^* -Ringes abgewinkelt wird. Daher wird vermutet, dass das Phosphanoxid eher reversibel an das Boran gebunden ist und die Lewis-Acidität daher in Realität geringer ist als das Ergebnis durch Bestimmung nach GUTMANN-BECKETT. Demnach sollte sich die Reaktivität des Ferrocenylborans **38e** von derer von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) aufgrund der Sterik und Acidität deutlich unterscheiden.

Es wurden noch zwei weitere, sterisch modifizierte Ferrocenylborane synthetisiert. Zum einen wurde das Boran mit einem *tert*-Butylsubstituenten **38f** ausgehend vom kommerziell erhältlichen *tert*-Butylferrocen (**87**) über den oben beschriebenen Syntheseweg dargestellt und zum anderen wurde ein Boronsäureester mit Cp^* -Ring **38g** hergestellt (Schema 48). Hierzu wurde das Catechol **88** zweifach deprotoniert und mit der vom Arbeitskreis BREHER gestellten Vorstufe **89** umgesetzt.



Schema 48: Synthese weiterer Ferrocenylborane.

Anschließend wurden die drei in dieser Arbeit erstmals beschriebenen Ferrocenylborane **38e** - **38g** unter Einsatz eines Silbersalzes oxidiert und die erhaltenen Ferroceniumborane mit Aluminat als schwach koordinierendes Anion in Ausbeuten zwischen 60% und 90% isoliert (Schema 49). Durch eine Oxidation mit dem Silberborat $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ konnte hingegen nicht das gewünschte Ferroceniumboran **90** erhalten werden, sondern es wurde eine Zersetzung beobachtet und das Salz aus Pentamethylferrocenium und Borat isoliert.



Schema 49: Oxidation der substituierten Ferrocenylborane **38** zu den entsprechenden Ferroceniumboranen **57**.

Die drei neuen Ferroceniumborane **57e** - **57g** wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden starke Verschiebungen aufgrund der paramagnetischen Ferroceniumsubstituenten beobachtet, während die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren vergleichbar mit den Spektren der diamagnetischen Ferrocenylborane waren. Durch Modifikation der Messparameter konnten trotz des Paramagnetismus alle Kohlenstoffresonanzen im Bereich zwischen 407 ppm und -13 ppm gefunden werden, sogar für die quartären Bor-gebundenen Kohlenstoffe. Die Resonanzen konnten durch Vergleich der Spektren aller Ferroceniumborane untereinander sowie selektiv Fluor-entkoppelter ^{13}C -NMR-Spektren zwar den entsprechenden Kohlenstoffen zugeordnet werden, allerdings ist diese Zuordnung mit Unsicherheiten verbunden, da auf Polarisationstransfer basierende Methoden (z. B. DEPT) nicht genutzt werden können.

Das *tert*-Butyl-substituierte Ferroceniumboran **57f** wurde zusätzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 5). Die Bindungslänge zwischen Bor-Atom und Cp-Einheit beträgt 1.54 Å und liegt im Bereich der B-Cp-Bindungslängen der Ferroceniumborane **57a** - **57d** (1.54 – 1.55 Å).^[113] Wie erwartet wird somit durch Oxidation

aufgrund abgeschwächter π -Interaktion eine größere Bindungslänge als bei neutralen Ferrocenylboranen festgestellt. Außerdem wurde für **57f** ein kleiner Dip-Winkel von 4° ermittelt sowie ein großer Bor-Eisen-Abstand von 3.22 Å. Daher kann auch bei dem Ferroceniumboran **57f** von einer geringen Eisen-Bor-Interaktion und entsprechend einer hohen Lewis-Acidität ausgegangen werden.

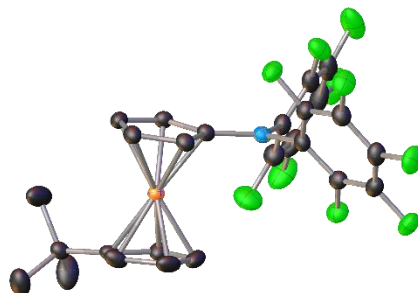
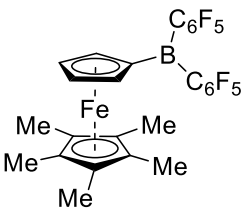
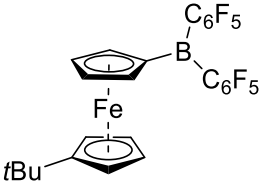
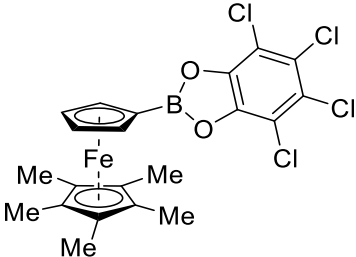


Abbildung 5: Kristallstruktur des *tert*-Butyl-substituierten Ferroceniumborans **57f**.

Die Lewis-Aciditäten der neuen Ferrocenylborane sowie der oxidierten Verbindungen wurden über die experimentelle Methode nach GUTMANN-BECKETT^[14] eingestuft. Allerdings können die ³¹P-NMR-Verschiebungen für das Addukt der kationischen Borane mit Triethylphosphanoxid aufgrund des Paramagnetismus dieser Verbindungen nicht zuverlässig gemessen werden. Es wäre sinnvoll, die Fluoridionenaffinität aller Borane quantenchemisch zu berechnen. Dies ist Gegenstand aktueller Projekte im Arbeitskreis.

Tabelle 8: Lewis-Aciditäten der Ferrocenyl- bzw. Ferroceniumborane nach GUTMANN-BECKETT.^[14]

			
neutrale Fc-Borane	38e 100%	38f 92%	38g (19%) ^a
oxidierte Fc ⁺ -Borane	57e 122%	57f 111%	57g 110%

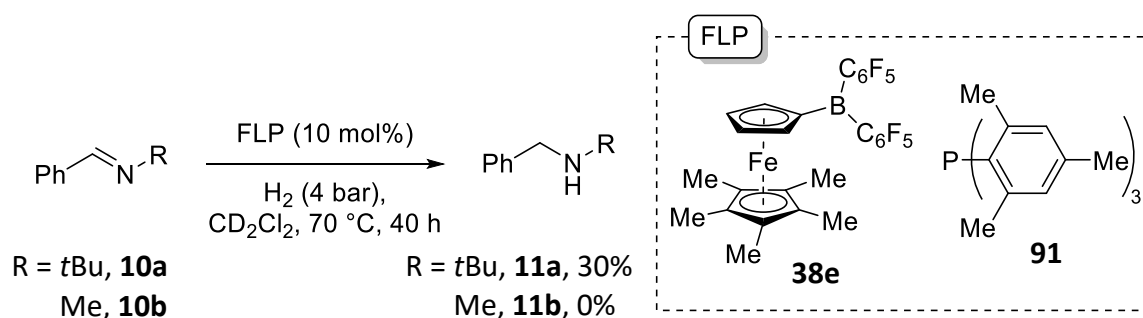
^a Schwache, reversible Adduktbildung mit Phosphanoxid vermutlich aus sterischen Gründen.

Sowohl in der neutralen als auch in der oxidierten Form besitzt das perfluorierte Cp^{*}-Derivat **38e** bzw. **57e** die nach dieser Methode bestimmte stärkste Lewis-Säurestärke in der jeweiligen Gruppe (Tabelle 8). Beim Boronsäureester **38g** wurde nur eine breite Resonanz mit schwacher

Intensität und ähnlicher Verschiebung wie der des freien Phosphanoxids im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet. Vermutlich bildet das Boran aufgrund sterischer Hinderung nur ein schwaches, reversibles Addukt mit dem Phosphanoxid aus. Durch Oxidation wird die Lewis-Acidität erheblich erhöht und alle Ferroceniumborane weisen eine höhere Lewis-Acidität als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**, 100%) auf. Ob es sich bei diesen Verbindungen ebenfalls um Lewis-Supersäuren handelt, kann aber erst durch Berechnung der FIA geklärt werden.

3.2.3.3. Anwendung in FLP-katalysierten Hydrierungen

Die neuen Borane mit substituiertem Cp-Ring zur sterischen Abschirmung des Eisenatoms wurden in FLP-katalysierten Hydrierungen eingesetzt. Zunächst wurde durch Isotopenaustauschexperimente mit H_2/D_2 bestätigt, dass das Pentamethylferrocenylboran **38e** in Kombination mit der Lewis-Base Trimesitylphosphan (PMes_3 , **91**) in der Lage ist, Wasserstoff zu aktivieren, allerdings nicht mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIM Cl, **24a**). Die Hydrierung des Imins **10a** durch das FLP, bestehend aus Boran **38e** und Phosphan **91** liefert das Amin **11a** in 30% Ausbeute (Reaktionsverfolgung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, Schema 50). Da diese Ausbeute der dreifachen Katalysatorbeladung (10 mol%) entspricht, führt das gebildete Amin **11a** nicht zur Inhibierung des sterisch gehinderten Katalysators. Im Gegensatz dazu wurde in der analogen Reaktion mit dem unsubstituierten Ferrocenylboran **38a** nur eine Produktbildung von 10% beobachtet.^[114]



Schema 50: Iminhydrierung mit FLP bestehend aus Ferrocenylboran **38e** und Phosphan **91**, Ausbeute mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Allerdings konnte die Hydrierung des Imins **10b** mit kleinerem *N*-Substituenten nicht beobachtet werden, welches auf eine Adduktbildung der Lewis-Säure **38e** mit diesem Imin zurückzuführen ist. Das Imin-Boran-Addukt konnte entsprechend durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Im Fall des sterisch anspruchsvolleren Imins **10a** konnte

hingegen keine Adduktbildung detektiert werden, sodass das Boran **38e** als freies Boran vorlag.

Durch Oxidation der Ferrocenyleinheit werden wesentlich Lewis-saurere Borane erhalten. Daher wurde untersucht, ob die Aktivität der Ferrocenylborane **38** in Hydrierungen durch Einsatz deren oxidierten Analoga **57** gesteigert werden kann. Die Einführung der sterischen Abschirmung am Cp-Ring sollte eine Stabilität gegenüber Phosphanen oder Aminen bewirken. Allerdings wurde wie bei den unsubstituierten Ferroceniumboranen eine Reduktion der Ferroceniumeinheit des Cp*-Borans **57e** beobachtet, sobald dieses mit einer Lewis-Base kombiniert wurde. Beim Erhitzen unter 4 bar H₂/D₂-Druck wurde die Bildung von Wasserstoffdeuterid in keiner der Kombinationen des Borans **57e** mit den Lewis-Basen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (**7**), 2,6-Lutidin (**53**), Trimesitylphosphan (**91**) oder 2,6-Dichlorpyridin (**54**) beobachtet.

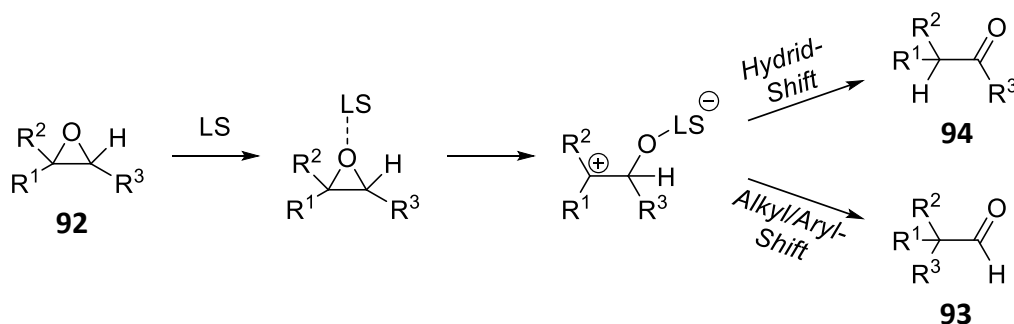
Die sterische Abschirmung des Eisens kann also die Oxidation der Lewis-Basen nicht verhindern, wodurch FLP-katalysierte Reaktionen mit Ferroceniumboranen auch weiterhin nicht möglich sind. Durch Phenyl- statt Methylsubstituenten an der Ferrocenyleinheit könnte der sterische Anspruch weiter vergrößert werden, allerdings war die Synthese des entsprechenden Borans **38h** nicht erfolgreich (siehe 3.2.3.2). Daher wurden andere Anwendungen der substituierten Ferroceniumborane **57e** - **57g** untersucht. Im Gegensatz zu Stickstoff und Phosphor ist Sauerstoff ein Heteroatom, welches nicht oxidationsfreudig ist. Im folgenden Kapitel wird deshalb der Einsatz der neuen Ferroceniumborane als Katalysatoren in der Umlagerung von Epoxiden untersucht.

3.2.3.4. Umlagerung von Epoxiden

Epoxide sind vielseitige Intermediate und können in verschiedenste funktionelle Gruppen überführt werden.^[119] Eine elegante Synthesemethode für Aldehyde und Ketone ist die Umlagerung ausgehend von Epoxiden. Eine der ersten Umsetzungen von Epoxiden zu Carbonylverbindungen durch eine Lewis-Säure wurde 1963 von MEINWALD beschrieben,^[120] weshalb diese Reaktion als MEINWALD-Umlagerung bekannt ist. Als Lewis-Säure wurden beispielsweise BF₃·OEt₂,^[121] ZnBr₂,^[122] MgBr₂^[123] oder InCl₃^[124] in stöchiometrischen Mengen bzw. im Überschuss eingesetzt. Aber auch katalytische Varianten konnten durch Verwendung

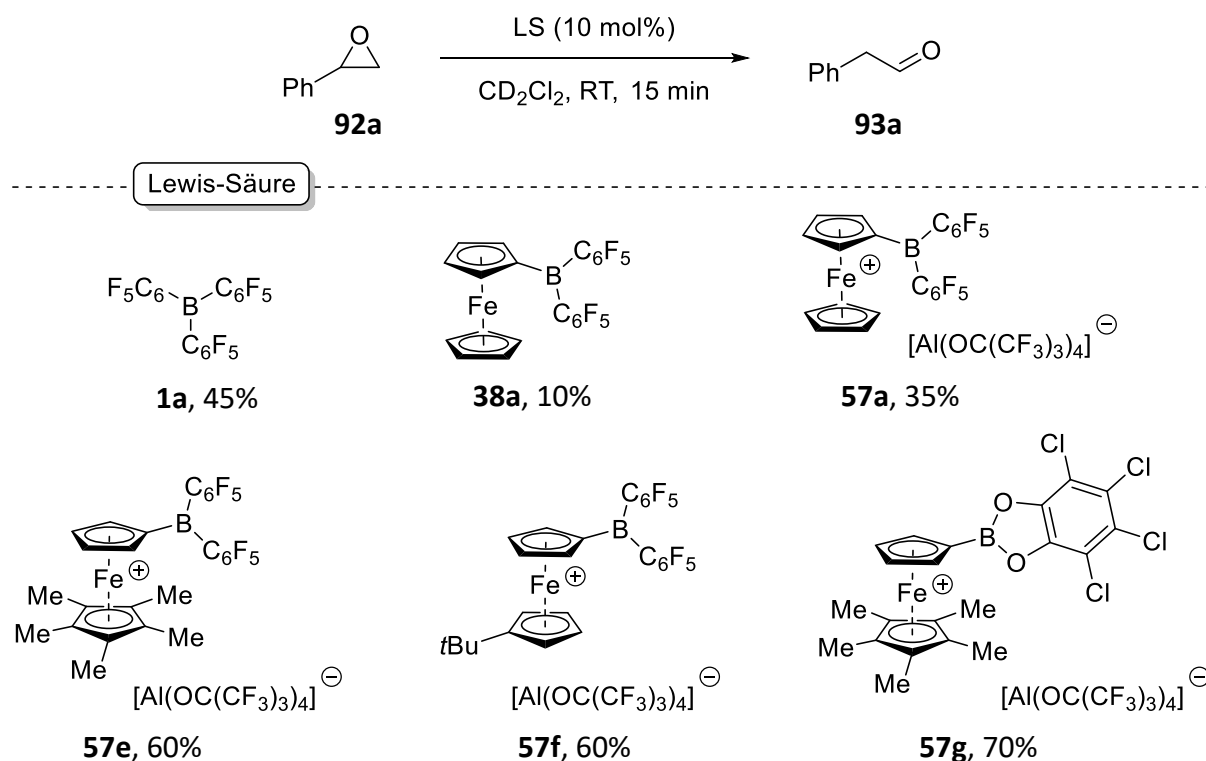
eines Iridium-^[125], Chrom-^[126] oder Nickel-Katalysators^[127] sowie vereinzelt mittels Organokatalysator realisiert werden. Unter anderem wurde Nafion-H, ein perfluoriertes Harz mit Sulfonsäuregruppen,^[128] oder auch $B(C_6F_5)_3$ (**1a**)^[129] eingesetzt.

Ob bei der Umlagerung von Epoxiden **92** die entsprechenden Aldehyde **93** oder Ketone **94** als Produkt erhalten werden, ist abhängig von den Substituenten des Epoxids, der eingesetzten Lewis-Säure sowie des Lösemittels (Schema 51).^[130]



Schema 51: Umlagerung von Epoxiden durch Lewis-Säure zum Keton **94** (oben) oder Aldehyd **93** (unten).^[130]

Es wurde untersucht, ob ein Ferroceniumboran als Katalysator für die selektive Umlagerung terminaler sowie interner Epoxide zum Aldehyd eingesetzt werden kann. Hierzu wurde als Modells substrat Styroloxid (**92a**) gewählt und die Umsetzung in Anwesenheit verschiedener Lewis-Säuren NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 52). Es wurden die neuen Ferroceniumborane **57e - 57g** mit Substituenten an der Ferrocenyleinheit und das unsubstituierte Ferroceniumboran **57a** mit der höchsten Lewis-Acidität in dieser Gruppe getestet. Außerdem wurden zum Vergleich das neutrale Ferrocenylboran **38a** sowie $B(C_6F_5)_3$ (**1a**) hinzugezogen.

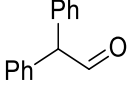
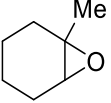
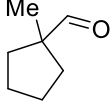
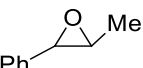
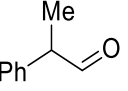
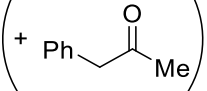
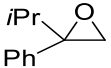
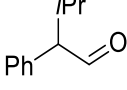
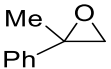
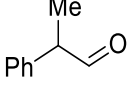


Schema 52: Lewis-Säure-katalysierte Umlagerung von Epoxid **92a** zu Aldehyd **93a**, Ausbeute über ^1H -NMR-Spektroskopie mit HMB als internem Standard bestimmt.

Bereits nach 15 Minuten konnten bei allen verwendeten Katalysatoren die Resonanzen des Aldehyds **93a** im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Durch Verwendung der Ferroceniumborane **57e** - **57g** konnten deutlich höhere Ausbeuten (60% - 70%) festgestellt werden im Vergleich zu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**, 45%) oder dem neutralen Ferrocenylboran **38a** (10%). Während das Ferroceniumboran **57a** aufgrund der extrem hohen Lewis-Acidität die beste Wahl bei der Aktivierung von C-F- oder S-F-Bindungen war, ist es für die Epoxid-Umlagerung nicht geeignet. Es konnte zwar eine Ausbeute von 35% durch ^1H -NMR-Spektroskopie festgestellt werden, allerdings nimmt diese bei längerer Reaktionszeit wieder ab. Vermutlich polymerisiert der Aldehyd, dies konnte allerdings nicht aufgeklärt werden. Die höchste Ausbeute von 70% wurde unter Verwendung des Boronsäureesters **57g** erzielt.

Es wurde die Umlagerung von weiteren Epoxiden mit unterschiedlichen Substituenten untersucht. Zunächst wurden die Umsetzungen im NMR-Maßstab durchgeführt, da festgestellt wurde, dass das Ferroceniumboran **57g** nicht für jedes Substrat den optimalen Katalysator darstellt (Tabelle 9).

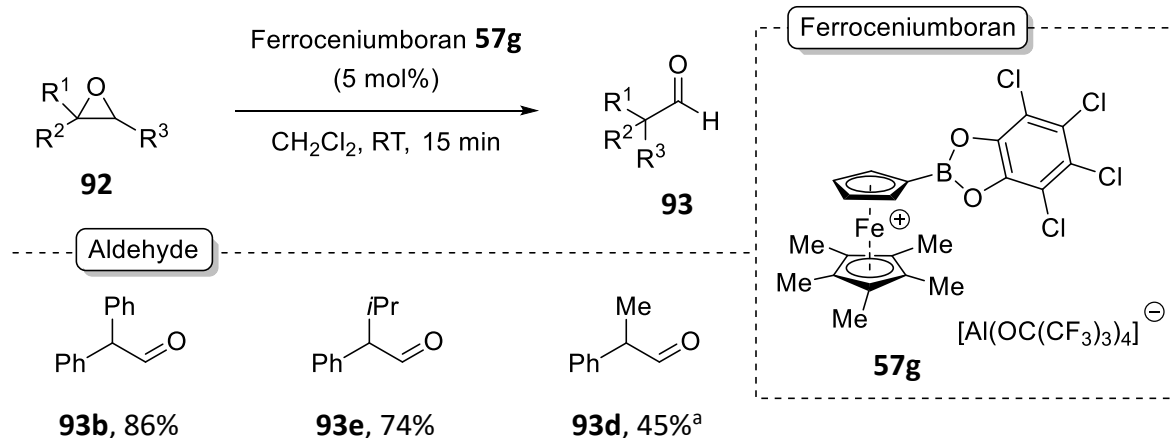
Tabelle 9: Ferroceniumboran-katalysierte Umlagerung weiterer Epoxide.

$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \text{---} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^3 \\ \textbf{92} \end{array} \xrightarrow[\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ RT, 15 min}]{\text{Ferroceniumboran (10 mol\%)}} \begin{array}{c} \text{R}^1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \textbf{93} \end{array} \left(+ \begin{array}{c} \text{R}^1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^3 \\ \textbf{94} \end{array} \right) $				
Eintrag	Substrat	Produkt(e)	Ferroceniumboran	Ausbeute ^a [%]
1	 92b	 93b	57g	90
2	 92c	 93c	57e	65 ^b
3	 92d	 93d  94d	57e	50(30) ^c
4	 92e	 93e	57g	90
5	 92f	 93d	57g	90

^a Ausbeute über ¹H-NMR-Spektroskopie mit HMB als internem Standard bestimmt, Wert in Klammer ist die Ausbeute an eventuell entstandenem Keton **94**, ^b 20 h, ^c 22 h.

Es wurden verschiedene interne Epoxide eingesetzt und der Umsatz sowie Selektivität der Umlagerung durch ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Bei dem symmetrischen Epoxid **92b** sowie beim Cyclohexenoxidderivat **92c** wurde nur die Bildung des Aldehyds beobachtet (Tabelle 9, Einträge 1 & 2). Bei der Umlagerung des cyclischen Epoxids **92c** musste allerdings das Boran **57e** eingesetzt werden und die Reaktionszeit auf 20 Stunden erhöht werden, um eine gute Ausbeute des Aldehyds **93c** zu erzielen. Das Epoxid **92d** wurde zwar unter Verwendung des Borans **57e** bevorzugt zum Aldehyd **93d** umgesetzt, allerdings wurden hierbei etwa 30% Keton **94d** als Nebenprodukt gebildet (Tabelle 9, Eintrag 3). Die terminalen Epoxide **92e** und **92f** wurden durch den Boronsäureester **57g** innerhalb von 15 Minuten in sehr guten Ausbeuten zum Aldehyd umgesetzt (Tabelle 9, Einträge 4 & 5).

Es wurden die drei Umsetzungen mit der besten NMR-Ausbeute (Eintrag 1, 4, 5) in größerem Maßstab wiederholt, um die entstehenden Aldehyde zu isolieren (Schema 53).



Schema 53: Ferroceniumboran-katalysierte MEINWALD-Umlagerung, ^a ausgehend von Epoxid **92f**.

Hierbei konnte die Beladung des Katalysators **57g** auf 5 mol% reduziert werden, da diese Verringerung keinen Einfluss auf Ausbeute oder Reaktionszeit hatte. Der Aldehyd **93d** konnte nur in einer Ausbeute von 45% isoliert werden, obwohl im NMR-Maßstab die Ausbeute sehr gut war. Daher wird ein Ausbeuteverlust bei der Aufreinigung durch *Reversed-Phase* Chromatographie vermutet. Die zwei weiteren Aldehyde **93e** und **93b** konnten in guter Ausbeute von 74% bzw. 86% erhalten werden.

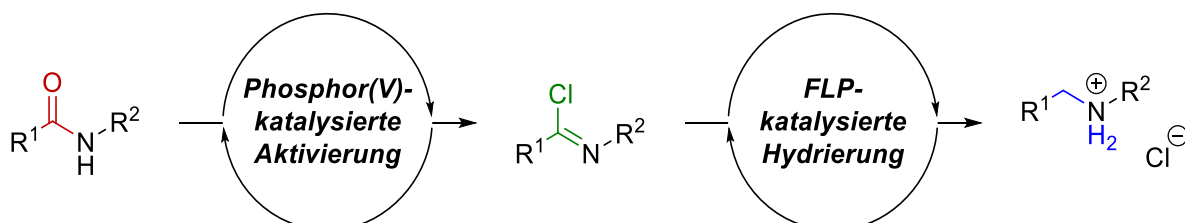
3.2.4. Fazit

Es konnten neue katalytische Umsetzungen durch Lewis-Supersäuren entwickelt werden. Die hohe Lewis-Acidität wird durch eine redox-aktive Ferrocenyleinheit ermöglicht, da durch Oxidation von Ferrocenyl-substituierten Boranen **38** zu den entsprechenden Ferrocenium-substituierten Boranen **57** die Acidität stark erhöht wird. Nach der Aktivierung von CF_3 -Gruppen, bei welcher eine ungewöhnliche Alkylierung zu Adamantanderivaten **61** festgestellt wurde, wurde die Umsetzung der noch stabileren SF_5 -Gruppe untersucht. Durch die stärkste Lewis-Säure, das Ferroceniumboran **57a** mit Pentafluorphenylsubstituenten, wurde die Reaktion von Pentafluorsulfanylverbindungen **66** mit Triethylsilan (**67**) zu Thiolen realisiert. Nach Derivatisierung konnten verschiedene Benzoyl-geschützte Thiole **70** in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Des Weiteren wurden Umsetzungen zu Silan-geschützten Thiolen **73** sowie Diarylthioethern **78** entwickelt. Durch ein Kontrollexperiment wurde die Erkenntnis gewonnen, dass wahrscheinlich nicht das Ferroceniumboran die Bindungsaktivierung hervorruft, sondern dieses als Initiator wirkt. Daher wurde die

SF₅-Aktivierung mittels *in situ* gebildetem Silyliumsalz entwickelt, welche bislang noch vollkommen unbekannt war. Die erhoffte Aktivierung reaktionsträger fluorierter Treibhausgase durch die sonst sehr reaktiven Ferroceniumborane **57** konnte nicht festgestellt werden. Zur Erweiterung der Anwendungsbereiche von Ferroceniumboranen als Katalysatoren wurde die Ferrocenyleinheit sterisch modifiziert. Es wurden drei bisher nicht beschriebene Ferrocenylborane **38e** - **38g** hergestellt und zu den jeweiligen kationischen Verbindungen **57e** - **57g** oxidiert. Durch sterische Abschirmung des Eisenatoms konnte zwar nicht die Stabilität gegenüber Lewis-Basen erhöht werden und somit konnte der Einsatz in FLP-katalysierten Hydrierungen bislang nicht erreicht werden, allerdings konnte die Umlagerung von Epoxiden **92** zu Aldehyden **93** durch diese neuen Borane beschrieben werden. Es wurde festgestellt, dass Ferroceniumborane bei dieser Reaktion eine erhöhte Aktivität gegenüber Ferrocenylboranen oder B(C₆F₅)₃ (**1a**) aufweisen.

4. Zusammenfassung

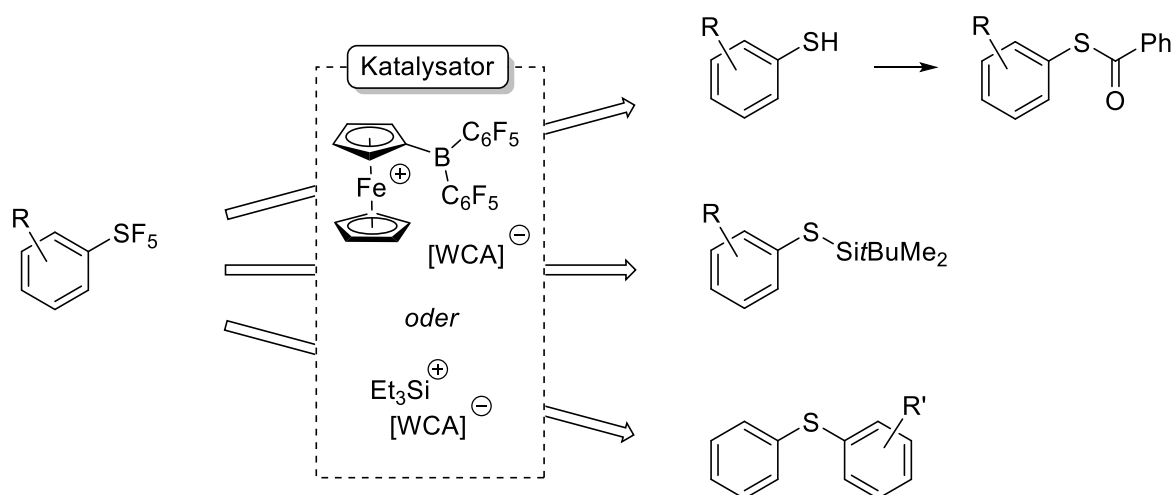
Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung neuer katalytischer Methoden durch frustrierte Lewis-Paare und durch Lewis-Supersäuren. Im ersten Teil der Arbeit wurde ein sequenzielles katalytisches Verfahren zur metallfreien Reduktion von sekundären Amiden über *in situ* gebildete Imidoylchloride mit molekularem Wasserstoff erstmals vorgestellt.



Schema 54: Phosphor(V)-katalysierte Aktivierung und FLP-katalysierte Hydrierung von sekundären Amiden.

Die elektrophile Aktivierung von sekundären Amiden wurde über eine neue Phosphor(V)-katalysierte Umsetzung zu den entsprechenden Imidoylchloriden erreicht. Die Reaktionsbedingungen wurden so optimiert, dass eine anschließende FLP-katalysierte Hydrierung nicht gestört wird und die Methode als Eintopfreaktion wertvolle sekundäre Amine in hohen Ausbeuten liefert. Das Substratspektrum der vorgestellten Reduktionsmethode wurde untersucht und es wurde eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen festgestellt. Neben verschiedenen substituierten Benzamiden konnten Di- und Triamide sowie Trifluoracetamide zu den entsprechenden Aminen hydriert werden.

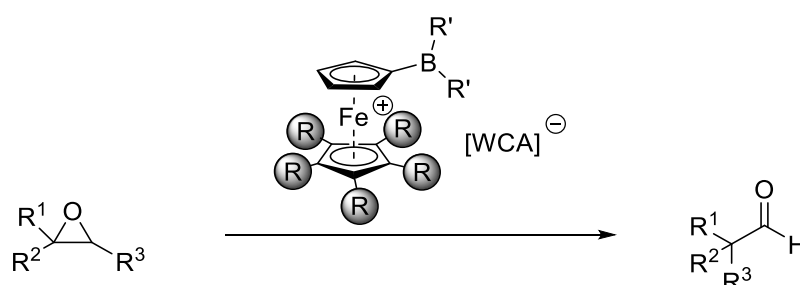
Im zweiten Teil der Arbeit wurden neue katalytische Methoden durch den Einsatz von Lewis-Supersäuren entwickelt.



Schema 55: Lewis-Supersäure-katalysierte Aktivierung von SF_5 -Verbindungen.

Stark Lewis-saure Ferroceniumborane ermöglichen nicht nur die Aktivierung von CF_3 -Gruppen, sondern auch von SF_5 -Gruppen. Diese inerte funktionelle Gruppe ist gegenüber den meisten Reaktionsbedingungen stabil, weshalb bislang kaum Umsetzungen bekannt sind. Es konnten erstmals mittels Lewis-Supersäure verschiedene Pentafluorsulfanylverbindungen zu Thiolen, welche als Benzoyl-geschützte Thiole in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert wurden, sowie zu Silan-geschützten Thiolen und zu Diarylthioethern umgesetzt werden. Außerdem konnte die bisher unbekannte Silyliumkation-katalysierte SF_5 -Aktivierung entwickelt werden.

Um die Anwendung von Ferroceniumboranen als Katalysatoren zu erweitern, wurden neue Ferrocenylborane mit sterisch modifizierter Ferrocenyleinheit erfolgreich hergestellt und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Durch Oxidation zu den entsprechenden Ferroceniumboranen wurde die Lewis-Acidität stark erhöht. Diese wurden in der Umlagerung verschiedener Epoxide zu Aldehyden eingesetzt, da sie eine erhöhte Aktivität gegenüber des unsubstituierten Ferroceniumborans oder der klassischen Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ aufweisen.



Schema 56: Sterisch modifizierte Ferroceniumborane als Katalysatoren in der Umlagerung von Epoxiden zu Aldehyden.

In diesen Projekten konnten somit eine neue FLP-katalysierte Hydrierung von sekundären Amiden als Eintopfreaktion entwickelt werden sowie neue Einsatzgebiete von Lewis-Supersäuren als Katalysatoren erschlossen werden.

4.1. Ausblick

Durch die hier vorgestellten katalytischen Umsetzungen wurde erfolgreich gezeigt, dass auf dem Gebiet der katalytischen Hydrierung durch frustrierte Lewis-Paare weiterhin große Fortschritte möglich sind. Des Weiteren konnten durch den Einsatz von Bor-basierten Lewis-Supersäure-Katalysatoren bislang unbekannte Reaktivitäten erschlossen werden. Die hier

beschriebene Aktivierung von stabilen Schwefel-Fluor-Bindungen liefert die Ansätze für die Untersuchung der Stabilität weiterer Bindungen gegenüber Lewis-Supersäuren. So könnte beispielsweise die Aktivierung von Silicium-Silicium-Bindungen oder Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen getestet werden. Auch der Einsatz von Ferroceniumboranen in FLP-katalysierten Reaktionen wäre denkbar, wenn eine ausreichende sterische Abschirmung des Eisenatoms gegeben ist. Durch die vielseitige Funktionalisierungsmöglichkeit der Ferrocenyleinheit können noch viele weitere Ferrocenylborane über die bereits bekannten Synthesemethoden hergestellt und deren Oxidation untersucht werden. Die Lewis-Acidität der in dieser Arbeit vorgestellten sowie weiterer Ferroceniumborane sollte mittels quantenchemischer Berechnung der Fluoridionenaffinität bestimmt werden. Dies stellt eine sinnvolle Methode zur Abschätzung der Reaktivität der neuen Lewis-Supersäuren dar. Neben Ferrocenylboranen könnten Cobaltocen-substituierte Borane synthetisiert und erforscht werden. Die oxidierten Verbindungen wären diamagnetisch und würden die NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung und Aufklärung des Reaktionsmechanismus im Vergleich zu den paramagnetischen Ferroceniumborane erleichtern.

5. Experimental Part

5.1. General information

5.1.1. Synthesis and techniques

All preparations containing moisture or air sensitive compounds were carried out in oven dried glassware under an atmosphere of inert gas (Argon 5.0, AIR LIQUIDE) employing SCHLENK line techniques. Catalytic reactions were prepared in a GLOVEBOX SYSTEMS inert atmosphere glovebox. For high pressure hydrogenations a MAN ON THE MOON milireactor (NMR scale experiments) or a stainless-steel high-pressure reactor was used. Deuterated solvents were degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles and stored over 3 Å molecular sieves. Chloroform, dichloromethane, diethyl ether, toluene, hexane, and pentane were bought as HPLC grade ($\geq 99\%$ purity) from CARL ROTH, dispensed into STRAUS flasks equipped with YOUNG-type Teflon valve stop-cocks and stored over 3 Å resp. 4 Å molecular sieves. Molecular sieves were activated at 280 °C under vacuum and stored under inert atmosphere. Flash chromatography was performed under excess pressure of 0.8 bar with silica gel or using an automated chromatography system by BÜCHI (Pure C-810 Flash). The following abbreviations for solvents were used: ethyl acetate (EA), cyclohexane (CH), dichloromethane (DCM), tetrahydrofuran (THF).

5.1.2. Reagents and materials

All commercially available reagents were purchased from SIGMA ALDRICH, ABCR, ALFA AESAR, BLDPHARM or TCI CHEMICALS and were used as received without further purification unless stated otherwise. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**) was purchased from BOULDER SCIENTIFIC COMPANY and used as received. $\text{B}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{-C}_6\text{H})_3$ (**1b**), $\text{B}(2,4,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1d**), $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**1e**) and $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) were prepared as described earlier^[13b,13d] or using literature methods.^[13c,131,13a] Hydrogen 6.0 was provided by AIR LIQUIDE or WÖHNING and used without further purification (for high pressure experiments) or purified through JOHNSON MATTHEY Model HIG 35XL gas purifier (for NMR scale experiments).

5.1.3. Characterization

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

NMR spectra were recorded on a BRUKER AV 300 (300 MHz), a BRUKER AV 500 (500 MHz) or a BRUKER Ascend 700 (700 MHz) spectrometer as solutions in spinning mode (standard tubes) or non-spinning mode (J. YOUNG NMR tubes). Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ) downfield from tetramethylsilane (TMS) and are referenced to the residual solvent signal of CDCl_3 (7.26 ppm for ^1H NMR, 77.16 ppm for ^{13}C NMR), CD_2Cl_2 (5.32 ppm for ^1H NMR, 53.84 ppm for ^{13}C NMR) or $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (2.50 ppm for ^1H NMR, 39.52 ppm for ^{13}C NMR). ^{11}B NMR, ^{19}F NMR, ^{31}P NMR and ^{27}Al NMR spectra are referenced to $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, CFCl_3 , H_3PO_4 (85%) and aq. solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1.1 M), respectively. All coupling constants (J) are absolute values and are expressed in Hertz (Hz). The spectra were analyzed according to first order and the descriptions of the signals include: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, dd = doublet of doublets, etc. Exact assignment of signals was done under consideration of ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC, and DEPT135 spectra. The following abbreviations were used: CH_3 = primary (RCH_3), CH_2 = secondary (R_2CH_2), CH = tertiary (R_3CH), Cq = quaternary (R_4C), H_{Ar} = aromatic hydrogen.

Mass spectrometry (MS)

Mass spectra were recorded on a THERMO SCIENTIFIC DFS spectrometer (electron ionization, EI) or a WATERS Synapt 2G spectrometer (electrospray ionization, ESI). GC-MS measurements were recorded on a Shimadzu QP2010SE. Molecule fragments are given as a mass to charge ratio [m/z]. The molecule ion is designated as [M^+].

High performance liquid chromatography (HPLC)

For analytical HPLC at chiral stationary phase for the determination of enantiomeric excess (ee) a VARIAN 920-LC was used with the following capillary column: CHIRALPAK IA.

Thin layer chromatography (TLC)

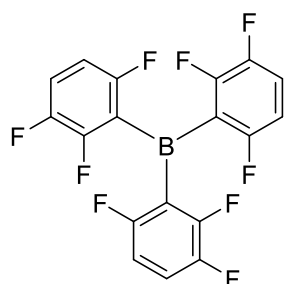
TLC was carried out on silica coated aluminum plates (MERCK silica gel 60 F254) and was analyzed by fluorescence using UV light ($\lambda = 254$ nm, HERAEUS UV lamp) or stained with aqueous potassium permanganate solution.

X-ray single crystal structure analysis

The presented X-ray single crystal data were collected on a BRUKER Venture D8 three-cycle diffractometer equipped with a Mo K α μ -source ($\lambda = 0.71073$ Å). Monochromatization of the radiation was obtained using INCOATEC multilayer Montel optics and a Photon III area detector was used for data acquisition. All crystals were kept at 120 K during measurement. Data processing was carried out using the BRUKER APEX 3 software package: This includes SAINT for data integration and SADABS for a multi-scan absorption correction. Structure solution was obtained by direct methods and the refinement of the structures using full-matrix least squares method based on F^2 were achieved in SHELX.^[132] All non-hydrogen-atoms were refined anisotropically and the hydrogen atom positions were refined at idealized positions riding on the carbon atoms with isotropic displacement parameters $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ and C-H bond lengths of 0.93-0.96 Å.

5.2. FLP-catalyzed hydrogenation of secondary amides

5.2.1. Synthesis of B(2,3,6-F₃C₆H₂)₃ (1c)



According to a modified literature procedure,^[13b] 2-bromo-1,3,4-trifluorobenzene (2.11 g, 9.99 mmol, 3.00 equiv.) was dissolved in THF (10 mL) in a SCHLENK flask under argon atmosphere. The solution was cooled to -20 °C, and a solution of *i*PrMgCl in THF (2 M, 9.99 mmol, 3.00 equiv.) was added slowly. The mixture was stirred at -20 °C for 1 h and then at room temperature for additional 3 h. The Grignard solution was added slowly via cannula to a solution of BF₃·OEt₂ (473 mg, 3.33 mmol, 1.00 equiv.) in toluene (15 mL) at -20 °C. The mixture was left in the cooling bath to slowly reach room temperature and was stirred overnight. The solvent was evaporated, the residue was dried under vacuum and was extracted with toluene. After the solvent was evaporated, the borane-THF adduct was suspended in pentane (5 mL), chlorodimethylsilane (1 mL) was added, and the suspension was stirred overnight. All volatiles were removed under vacuum, and the residue was washed with small amounts of pentane. After drying, the product was obtained as a white powder. Further purification was achieved by extraction with hot heptane. Yield: 40% (540 mg, 1.34 mmol).

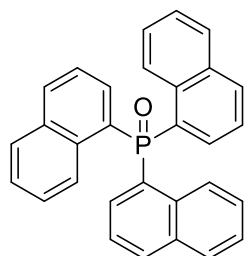
¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.35 – 7.29 (m, 3H, H_{Ar}), 6.86 – 6.82 (m, 3H, H_{Ar}); ¹¹B NMR (160 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 61.5 (s); ¹⁹F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = -104.16 – -104.26 (m), -123.37 – -123.48 (m), -142.71 – -142.88 (m).

The NMR data are in agreement with the literature.^[13b]

5.2.2. Phosphine oxide synthesis

According to a modified literature procedure,^[103] the phosphine (0.3 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in THF and a hydrogen peroxide solution in H₂O (30%, 1.5 mmol, 5.0 equiv.) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was dissolved in ethyl acetate and washed twice with water. After drying over magnesium sulfate and removing the solvent, the phosphine oxide was dried under reduced pressure.

tri(1 naphthyl)phosphine oxide (42d)



The product was obtained as a white solid. Yield: 90% (116 mg, 0.27 mmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 8.90 (m, 3H, H_{Ar}), 8.07 (m, 3H, H_{Ar}), 7.98 (m, 3H, H_{Ar}), 7.57 – 7.54 (m, 3H, H_{Ar}), 7.49 – 7.45 (m, 3H, H_{Ar}), 7.32 – 7.29 (m, 3H, H_{Ar}), 7.25 – 7.21 (m, 3H, H_{Ar}); **¹³C NMR** (126 MHz, 303 K,

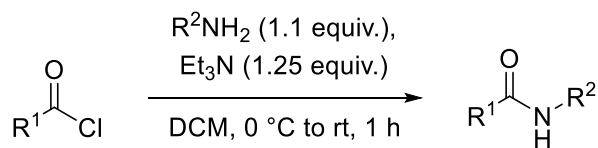
CD₂Cl₂) δ = 134.7 (d, J_{CP} = 7.3 Hz, Cq), 134.6 (d, J_{CP} = 8.2 Hz, Cq), 134.1 (d, J_{CP} = 11.9 Hz, CH), 133.7 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH), 129.5 (d, $^1J_{CP}$ = 101.3 Hz, Cq), 129.3 (CH), 128.4 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, CH), 127.6 (CH), 126.9 (CH), 124.9 (d, J_{CP} = 14.7 Hz, CH); **³¹P{¹H} NMR** (202 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 39.6 (s); **HRMS** (C₃₀H₂₂OP⁺): calc m/z 429.1408, found 429.1406.

The phosphine oxides O=PPh₃ (**42a**), O=P(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**42b**) and O=PtBu₃ (**42c**) were prepared in the working group in a similar manner.

5.2.3. Substrate synthesis

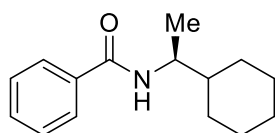
N-Methylbenzamide (**18a**) and *N*-phenylbenzamide (**18h**) were commercially available and used in further reactions without purification.

5.2.3.1. General procedure for synthesis of secondary carboxamides



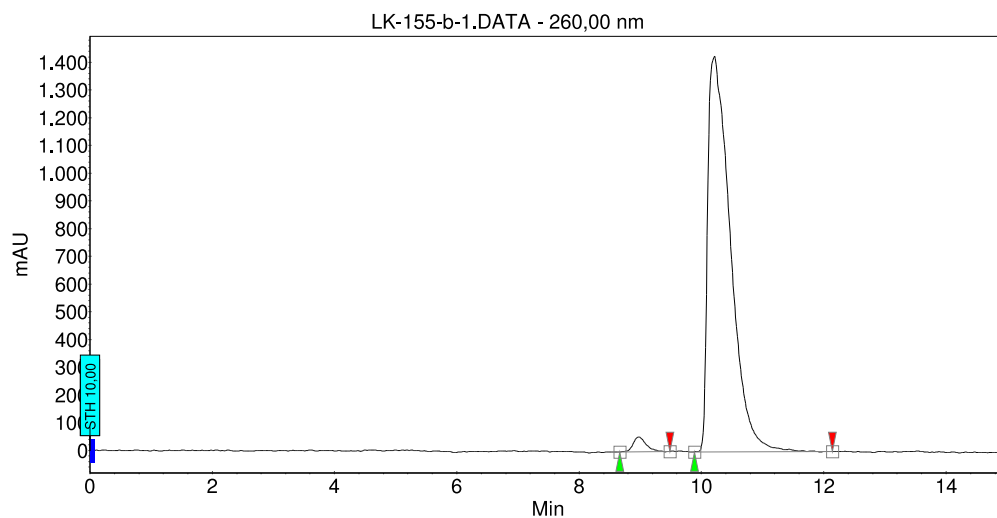
According to a modified literature procedure,^[40b] the primary amine (11.0 mmol, 1.10 equiv.) and triethylamine (12.5 mmol, 1.25 equiv.) were dissolved in DCM (12 mL, 0.83 M) and placed in a 20 mL crimp seal glass vial. The reaction mixture was cooled in an ice/water bath and the acyl chloride (10.0 mmol, 1.00 equiv.) was added dropwise via syringe under vigorous stirring. During the addition, a white precipitate was formed. After addition was completed, the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 30 minutes. The reaction mixture was then diluted with DCM, until the precipitate was dissolved, and washed with aqueous HCl (1 M). The aqueous layer was extracted one more time with a small amount of DCM, and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The volatiles were removed under reduced pressure, yielding the crude product. Purification was accomplished by column chromatography (silica, mixtures of CH and EA or DCM and EA).

(S)-N-(1-cyclohexyl)ethylbenzamide (18e)



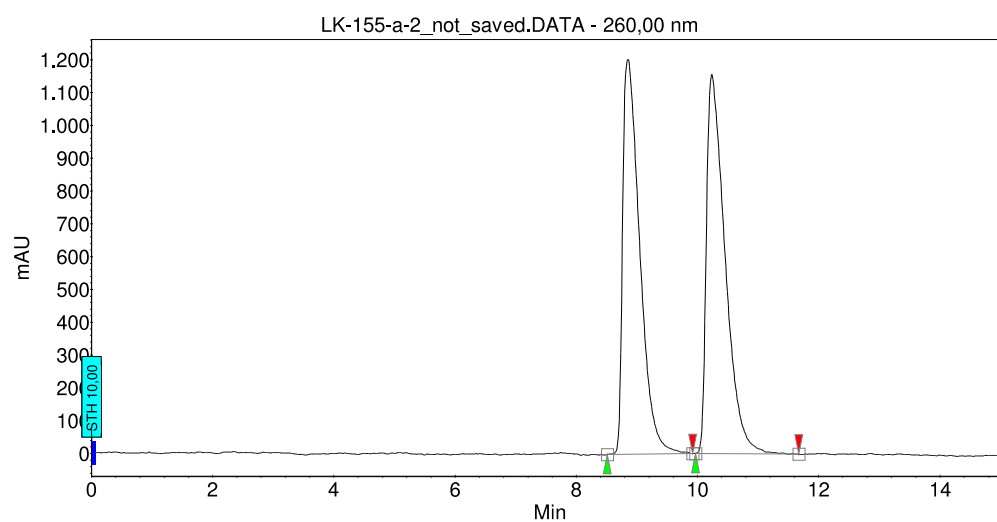
According to general procedure 5.2.3.1 starting from (S)-1-cyclohexylethylamine and benzoyl chloride, DCM/EA 100:1, yield: 95%. (2.20 g, 9.51 mmol), *ee* = 96%.

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.76 – 7.74 (m, 2H, H_{Ar}), 7.49 – 7.47 (m, 1H, H_{Ar}), 7.43 – 7.41 (m, 2H, H_{Ar}), 5.97 (br, 1H, NH), 4.08 (ddq, ³J_{HH} = 8.9 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, NCH), 1.83 – 1.79 (m, 1H, CH₂), 1.78 – 1.74 (m, 3H, CH₂), 1.68 – 1.65 (m, 1H, CH₂), 1.46 – 1.41 (m, 1H, NCHCH), 1.27 – 1.20 (m, 2H, CH₂), 1.18 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, NCHCH₃), 1.15 – 1.00 (m, 3H, CH₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 166.9 (Cq), 135.3 (Cq), 131.4 (CH), 128.7 (CH), 126.9 (CH), 50.0 (CH), 43.4 (CH), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 26.5 (CH₂), 26.3 (CH₂), 26.3 (CH₂), 18.1 (CH₃); **HRMS** (C₁₅H₂₁NONa⁺): calc *m/z* 254.1521, found 254.1504; **HPLC** (IA, 15 °C, heptane/*i*PrOH 85:15, flow rate: 0.7 mL/min, 260 nm): *t_R* = 8.9 min (*R*), *t_R* = 10.2 min (*S*).

HPLC results:**Peak results :**

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [mAU]	Area [mAU.Min]	Area % [%]
1	UNKNOWN	8.97	2.09	53.2	13.0	2.086
2	UNKNOWN	10.21	97.91	1426.4	610.2	97.914
Total			100.00	1479.6	623.2	100.000

racemic sample:

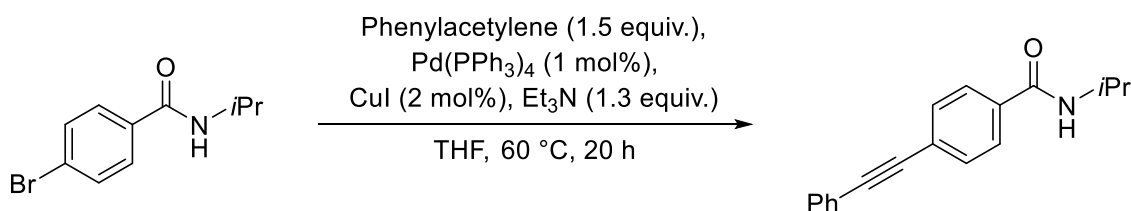
**Peak results :**

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [mAU]	Area [mAU.Min]	Area % [%]
1	UNKNOWN	8.85	48.64	1203.5	391.3	48.644
2	UNKNOWN	10.24	51.36	1155.7	413.2	51.356
Total			100.00	2359.3	804.5	100.000

The substrates 4-bromo-*N*-isopropylbenzamide (**18b**)^[133], *N*-isopropyl-4-methoxybenzamide (**18k**)^[134] and *N*-isopropyl-4-nitrobenzamide (**18l**)^[135] were prepared according to the

general procedure 5.2.3.1. NMR and mass spectral data were in good agreement with the literature. The substrates *N*-isopropylbenzamide (**18g**), *N*-ethylbenzamide (**18c**), *N*-benzylbenzamide (**18f**) and *N*-isopropylisobutyramide (**18d**) were prepared in the working group in a similar manner.

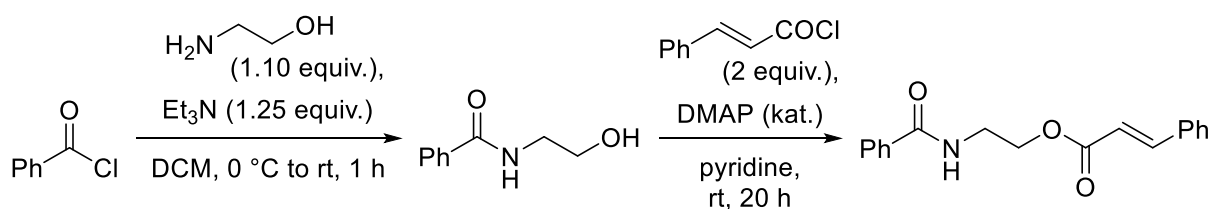
5.2.3.2. Synthesis of *N*-isopropyl-4-(phenylethynyl)benzamide (**18i**)



4-Bromo-*N*-isopropylbenzamide (**18b**) was prepared according to the general procedure 5.2.3.1 and was used for the next step without further purification. According to a modified literature procedure,^[136] tetrakis(triphenylphosphine)palladium (116 mg, 100 μ mol, 1.00 mol%) and copper(I) iodide (38.0 mg, 200 μ mol, 2.00 mol%) were placed in a SCHLENK flask under argon atmosphere. The addition of THF (10 mL) resulted in a yellow suspension. Triethylamine (1.80 mL, 13.0 mmol, 1.30 equiv.), phenylacetylene (1.65 mL, 15.0 mmol, 1.50 equiv.) and finally a solution of 4-bromo-*N*-isopropylbenzamide (**18b**) (2.42 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv.) in THF (10 mL) were added. The dark suspension was stirred at 60 °C for 20 h. The reaction mixture was filtered through a pad of CELITE® and rinsed with DCM. The brown clear solution was poured on sat. aqueous NH_4Cl and extracted twice with DCM. The combined organic layers were washed with sat. aqueous NaCl and then dried over MgSO_4 . After removing the volatiles under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography (silica, CH/Ea 5:1). Further purification was achieved by recrystallization from ethyl acetate. The product was obtained as a white solid. Yield: 29% (770 mg, 2.92 mmol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.55 – 7.53 (m, 2H, H_{Ar}), 7.37 – 7.35 (m, 3H, H_{Ar}), 5.95 (br, 1H, NH), 4.29 (dsept, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 6H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 166.1 (Cq), 134.4 (Cq), 131.8 (CH), 131.8 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 127.0 (CH), 126.5 (Cq), 122.9 (Cq), 91.7 (Cq), 88.7 (Cq), 42.2 (CH), 23.0 (CH_3); **HRMS** ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}^+$): calc m/z 264.1388, found 264.1388.

5.2.3.3. Synthesis of *N*-benzoyl-2-aminoethyl cinnamate (**18j**)



N-(2-Hydroxyethyl)benzamide was prepared according to the general procedure 5.2.3.1 starting from 2-aminoethanol and benzoyl chloride and was used for the next step without further purification. According to a modified literature procedure,^[137] *N*-(2-hydroxyethyl)benzamide (1.08 g, 6.54 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in pyridine (8.17 mL, 0.8 M). A small amount of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) was added, followed by cinnamic acid chloride (2.18 g, 13.1 mmol, 2.00 equiv.). The resulting suspension was stirred at room temperature. After full conversion (TCL monitoring, 20 h) aqueous HCl (1 M) was added. The reaction mixture was extracted three times with ethyl acetate, and the combined organic layers were washed with aqueous HCl (1 M), sat. aqueous Na₂CO₃ and water. After drying over MgSO₄ the volatiles were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica, CH/EA 2:1), which yielded the product as a light brown solid. Yield: 53% (1.56 g, 5.29 mmol).

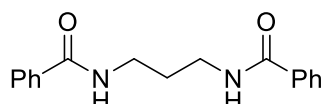
¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.81 – 7.79 (m, 2H, H_{Ar}), 7.73 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H, PhCH=CH), 7.54 – 7.49 (m, 3H, H_{Ar}), 7.46 – 7.42 (m, 2H, H_{Ar}), 7.41 – 7.38 (m, 3H, H_{Ar}), 6.66 (br, 1H, NH), 6.46 (d, ³J_{HH} = 16.0 Hz, 1H, PhCH=CH), 4.45 (t, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, OCH₂), 3.81 (dt, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2H, OCH₂CH₂); ¹³C NMR (126 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 167.7 (Cq), 167.5 (Cq), 145.9 (CH), 134.4 (Cq), 134.3 (Cq), 131.7 (CH), 130.7 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 117.5 (CH), 63.6 (CH₂), 40.0 (CH₂); HRMS (C₁₈H₁₇NO₃Na⁺): calc *m/z* 318.1106, found 318.1093.

5.2.3.4. General procedure for synthesis of bis and tris amides

According to a modified literature procedure,^[40b] the primary amine (11.0 mmol, 1.10 equiv. (**46a**, **46b**, **46e**) or 22.0 mmol, 2.20 equiv. (**46c**) or 33.0 mmol, 3.30 equiv. (**46d**)) and triethylamine (25.0 mmol, 2.50 equiv. (**46a**, **46b**, **46c**, **46e**) or 37.5 mmol, 3.75 equiv. (**46d**)) were dissolved in DCM (approx. 50 mL). The reaction mixture was cooled in an ice/water bath and the acyl chloride (20.0 mmol, 2.00 equiv. (**46a**, **46b**, **46e**) or 10.0 mmol, 1.00 equiv. (**46c** and **46d**)) was added dropwise via syringe under vigorous stirring. During the addition, a white

precipitate was formed. After addition was completed, the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 30 minutes. The volatiles were removed under reduced pressure, aqueous HCl (1 M) was added, and the mixture was filtered. The residue was washed with aqueous HCl (1 M), water and ethyl acetate. If necessary, purification was accomplished by recrystallization (water/methanol 7:3).

***N,N'*-(propane-1,3-diyl)dibenzamide (46a)**

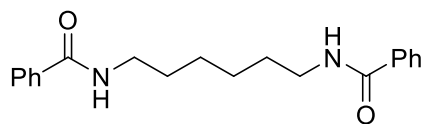


According to the general procedure 5.2.3.4, white powder, yield: 93% (2.64 g, 9.34 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ = 8.50 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.6 Hz, 2H, NH), 7.85 – 7.84 (m, 4H, H_{Ar}), 7.53 – 7.51 (m, 2H, H_{Ar}), 7.47 – 7.45 (m, 4H, H_{Ar}), 3.33 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.6 Hz, 7.0 Hz, 4H, NCH_2), 1.78 (quint, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 2H, NCH_2CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ = 166.2 (Cq), 134.6 (Cq), 131.1 (CH), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 37.0 (CH_2), 29.3 (CH_2).

The NMR data are in agreement with the literature.^[138]

***N,N'*-(hexane-1,6-diyl)dibenzamide (46b)**

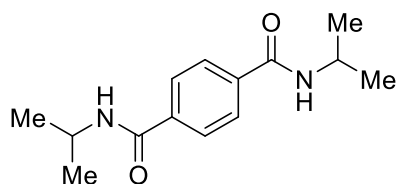


According to the general procedure 5.2.3.4, white powder, yield: 84% (2.74 g, 8.45 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ = 8.43 (br, 2H, NH), 7.83 – 7.82 (m, 4H, H_{Ar}), 7.51 – 7.49 (m, 2H, H_{Ar}), 7.45 – 7.43 (m, 4H, H_{Ar}), 3.25 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 4H, NCH_2), 1.55 – 1.51 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.36 – 1.32 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, 298 K, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ = 166.1 (Cq), 134.7 (Cq), 130.9 (CH), 128.2 (CH), 127.1 (CH), 39.1 (CH_2), 29.1 (CH_2), 26.2 (CH_2).

The NMR data are in agreement with the literature.^[139]

***N,N'*-diisopropylterephthalamide (46c)**

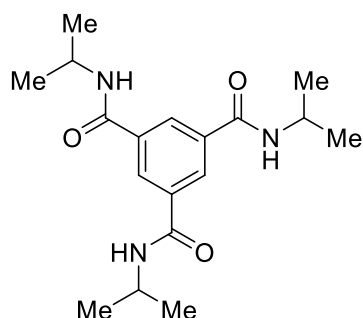


According to the general procedure 5.2.3.4, white powder, yield: 93% (2.31 g, 9.30 mmol).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 303 K, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ = 8.29 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, NH), 7.90 (s, 4H, H_{Ar}), 4.11 (dsept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, NCH), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 12H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 303 K, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ = 164.6 (Cq), 136.8 (Cq), 127.0 (CH), 41.0 (CH), 22.2 (CH_3).

The NMR data are in agreement with the literature.^[140]

***N,N',N''*-triisopropyl-1,3,5-benzenetricarboxamide (46d)**

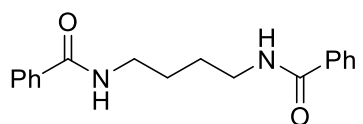


According to the general procedure 5.2.3.4, white powder, yield: 78% (2.59 g, 7.78 mmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 8.47 (d, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, NH), 8.32 (s, 3H, H_{Ar}), 4.12 (dsept, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, NCH), 1.19 (d, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 18H, NCH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 164.8 (Cq), 135.2 (Cq), 128.4

(CH), 41.2 (CH), 22.3 (CH₃). The NMR data are in agreement with the literature.^[141]

***N,N'*-(butane-1,4-diyl)dibenzamide (46e)**



According to the general procedure 5.2.3.4, white powder, yield: 88% (2.60 g, 8.77 mmol).

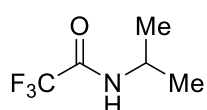
¹H NMR (700 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 8.46 (t, ³*J*_{HH} = 5.4 Hz, 2H, NH), 7.84 – 7.83 (m, 4H, H_{Ar}), 7.52 – 7.49 (m, 2H, H_{Ar}), 7.46 – 7.43 (m, 4H, H_{Ar}), 3.30 – 3.28 (m, 4H, NCH₂), 1.58 – 1.56 (m, 4H, NCH₂CH₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 166.1 (Cq), 134.7 (Cq), 131.0 (CH), 128.2 (CH), 127.1 (CH), 39.0 (CH₂), 26.7 (CH₂).

The NMR data are in agreement with the literature.^[142]

5.2.3.5. General procedure for synthesis of CF₃-amides

According to a literature method^[109] the primary amine (10.0 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in DCM. The reaction mixture was cooled in an ice/water bath and trifluoroacetic anhydride (20.0 mmol, 2.00 equiv.) was added dropwise via syringe under vigorous stirring. After stirring at room temperature overnight, the organic layer was washed with sat. aq. Na₂CO₃ and dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography.

***N*-isopropyl-2,2,2-trifluoroacetamide (51a)**



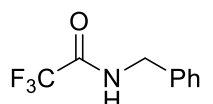
According to the general procedure 5.2.3.5, CH/Ea 10:1, white powder, yield: 99% (1.53 g, 9.88 mmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 6.12 (br, 1H, NH), 4.13 (dsept, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 1H, NCH), 1.25 (d, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 156.5

(q, $^2J_{\text{CF}} = 36.7$ Hz, CO), 116.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 288.1$ Hz, CF_3), 42.8 (CH), 22.3 (CH_3); ^{19}F NMR (659 MHz, 298 K, CDCl_3) $\delta = -76.1$ (s).

The NMR data are in agreement with the literature.^[109]

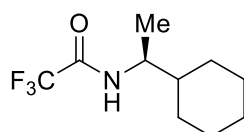
***N*-benzyl-2,2,2-trifluoroacetamide (51b)**

 According to the general procedure 5.2.3.5, CH/EA 20:1, white powder, yield: 93% (1.89 g, 9.28 mmol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) $\delta = 7.39 - 7.37$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.36 – 7.34 (m, 1H, H_{Ar}), 7.30 – 7.29 (m, 2H, H_{Ar}), 6.53 (br, 1H, NH), 4.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 2H, NCH_2); ^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl_3) $\delta = 157.2$ (q, $^2J_{\text{CF}} = 37.1$ Hz, CO), 135.9 (Cq), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.1 (CH), 116.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 288.1$ Hz, CF_3), 44.1 (CH_2); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl_3) $\delta = -75.8$ (s).

The NMR data are in agreement with the literature.^[109]

***(S)*-N-(1-cyclohexylethyl)-2,2,2-trifluoroacetamide (51c)**

 According to the general procedure 5.2.3.5, CH/EA 20:1, white powder, yield: 99% (2.22 g, 9.94 mmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 6.03$ (br, 1H, NH), 3.93 – 3.86 (m, 1H, NCH), 1.79 – 1.66 (m, 5H, CH_2 & NCHCH), 1.43 – 1.35 (m, 1H, CH_2), 1.29 – 1.20 (m, 2H, CH_2), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.16 – 1.10 (m, 1H, CH_2), 1.05 – 0.93 (m, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (126 MHz, 303 K, CDCl_3) $\delta = 156.7$ (q, $^2J_{\text{CF}} = 36.5$ Hz, CO), 116.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 288.1$ Hz, CF_3), 50.8 (CH), 42.9 (CH), 29.1 (CH_2), 29.0 (CH_2), 26.3 (CH_2), 26.1 (CH_2), 17.7 (CH_3); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl_3) $\delta = -75.9$ (s).

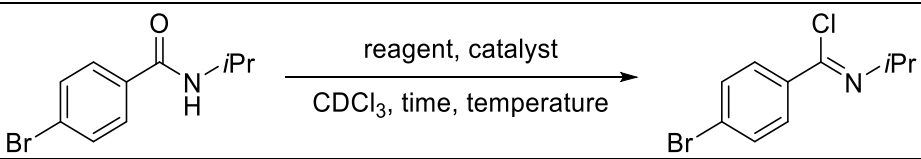
The NMR data are in agreement with the literature.^[143]

N-Phenyl-2,2,2-trifluoroacetamide (**51d**) was prepared in the working group in a similar manner.

5.2.4. Optimization of imidoyl chloride formation

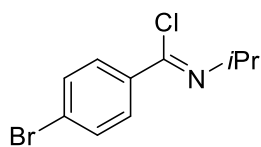
In a glovebox, 4-bromo-*N*-isopropylbenzamide (**18b**) (12.1 mg, 50.0 μmol , 1.00 equiv.), the reagent (20 μmol – 500 μmol , 0.4 equiv. – 10 equiv.) and the catalyst (10 μmol , 20 mol%) were dissolved in 0.6 mL CDCl_3 and transferred to a J. YOUNG NMR tube. The sample was heated on a shaking plate to 70 °C or 90 °C, and the process was monitored by ^1H NMR spectroscopy.

Table 1: Optimization of imidoyl chloride formation.

					
entry	reagent (equiv.)	catalyst (mol%)	temperature [°C]	time [h]	yield ^a [%]
1	SOCl ₂ (1.5)	-	70	18	30
2	SOCl ₂ (10)	-	70	3	>98
3	(COCl) ₂ (1.1)	-	70	18	0 ^b
4	(COCl) ₂ (1.0)	O=PPh ₃ (42a) (100)	70	110	93
5	(COCl) ₂ (1.1)	O=PPh ₃ (42a) (20)	70	18	20 ^c
6	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	-	70	18	<20
7	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=PPh ₃ (42a) (20)	70	18	90
8	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=PPh ₃ (42a) (20)	70	34	>98
9	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=PPh ₃ (42a) (20)	90	18	>98
10	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=P(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ (42b) (20)	70	18	80
11	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=P(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ (42b) (20)	90	18	90
12	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=PtBu ₃ (42c) (20)	70	18	<30
13	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=PtBu ₃ (42c) (20)	90	18	55
14	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=P(1-Naphth) ₃ (42d) (20)	70	18	60
15	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=P(1-Naphth) ₃ (42d) (20)	70	42	85
16	CO(OCCl ₃) ₂ (0.4)	O=P(1-Naphth) ₃ (42d) (20)	90	18	>98

^a determined by ¹H NMR spectroscopy; for yield calculation, signals of all species were integrated and compared,^b contaminated with >98% of acylation product, ^c contaminated with 5% amide and 75% of acylation product.

5.2.5. Synthesis of 4-bromo-*N*-isopropylbenzimidoyl chloride (**41b**)



In a glovebox, a vial was charged with 4-bromo-*N*-isopropylbenzamide (**18b**) (484 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) and thionyl chloride (1.19 g, 10.0 mmol, 5.00 equiv.) and the reaction mixture was heated to 70 °C.

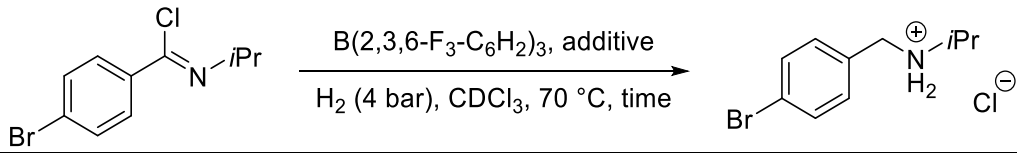
After 2 h, the volatiles were removed under reduced pressure. The residue was suspended in approximately 3 mL pentane and K₃PO₄ was added. After stirring for 30 minutes at room temperature, the mixture was filtered and washed with pentane. The solvent of the filtrate was removed under reduced pressure to obtain the imidoyl chloride as a colorless oil. Yield: 80% (416 mg, 1.60 mmol).

¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.88 – 7.83 (m, 2H, H_{Ar}), 7.55 – 7.70 (m, 2H, H_{Ar}), 4.13 (sept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, NCH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂).

5.2.6. Effect of additives on yield of the FLP-catalyzed hydrogenation of imidoyl chloride

In a glovebox, the imidoyl chloride **41b** (13.0 mg, 50.0 μmol, 1.00 equiv.), B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) (4.0 mg, 10 μmol, 20 mol%) and an additive (10 μmol, 0.2 equiv.) were dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and transferred to a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap. The sample was then frozen in liquid nitrogen, the headspace was evacuated, and the sample was charged with hydrogen at -196 °C. After sealing and thawing, the hydrogen pressure inside the sample reached approximately 4 bar. The sample was then heated on a shaking plate to ensure hydrogen exchange. After 20 h, the crude reaction mixture was analyzed by ¹H NMR spectroscopy. The effect of phosphine oxides, activation agents or amide on the FLP-catalyzed hydrogenation was shown. The phosphine oxides **42c** and **42d** had no interference with the borane in the FLP-catalyzed hydrogenation (see Table 2), but the conversion of amide to imidoyl chloride is more efficient with the phosphine oxide **42d** (see Table 1).

Table 2: Effect of phosphine oxide, activation agent or amide on FLP-catalyzed hydrogenation of imidoyl chloride.

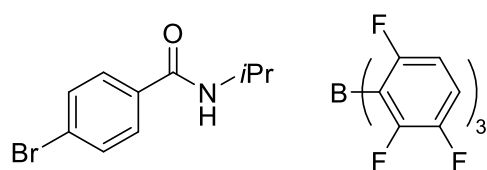
				
entry	catalyst loading [mol%]	additive	time [h]	yield ^a [%]
1	20	-	20	>98
2	20	O=PPh ₃ (42a) (0.2 equiv.)	20	0
3	20	O=P(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ (42b) (0.2 equiv.)	20	10
4	20	O=PtBu ₃ (42c) (0.2 equiv.)	20	>98
5	20	O=P(1-Naphth) ₃ (42d) (0.2 equiv.)	20	>98
6	20	SOCl ₂ (0.2 equiv.)	20	50
7	20	CO(OCCH ₃) ₂ (0.2 equiv.)	20	80
8	20	amide 18b (0.2 equiv.)	20	35

^a determined by ¹H NMR spectroscopy; for yield calculation, signals of all species were integrated and compared.

5.2.7. NMR spectroscopic investigation of borane adducts

5.2.7.1. B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) and amide **18b**

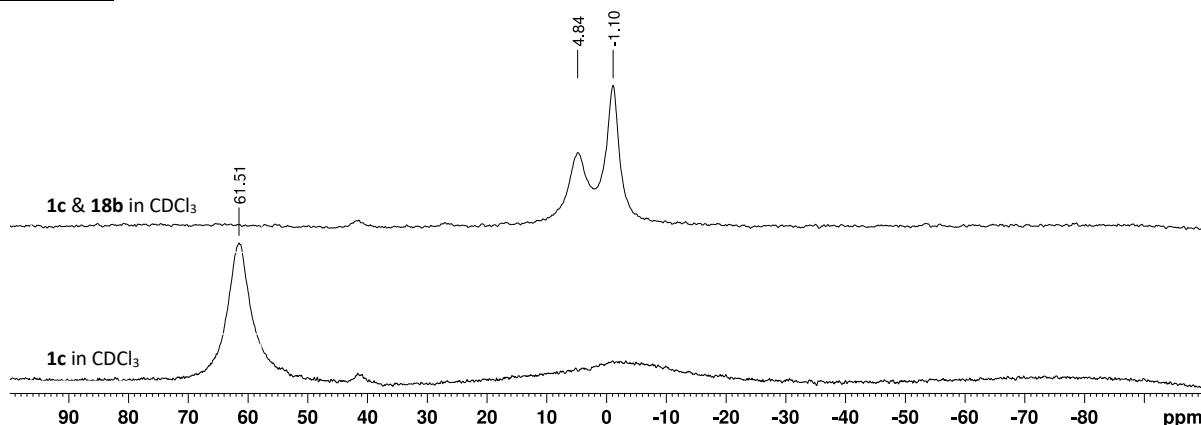
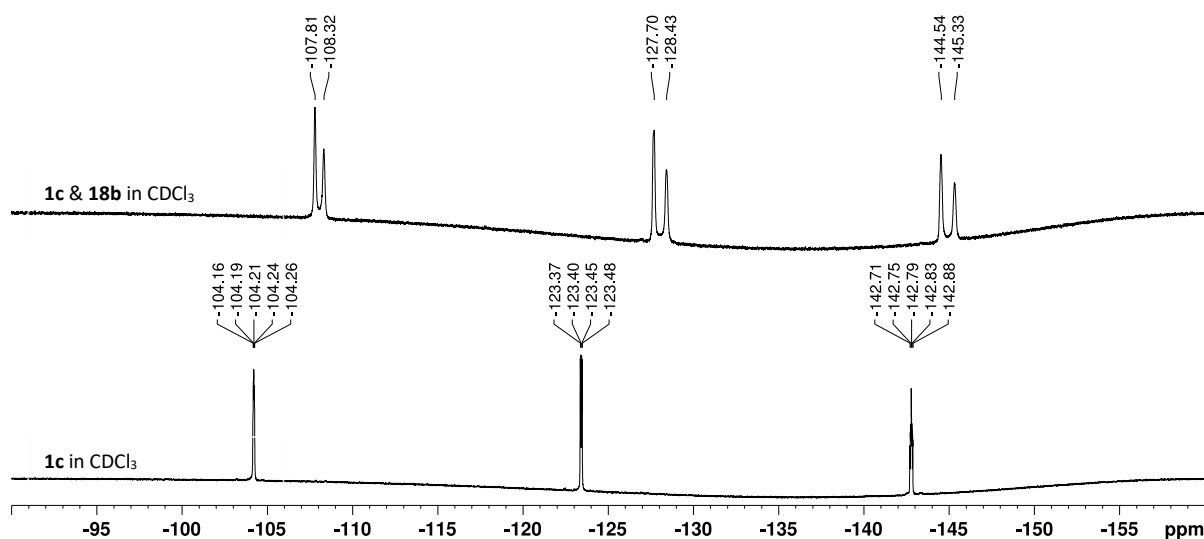
In a glovebox, B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) (4.0 mg, 10 μmol, 1.0 equiv.) and 4-bromo-*N*-isopropylbenzamide (**18b**) (2.4 mg, 10 μmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and transferred to a J. YOUNG NMR tube. The sample was analyzed by ¹H, ¹¹B and ¹⁹F NMR spectroscopy and compared to a sample with B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) (4.0 mg, 10 μmol) in CDCl₃.



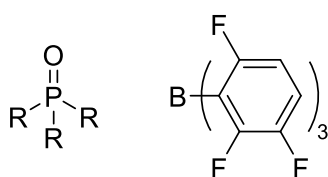
Adduct formation was observed.

¹¹B NMR (160 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 4.8 (s), -1.1 (s);

¹⁹F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = -107.8 (br), -108.3 (br), -127.7 (br), -128.4 (br), -144.5 (br), -145.3 (br).

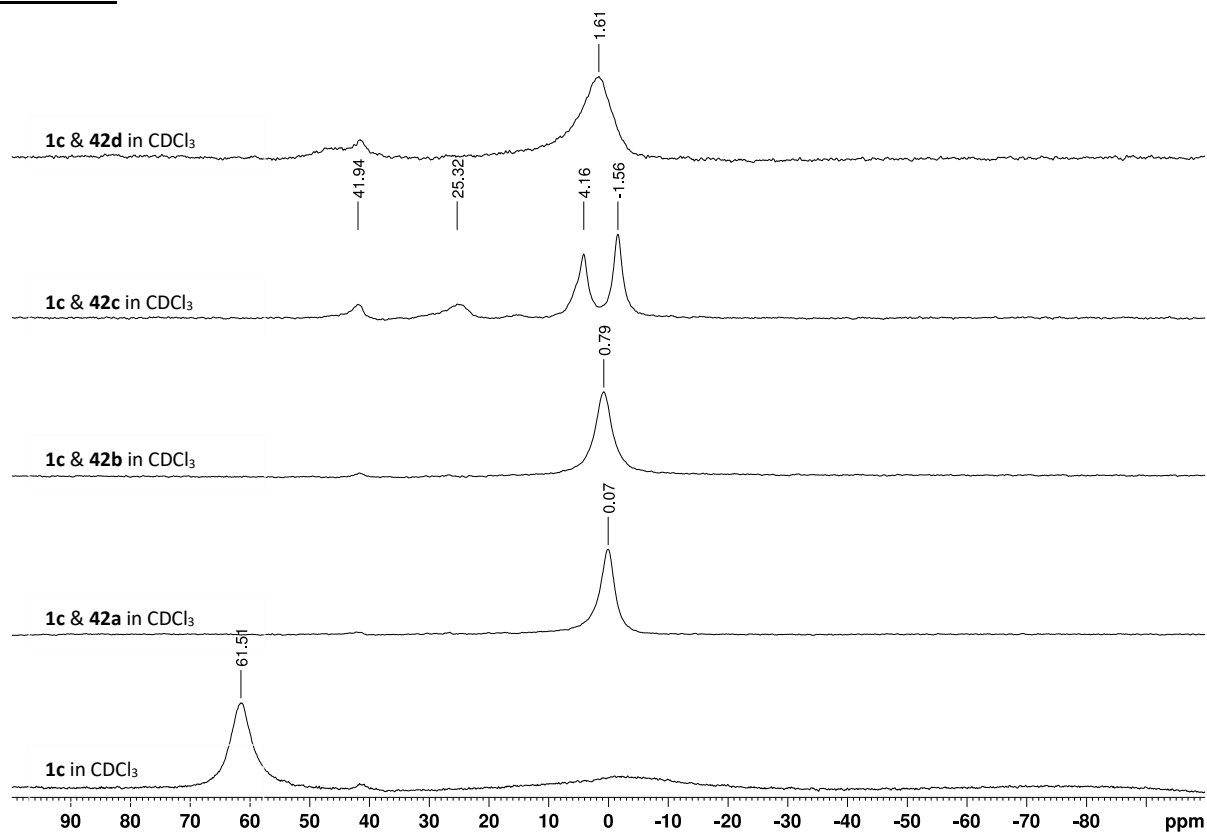
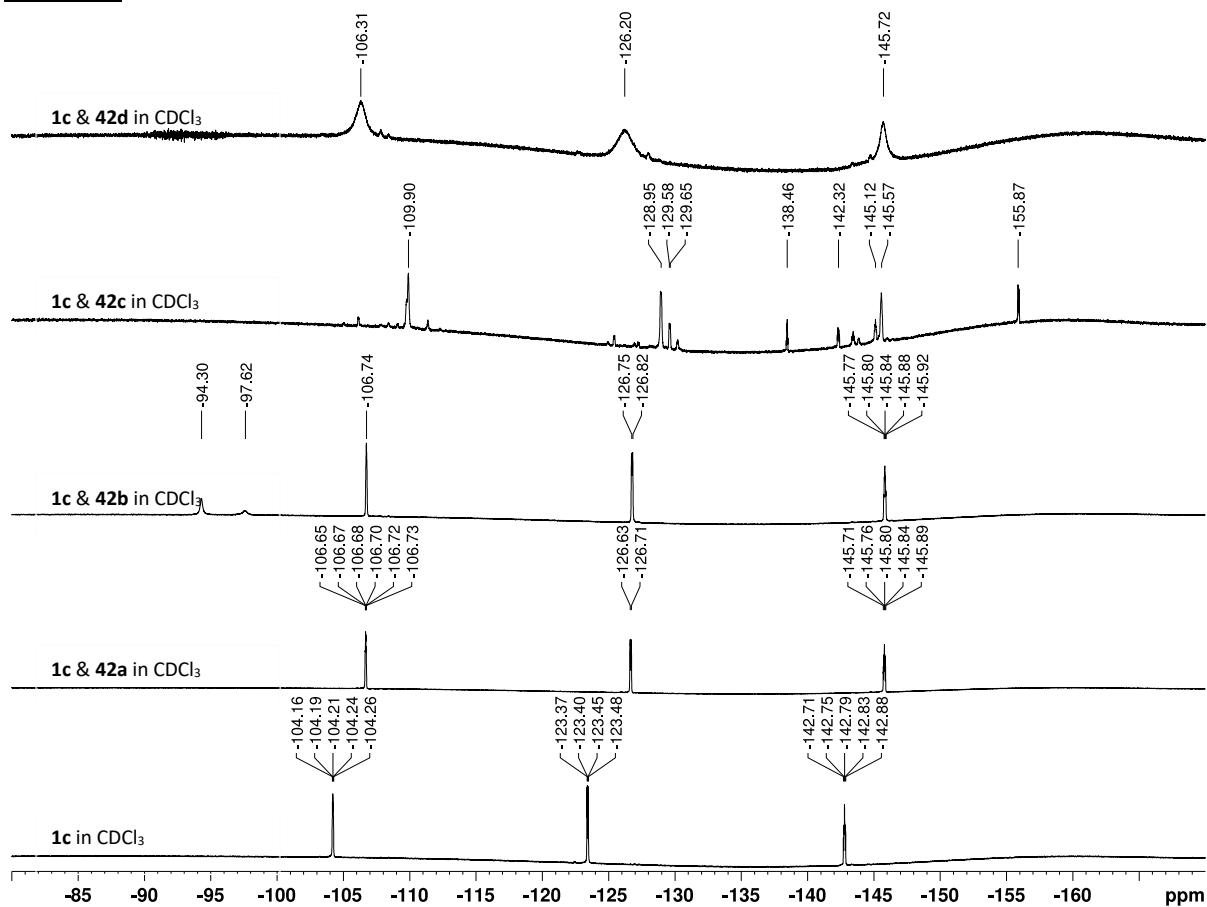
^{11}B NMR: **^{19}F NMR:****5.2.7.2. $\text{B}(\text{2,3,6-}\text{F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) and phosphine oxides **42****

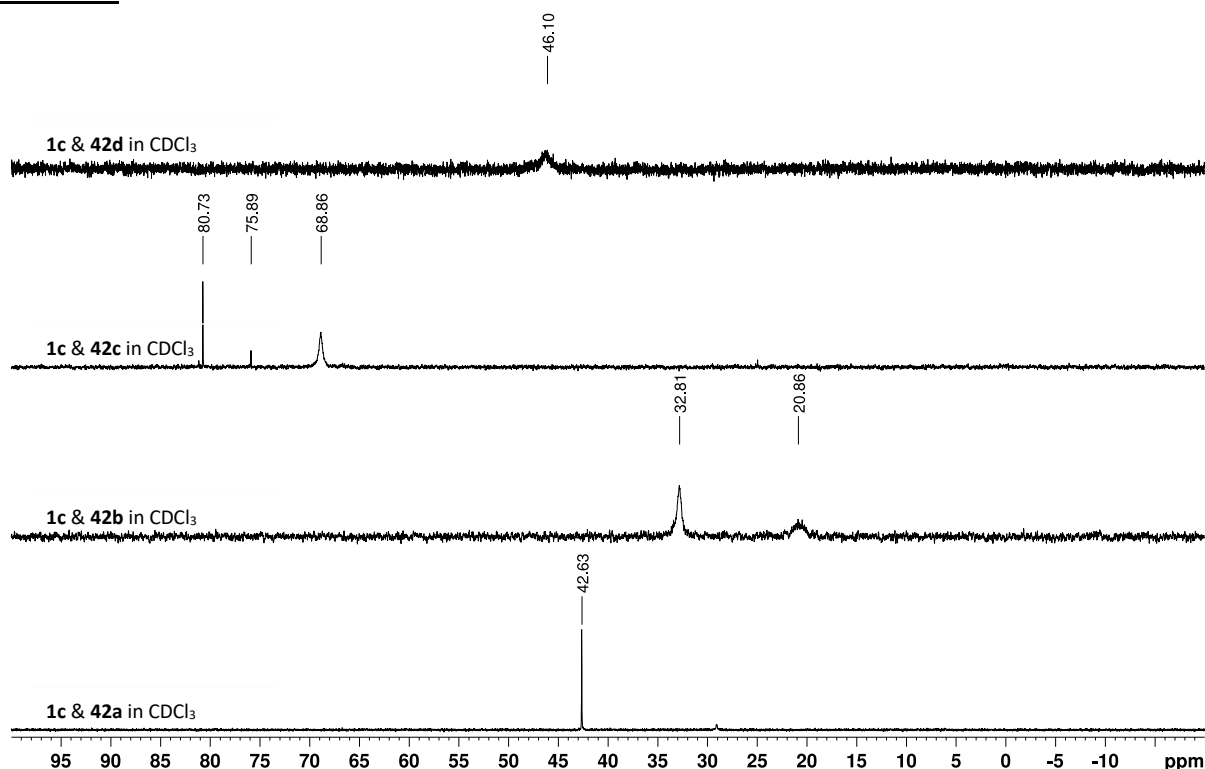
In a glovebox, $\text{B}(\text{2,3,6-}\text{F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) (4.0 mg, 10 μmol , 1.0 equiv.) and the phosphine oxide **42** (10 μmol , 1.0 equiv.) were dissolved in 0.6 mL CDCl_3 and transferred to a J. YOUNG NMR tube. The sample was analyzed by ^1H , ^{11}B , ^{31}P and ^{19}F NMR spectroscopy and compared to a sample with $\text{B}(\text{2,3,6-}\text{F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) (4.0 mg, 10 μmol) in CDCl_3 .



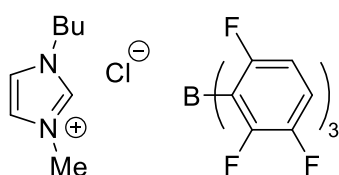
R = Ph (**42a**)
 R = 2,6- $\text{F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (**42b**)
 R = tBu (**42c**)
 R = 1-Naphth (**42d**)

Adduct formation of phosphine oxides and borane was observed. The broad signals in the ^{19}F and ^{31}P NMR spectrum indicate, that the phosphine oxide **42d** has the weakest interaction with the borane. These results are in accordance with 5.2.6, since **42a** and **42b** had a significant impact on the FLP-catalyzed reduction of an imidoyl chloride, whereas **42c** and **42d** did not.

^{11}B NMR: ^{19}F NMR:

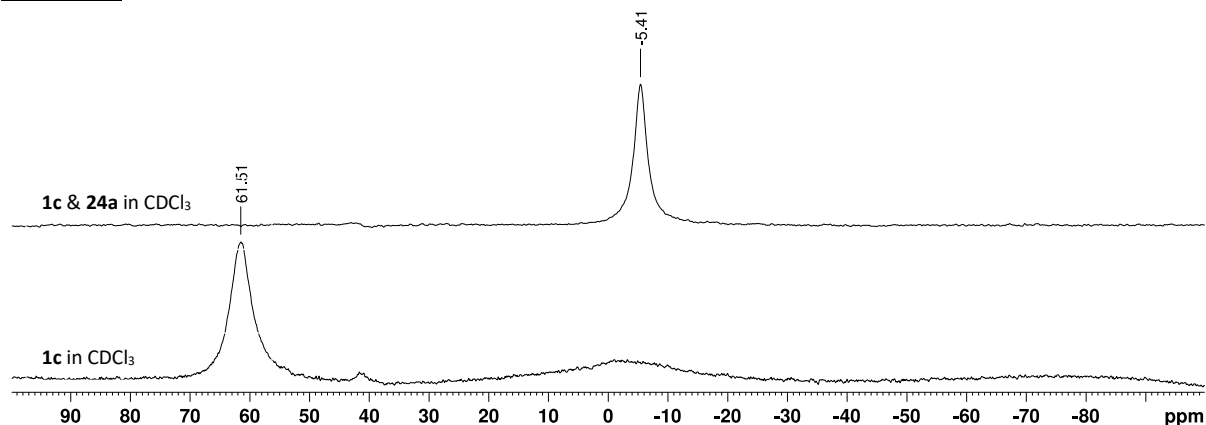
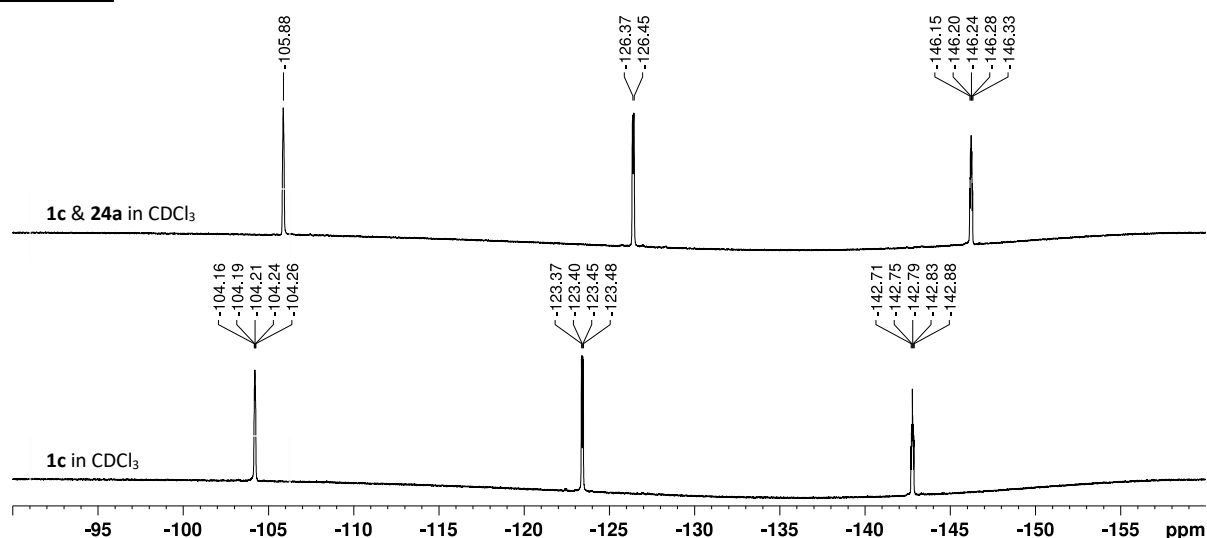
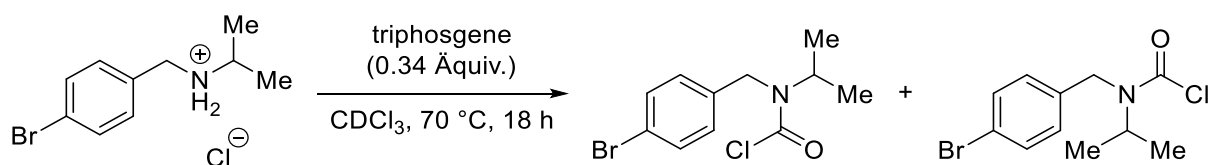
³¹P NMR:**5.2.7.3. B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) and chloride**

In a glovebox, B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) (4.0 mg, 10 μmol, 1.0 equiv.) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIM Cl, **24a**) (1.7 mg, 10 μmol, 1.0 equiv.) as a chloride source were dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and transferred to a J. YOUNG NMR tube. The sample was analyzed by ¹H, ¹¹B and ¹⁹F NMR spectroscopy and compared to a sample with B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) (4.0 mg, 10 μmol) in CDCl₃.



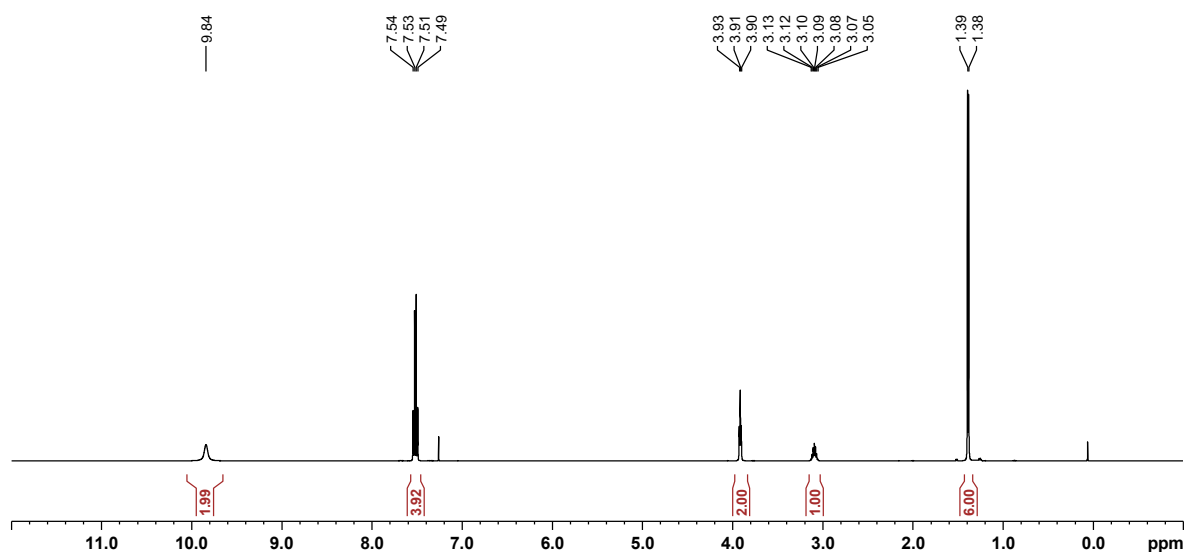
A broadening of the signals in the ¹⁹F NMR spectrum and a change of chemical shifts in the ¹¹B and ¹⁹F NMR spectrum was observed. This indicates that the chloride is reversibly bound to B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**).

¹¹B NMR (160 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = -5.4 (s); **¹⁹F NMR** (282 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = -105.9 (br), -126.4 (br), -146.2 – -146.3 (m).

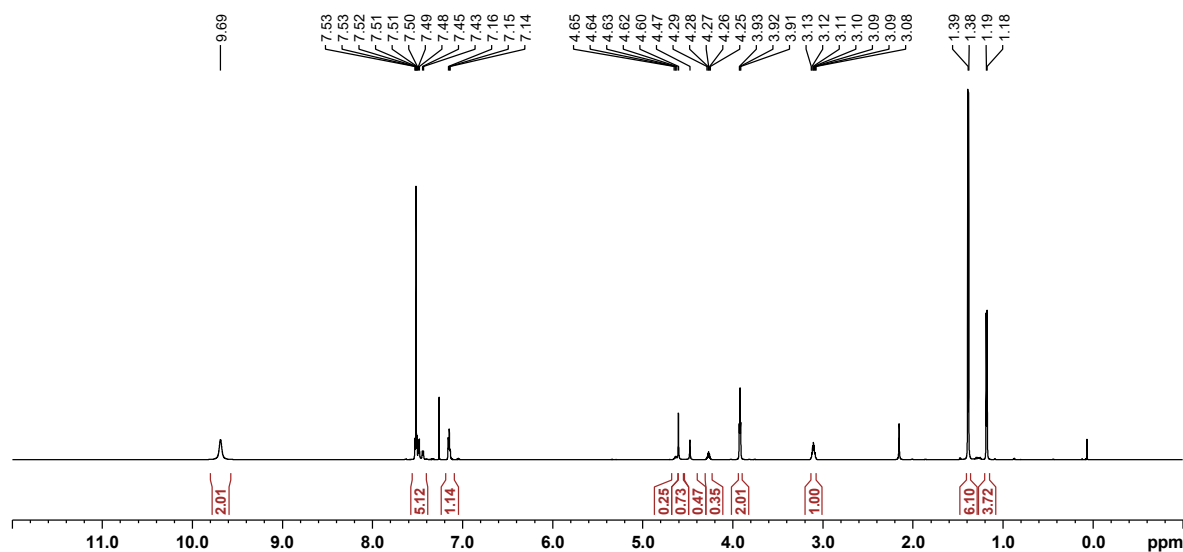
¹¹B NMR:¹⁹F NMR:**5.2.8. Reaction of secondary amine as hydrochloride salt with triphosgene**

In a glovebox, (4-bromobenzyl)-N-isopropyl amine hydrochloride (**19b**·HCl) (13.2 mg, 50.0 μmol, 1.00 equiv.) and triphosgene (4.9 mg, 16.7 μmol, 0.34 equiv.) were dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and transferred to a J. YOUNG NMR tube. The sample was heated on a shaking plate to 70 °C for 18 h. The formation of carbamoyl chloride **43** was observed by ¹H NMR spectroscopy (two rotamers, yield: approximately 40%), 2D NMR spectroscopy and GC-MS analysis.

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) before heating:



^1H NMR (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) after 18 h at 70 °C:



5.2.9. NMR-scale activation and hydrogenation of secondary amides

In a glovebox, a J. YOUNG NMR tube was charged with the *N*-substituted carboxamide substrate **18** (50 - 100 μmol , 1.00 equiv.), $\text{O}=\text{P}(\text{1-Naphth})_3$ (**42d**) (20.0 mol%), triphosgene (0.34 equiv.) and, if necessary, 2,6-lutidine (1.00 equiv.). The mixture was dissolved in 0.6 mL CDCl_3 and heated to 70 °C or 90 °C on a shaking plate. The reaction was monitored by ^1H NMR spectroscopy. After full conversion to the imidoyl chloride, $\text{B}(\text{2,3,6-}\text{F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) (2.00 - 20.0 mol%) was added.

4 bar H₂:

The sample was frozen in liquid nitrogen, the headspace was evacuated, and the sample was charged with molecular hydrogen at -196 °C. After sealing and thawing, the hydrogen pressure inside the sample reached approximately 4 bar. The sample was then heated to 70 °C or 90 °C on a shaking plate to ensure hydrogen exchange. After 20 h or 40 h, the NMR tube was cooled to room temperature and the crude reaction mixture was analyzed by ¹H NMR spectroscopy.

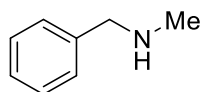
80 bar H₂:

The sample was charged with hydrogen (80 bar), and the stainless-steel high-pressure reactor was then heated to 70 °C or 90 °C in an oil bath. After 20 h or 40 h, the crude reaction mixture was transferred to a J. YOUNG NMR tube and analyzed by ¹H NMR spectroscopy.

5.2.10. General procedure for hydrogenation of secondary amides using phosphine oxide and FLP catalysis

In a glovebox, a J. YOUNG NMR tube was charged with the *N*-substituted carboxamide substrate **18** (500 μmol, 1.00 equiv.), O=P(1-Naphth)₃ (**42d**) (42.8 mg, 100 μmol, 20.0 mol%) and triphosgene (50.4 mg, 170 μmol, 0.34 equiv.). The mixture was dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and heated to 70 °C or 90 °C on a shaking plate. The reaction was monitored by ¹H NMR spectroscopy. After full conversion to the imidoyl chloride, the reaction mixture was transferred to a vial with B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) (10.1 mg, 25.0 μmol, 5.00 mol% or 20.2 mg, 50.0 μmol, 10.0 mol%) and was diluted with 2.4 mL CHCl₃. The sample was charged with hydrogen (80 bar), and the stainless-steel high-pressure reactor was then heated to 70 °C or 90 °C in an oil bath. After 20 h or 40 h, the reactor was cooled to room temperature and the pressure was released. The product mixture was diluted with DCM and washed with sat. aq. ammonia and sat. aq. Na₂CO₃. The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted three times with DCM. The combined organic layers were loaded with a small portion of silica and evaporated to dryness. After column chromatography, the amine was analyzed by NMR spectroscopy and mass spectrometry.

N-methylbenzylamine (**19a**)

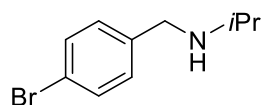


According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 3 h, and the reduction was performed with 5 mol%

$\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ at 90 °C for 20 h, DCM/EA 20:1 then EA, yellow oil, yield: 71% (42.8 mg, 353 μmol).

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.35 – 7.30 (m, 4H, H_{Ar}), 7.27 – 7.24 (m, 1H, H_{Ar}), 3.75 (s, 2H, NCH_2Ph), 2.46 (s, 3H, NCH_3), 1.78 (br, 1H, NH); $^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 140.1 (Cq), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.2 (CH), 56.2 (PhCH_2), 36.1 (NCH_3); **HRMS** ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}^+$): calc. m/z 122.0970, found 122.0970.

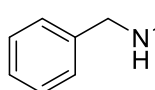
***N*-isopropyl-(4-bromobenzyl)amine (19b)**



According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 5 h, and the reduction was performed with 5 mol% $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ at 90 °C for 20 h; CH/EA 1:1; colorless oil, yield: 81% (92.0 mg, 403 μmol).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.44 – 7.41 (m, 2H, H_{Ar}), 7.22 – 7.19 (m, 2H, H_{Ar}), 3.73 (s, 2H, NCH_2), 2.83 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 1H, NCH), 1.46 (br, 1H, NH), 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 6H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 139.9 (Cq), 131.6 (CH), 130.0 (CH), 120.7 (Cq), 51.0 (CH_2), 48.3 (NCH), 23.0 (CH_3); **HRMS** ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NBr}^+$): calc. m/z 228.0388, found 228.0386.

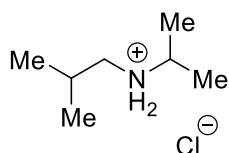
***N*-ethylbenzylamine (19c)**



According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 3 h, and the reduction was performed with 5 mol% $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ at 90 °C for 20 h, DCM/EA 20:1 then EA, yellow oil, yield: 62% (42.2 mg, 312 μmol).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.33 – 7.31 (m, 4H, H_{Ar}), 7.25 – 7.23 (m, 1H, H_{Ar}), 3.80 (s, 2H, NCH_2Ph), 2.69 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 2H, NCH_2CH_3), 1.42 (br, 1H, NH), 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 3H, NCH_2CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 140.7 (Cq), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 127.0 (CH), 54.1 (PhCH_2), 43.8 (NCH_2CH_3), 15.4 (CH_3); **HRMS** ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}^+$): calc. m/z 136.1126, found 136.1116.

***N*-isopropyl-*N*-isobutylamine hydrochloride (19d·HCl)**

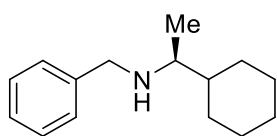


According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 30 min, and the reduction was performed with 5 mol% $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ at 90 °C for 20 h, DCM/EA 20:1 then EA, the collected

fractions were treated with HCl in Et₂O (0.75 mL, 0.75 mmol, 1.50 equiv.) before evaporation of the solvents, colorless solid, yield: 80% (60.8 mg, 401 μ mol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 9.25 (br, 2H, NH₂), 3.41 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, NCH(CH₃)₂), 2.73 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, NCH₂), 2.27 (tsept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, NCH₂CH(CH₃)₂), 1.48 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, NCH₂CH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 51.4 (NCH₂), 50.8 (NCH), 25.9 (NCH₂CH), 21.1 (NCH₂CH(CH₃)₂), 18.9 (NCH(CH₃)₂); **HRMS** (C₇H₁₈N⁺): calc. *m/z* 116.1439, found 116.1441.

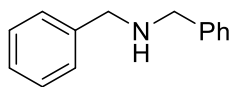
(S)-N-benzyl-(1-cyclohexylethyl)amine (19e)



According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 1 h, and the reduction was performed with 5 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 90 °C for 20 h, DCM/EA 20:1 then DCM/EA 5:1, colorless oil, yield: 73% (79.0 mg, 363 μ mol), *ee* = 96% (measured as benzamide derivative, see below).

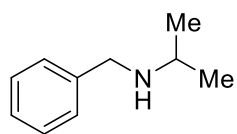
¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.35 – 7.30 (m, 4H, H_{Ar}), 7.26 – 7.22 (m, 1H, H_{Ar}), 3.86 (d, ²J_{HH} = 13.1 Hz, 1H, NCH₂), 3.73 (d, ²J_{HH} = 13.1 Hz, 1H, NCH₂Ph), 2.54 – 2.49 (m, 1H, NCH), 1.86 (br overlapped, 1H, NH), 1.77 – 1.65 (m, 5H, CH₂), 1.42 – 1.36 (m, 1H, NCHCH), 1.28 – 1.19 (m, 2H, CH₂), 1.17 – 1.11 (m, 1H, CH₂), 1.04 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, NCHCH₃) 1.03 – 0.97 (m, 2H, CH₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 141.3 (Cq), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 126.9 (CH), 57.2 (NCHCH), 51.7 (NCH₂Ph), 43.1 (NCHCH), 30.0 (CH₂), 28.2 (CH₂), 26.9 (CH₂), 26.8 (CH₂), 26.7 (CH₂), 16.9 (CH₃); **HRMS** (C₁₅H₂₄N⁺): calc *m/z* 218.1909, found 218.1898.

dibenzylamine (19f)



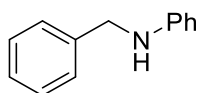
According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 5 h, and the reduction was performed with 5 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 90 °C for 20 h, DCM/EA 50:1 then DCM/EA 5:1, yellow oil, yield: 64% (63.1 mg, 320 μ mol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.35 – 7.32 (m, 8H, H_{Ar}), 7.27 – 7.26 (m, 1H, H_{Ar}), 7.26 – 7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 3.82 (s, 4H, NCH₂Ph), 1.77 (br, 1H, NH); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 140.3 (Cq), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 53.3 (PhCH₂); **HRMS** (C₁₄H₁₆N⁺): calc. *m/z* 198.1283, found 198.1267.

N-isopropylbenzylamine (19g)

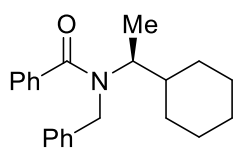
According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 70 °C for 5 h, and the reduction was performed with 5 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 70 °C for 20 h, DCM/EA 20:1 then EA, yellow oil, yield: 76% (56.9 mg, 381 μmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 7.32 – 7.31 (m, 4H, H_{Ar}), 7.26 – 7.22 (m, 1H, H_{Ar}), 3.79 (s, 2H, NCH₂Ph), 2.86 (sept, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, NCH), 1.37 (br, 1H, NH), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (126 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 140.9 (C_q), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 127.0 (CH), 51.8 (CH₂), 48.3 (NCH), 23.1 (CH₃); **HRMS** (C₁₀H₁₆N⁺): calc. *m/z* 150.1283, found 150.1271.

N-benzylaniline (19h)

According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 15 h with the addition of 2,6-lutidine (53.6 mg, 500 μmol, 1.00 equiv.), and the reduction was performed with 10 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 90 °C for 20 h, CH/EA 100:1, light brown solid, yield: 61% (55.9 mg, 305 μmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.39 – 7.38 (m, 2H, H_{Ar}), 7.36 – 7.34 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30 – 7.27 (m, 1H, H_{Ar}), 7.20 – 7.17 (m, 2H, H_{Ar}), 6.74 – 6.72 (m, 1H, H_{Ar}), 6.66 – 6.64 (m, 2H, H_{Ar}), 4.34 (s, 2H, NCH₂Ph), 4.03 (br, 1H, NH); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 148.3 (C_q), 139.6 (C_q), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 117.7 (CH), 113.0 (CH), 48.7 (PhCH₂); **HRMS** (C₁₃H₁₄N⁺): calc. *m/z* 184.1126, found 184.1115.

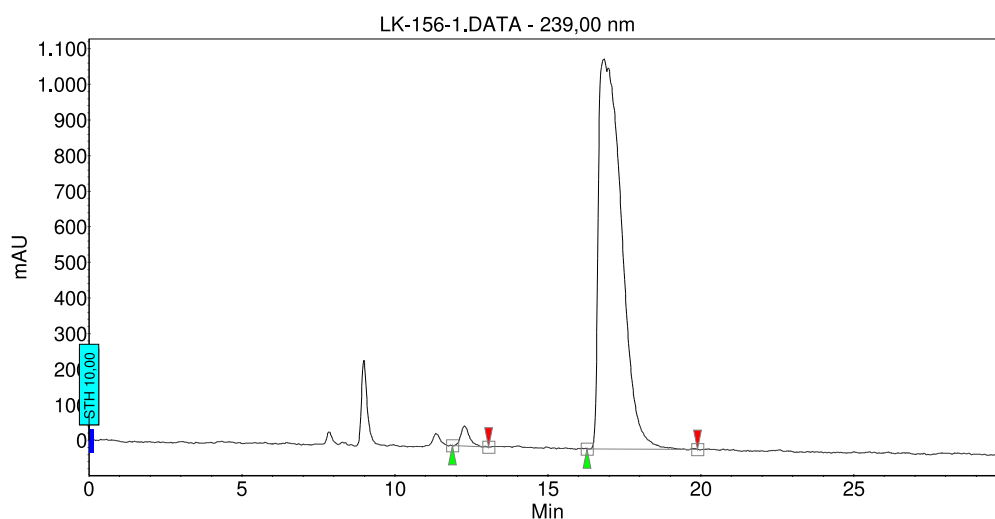
Derivatization for the determination of enantiomeric excess:

(*S*)-*N*-Benzyl-(1-cyclohexylethyl)amine (**19e**) (69.6 mg, 320 μmol, 1.00 equiv.) and triethylamine (0.06 mL, 400 μmol, 1.25 equiv.) were dissolved in DCM (0.39 mL, 0.83 M). The solution was cooled in an ice bath

and benzoyl chloride (0.04 mL, 320 μmol, 1.00 equiv.) was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. After diluting with DCM, the mixture was washed with aqueous HCl (1 M). The aqueous layer was extracted twice with DCM, and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was purified by column chromatography (silica, CH/EA 10:1). The colorless oil was characterized by NMR spectroscopy, mass spectroscopy and HPLC. The racemic amide was prepared in the same way starting from racemic amine.

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.44 – 7.39 (m, 5H, H_{Ar}), 7.33 – 7.30 (m, 3H, H_{Ar}), 7.24 – 7.22 (m, 2H, H_{Ar}), 5.06 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.2 Hz, 1H, NCH_2), 4.22 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.2 Hz, 1H, NCH_2), 3.57 (dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 1H, NCH), 1.72 – 1.58 (m, 5H, CH_2), 1.49 – 1.44 (m, 1H, NCHCH), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 3H, NCHCH_3), 1.09 – 0.96 (m, 3H, CH_2), 0.67 – 0.59 (m, 2H, CH_2); **^{13}C NMR** (126 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 173.3 (Cq), 139.4 (Cq), 137.6 (Cq), 129.4 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (CH), 60.8 (NCHCH), 44.5 (NCH_2Ph), 41.9 (NCHCH), 30.5 (CH_2), 30.4 (CH_2), 26.3 (CH_2), 26.1 (CH_2), 26.0 (CH_2), 18.1 (CH_3); **HRMS** ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NO}^+$): calc m/z 322.2171, found 322.2153; **HPLC** (IA, 15 °C, heptane/*i*PrOH 80/20, flow: 0.7 mL/min, 239 nm): t_{R} = 12.3 min (*R*), t_{R} = 16.8 min (*S*).

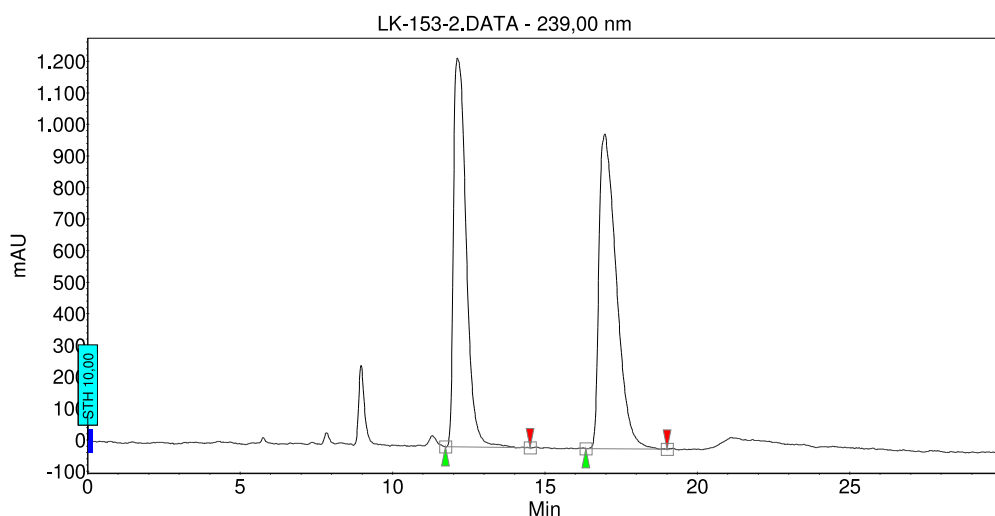
HPLC results:



Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [mAU]	Area [mAU.Min]	Area % [%]
1	UNKNOWN	12.28	1.86	55.9	18.0	1.860
2	UNKNOWN	16.84	98.14	1095.5	952.0	98.140
Total			100.00	1151.5	970.0	100.000

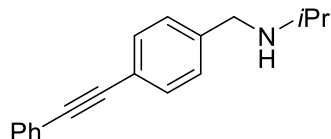
racemic sample:



Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [mAU]	Area [mAU.Min]	Area % [%]
1	UNKNOWN	12.12	47.63	1233.9	597.0	47.630
2	UNKNOWN	16.97	52.37	998.0	656.4	52.370
Total			100.00	2231.9	1253.4	100.000

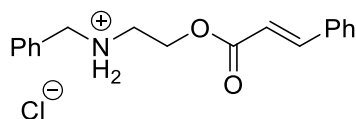
***N*-isopropyl-(4-(phenylethynyl)benzyl)amine (19i)**



According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 4 h, and the reduction was performed with 5 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 90 °C for 20 h, DCM/EA 20:1 then EA, light yellow oil, yield: 89% (111 mg, 445 μmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.53 – 7.52 (m, 2H, H_{Ar}), 7.50 – 7.49 (m, 2H, H_{Ar}), 7.36 – 7.30 (m, 5H, H_{Ar}), 3.80 (s, 2H, NCH₂), 2.85 (sept, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, NCH(CH₃)₂), 1.32 (br, 1H, NH), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 141.4 (Cq), 131.8 (CH), 131.7 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 123.5 (Cq), 121.8 (Cq), 89.5 (Cq), 89.2 (Cq), 51.5 (NCH₂), 48.3 (NCH), 23.1 (CH₃); HRMS (C₁₈H₂₀N⁺): calc *m/z* 250.1596, found 250.1572.

***N*-benzyl-2-(cinnamoyloxy)ethanamine hydrochloride (19j·HCl)**

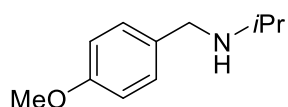


According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 70 °C for 7 h with the addition of 2,6-lutidine (53.6 mg, 500 μmol, 1.00 equiv.), and the reduction was performed with 10 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 70 °C for 20 h, DCM/EA 10:1.

For further purification, the yellow oil was dissolved in Et₂O and HCl in Et₂O (0.75 mL, 0.75 mmol, 1.50 equiv.) was added. The resulting suspension was centrifuged (3000 rpm for 10 min) and the supernatant solution was removed. The ammonia salt was washed twice with Et₂O. White solid, yield: 58% (92.1 mg, 290 μ mol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 9.72 (br, 2H, NH₂), 7.83 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H, PhCH=CH), 7.73 – 7.72 (m, 2H, H_{Ar}), 7.63 – 7.61 (m, 2H, H_{Ar}), 7.45 – 7.40 (m, 6H, H_{Ar}), 6.63 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 1H, PhCH=CH), 4.46 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2H, OCH₂), 4.22 (br, 2H, NCH₂Ph), 3.26 (br, 2H, OCH₂CH₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 165.8 (Cq), 145.2 (CH), 134.0 (Cq), 131.9 (Cq), 130.6 (CH), 130.2 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 117.5 (CH), 59.6 (CH₂), 50.1 (CH₂), 45.0 (CH₂); **HRMS** (C₁₈H₂₀NO₂⁺): calc *m/z* 282.1494, found 282.1490.

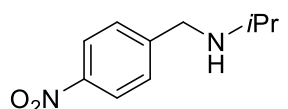
***N*-isopropyl-(4-methoxybenzyl)amine (19k)**



According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 1 h, and the reduction was performed with 5 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 90 °C for 20 h, DCM/EA 50:1 then CH/EA 1:1, yellow oil, yield: 95% (85.1 mg, 475 μ mol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.25 – 7.23 (m, 2H, H_{Ar}), 6.87 – 6.85 (m, 2H, H_{Ar}), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.72 (s, 2H, NCH₂), 2.85 (sept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, NCH(CH₃)₂), 1.97 (br, 1H, NH), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 158.8 (Cq), 132.5 (Cq), 129.5 (CH), 114.0 (CH), 55.4 (OCH₃), 51.0 (CH₂), 48.1 (NCH), 22.9 (CHCH₃); **HRMS** (C₁₁H₁₈NO⁺): calc *m/z* 180.1388, found 180.1384.

***N*-isopropyl-(4-nitrobenzyl)amine (19l)**



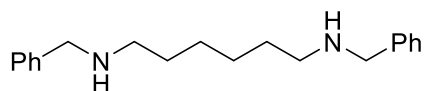
According to the general procedure 5.2.10, the activation was performed at 90 °C for 10 h, and the reduction was performed with 10 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ at 90 °C for 40 h, DCM/EA 50:1 then EA, yellow oil, yield: 86% (83.9 mg, 432 μ mol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 8.18 – 8.17 (m, 2H, H_{Ar}), 7.52 – 7.50 (m, 2H, H_{Ar}), 3.89 (s, 2H, NCH₂), 2.85 (sept, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, NCH(CH₃)₂), 1.40 (br, 1H, NH), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 148.9 (Cq), 147.1 (Cq), 128.7 (CH), 123.7 (CH), 51.0 (CH₂), 48.6 (NCH), 23.1 (CH₃); **HRMS** (C₁₀H₁₅N₂O₂⁺): calc *m/z* 195.1134, found 195.1134.

5.2.11. General procedure for FLP-catalyzed hydrogenation of bis and tris amides

In a glovebox a crimp seal glass vial was charged with the bis- or tris amide **46** (500 μmol , 1.00 equiv.) and SOCl_2 (5.00 mmol, 10.0 equiv. for bis amides or 7.50 mmol, 15.0 equiv. for tris amide). The mixture was heated to 70 °C for 1 h to 4 h. The volatiles were removed under vacuum and $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) (25.0 μmol , 5.00 mol% to 75.0 μmol , 15.0 mol%) and CHCl_3 (3 mL) were added. The sample was charged with hydrogen (80 bar), and the stainless-steel high-pressure reactor was then heated to 70 °C in an oil bath. After 24 h or 48 h, the reactor was cooled to room temperature and the pressure was released. The product mixture was diluted with DCM and washed with sat. aq. Na_2CO_3 . The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted three times with DCM. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was suspended in pentane. After filtration over a small amount of CELITE®, pentane was evaporated under reduced pressure and the amine was analyzed by NMR spectroscopy and mass spectrometry.

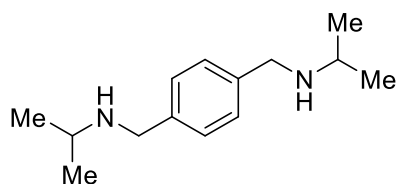
N,N'-dibenzylhexane-1,6-diamine (**48b**)



According to the general procedure 5.2.11, the activation was performed at 70 °C for 1 h and the hydrogenation was performed with 5 mol% $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) at 70 °C for 24 h, yellow oil, yield: 73% (108 mg, 363 μmol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.37 – 7.30 (m, 8H, H_{Ar}), 7.25 – 7.23 (m, 2H, H_{Ar}), 3.78 (s, 4H, NCH_2Ph), 2.62 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 4H, NCH_2CH_2), 1.53 – 1.49 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.43 (br, 2H, NH), 1.34 – 1.32 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 140.7 (Cq), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 127.0 (CH), 54.2 (CH_2), 49.6 (CH_2), 30.2 (CH_2), 27.4 (CH_2); **HRMS** ($\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2^+$): calc. m/z 297.2331, found 297.2331.

N,N'-bis(isopropyl)-1,4-benzenedimethanamine (**48c**)

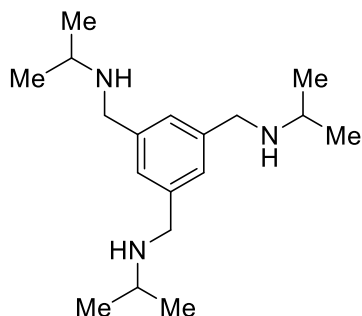


According to the general procedure 5.2.11, the activation was performed at 70 °C for 4 h and the hydrogenation was performed with 10 mol% $\text{B}(2,3,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ (**1c**) at 70 °C for 48 h, yellow oil, yield: 65% (71.1 mg, 323 μmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.27 (s, 4H, H_{Ar}), 3.76 (s, 4H, NCH_2), 2.84 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 2H, NCH), 1.24 (br, 2H, NH), 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 12H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR**

(126 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 139.6 (Cq), 128.3 (CH), 51.5 (CH₂), 48.2 (CH), 23.1 (CH₃); **HRMS** (C₁₄H₂₅N₂⁺): calc. m/z 221.2018, found 221.2034.

***N,N',N''*-tris(isopropyl)-1,3,5-benzenetrimethanamine (48d)**



According to the general procedure 5.2.11, the activation was performed with the addition of 2,6-lutidine (1.50 mmol, 3.00 equiv.) and CHCl₃ (6 mL) at 70 °C for 2 h and the hydrogenation was performed with 15 mol% B(2,3,6-F₃-C₆H₂)₃ (**1c**) at 70 °C for 48 h, yellow oil, yield: 68% (98.8 mg, 339 μ mol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.15 (s, 3H, H_{Ar}), 3.75 (s, 6H, NCH₂), 2.85 (sept, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 3H, NCH), 1.29 (br, 3H, NH), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 18H, NCH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 141.2 (Cq), 126.6 (CH), 51.9 (CH₂), 48.5 (CH), 23.1 (CH₃); **HRMS** (C₁₈H₃₄N₃⁺): calc. m/z 292.2753, found 292.2754.

5.2.12.FLP-catalyzed hydrogenation of trifluoro acetamides

5.2.12.1. Optimization of imidoyl chloride formation

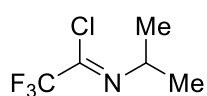
In a glovebox, the trifluoro acetamide **51** (100 μ mol, 1.00 equiv.) and the reagent(s) were dissolved in 0.6 mL of solvent and transferred to a J. YOUNG NMR tube. The sample was heated on a shaking plate or in an oil bath, and the reaction mixture was analyzed by ¹H NMR spectroscopy.

Table 3: Conversion of trifluoro acetamides **51** to corresponding imidoyl chlorides **52**.

$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{R} \xrightarrow[\text{solvent, time, temperature}]{\text{reagent}} \text{F}_3\text{C}-\overset{\text{Cl}}{\parallel}\text{C}=\text{N}^-\text{R}$						
entry	R	reagent (equiv.)	solvent	temp. [°C]	time [h]	yield ^a [%]
1	<i>i</i> Pr (51a)	SOCl ₂ (10)	CDCl ₃	70	4	0
2	<i>i</i> Pr (51a)	SOCl ₂ (10), 2,6-lutidine (1)	CDCl ₃	70	4	<10 ^b
3	<i>i</i> Pr (51a)	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	2	70
4	<i>i</i> Pr (51a)	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	18	70
5	<i>i</i> Pr (51a)	O=P(1-Naphth) ₃ (0.2), CO(OCCL ₃) ₂ (0.34)	CDCl ₃	90	18	0
6	CH(CH ₃)Cy (51c)	O=P(1-Naphth) ₃ (0.2), CO(OCCL ₃) ₂ (0.34)	CDCl ₃	90	18	0
7	CH(CH ₃)Cy (51c)	O=P(1-Naphth) ₃ (0.2), CO(OCCL ₃) ₂ (0.34), 2,6-lutidine (1)	CDCl ₃	90	18	<10
8	CH(CH ₃)Cy (51c)	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	3	70
9	CH(CH ₃)Cy (51c)	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	25	70
10	Bn (51b)	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	3	75
11	Bn (51b)	PPh ₃ (1.1), CCl ₄ (10)	CD ₂ Cl ₂	60	22	75

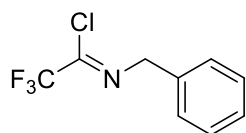
^a determined by ¹H NMR spectroscopy; for yield calculation, signals of all species were integrated and compared,^b side products were observed.**5.2.12.2. General procedure for synthesis of CF₃-substituted imidoyl chlorides**

According to a modified literature procedure,^[111] the trifluoro acetamide **51** (1.00 equiv.) and PPh₃ (1.10 equiv.) were dissolved in a 1:1 mixture of DCM and CCl₄ (2 mL/1 mmol amide) and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 3 h under argon atmosphere. The solvent was carefully removed under reduced pressure, the residue was suspended in dry pentane and filtered over silica in a glovebox.

***N*-isopropyl-2,2,2-trifluoroacetimidoyl chloride (52a)**

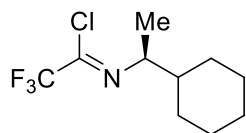
Synthesis of the imidoyl chloride was performed according to the general procedure 5.2.12.2, after the reaction the vial was evacuated and the volatiles were collected in a SCHLENK bomb in liquid nitrogen, the imidoyl chloride was obtained as a solution in DCM. Yield was determined by ^1H NMR using HMB as internal standard. Yield: 33% (28.4 mg, 164 μmol , solution in DCM).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 4.06 – 3.98 (m, 1H, NCH), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 6H, NCH(CH_3) $_2$); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = -71.7 (s).

***N*-benzyl-2,2,2-trifluoroacetimidoyl chloride (52b)**

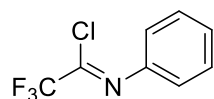
Synthesis of the imidoyl chloride was performed according to the general procedure 5.2.12.2, colorless oil, yield: 71% (316 mg, 1.42 mmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.40 – 7.30 (m, 5H, H_{Ar}), 4.84 (s, 2H, NCH $_2$); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = -71.4 (s).

***(S)*-*N*-(1-cyclohexylethyl)-2,2,2-trifluoroacetimidoyl chloride (52c)**

Synthesis of the imidoyl chloride was performed according to the general procedure 5.2.12.2, colorless oil, yield: 74% (180 mg, 745 μmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 3.65 (dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 1H, NCH), 1.78 – 1.71 (m, 3H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 1.67 – 1.62 (m, 2H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 1.53 – 1.46 (m, 1H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 1.29 – 1.09 (m, 3H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 1.16 (superimposed d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, NCHCH $_3$), 0.99 – 0.91 (m, 2H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = -71.4 (s).

***N*-phenyl-2,2,2-trifluoroacetimidoyl chloride (52d)**

Synthesis of the imidoyl chloride was performed according to the general procedure 5.2.12.2, colorless oil, yield: 61% (126 mg, 606 μmol).

^1H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.47 – 7.42 (m, 2H, H_{Ar}), 7.33 – 7.28 (m, 1H, H_{Ar}), 7.12 – 7.08 (m, 2H, H_{Ar}); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = -71.6 (s).

The NMR data are in agreement with the literature.^[111]

5.2.12.3. Optimization of hydrogenation of CF₃-substituted imidoyl chlorides

4 bar H₂:

In a glovebox, the CF₃-substituted imidoyl chloride **52c** (50.0 μmol, 1.00 equiv.), the borane and the additive were dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and transferred to a J. YOUNG NMR tube with Teflon cap. The sample was then frozen in liquid nitrogen, the headspace was evacuated, and the sample was charged with hydrogen at -196 °C. After sealing and thawing, the hydrogen pressure inside the sample reached approximately 4 bar. The sample was heated on a shaking plate to ensure hydrogen exchange. After the given time (see Table 4), the NMR tube was cooled to room temperature, and the crude reaction mixture was analyzed by ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopy.

80 bar H₂:

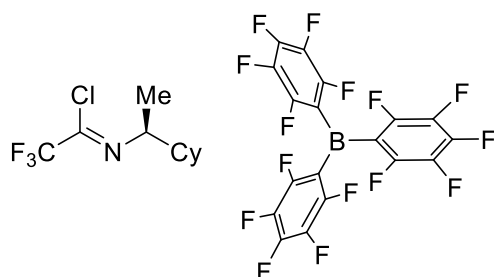
In a glovebox, the CF₃-substituted imidoyl chloride **52c** (50.0 μmol, 1.00 equiv.), the borane and the additive were dissolved in 0.6 mL CDCl₃. The sample was transferred to a Milireactor, charged with 80 bar hydrogen, and heated in an oil bath. After the given time (see Table 4), the crude reaction mixture was transferred to an NMR tube and analyzed by ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopy.

Table 4: Hydrogenation of the CF₃-substituted imidoyl chloride **52c**.

entry	BAr ₃ (mol%)	additive (mol%)	H ₂ [bar]	temp. [°C]	time [h]	yield ^a [%]
1	B(2,3,6-F ₃ -C ₆ H ₂) ₃ (1c) (10)	-	4	70	20	0
2	B(2,3,6-F ₃ -C ₆ H ₂) ₃ (1c) (10)	2,6-lutidine (53) (10)	4	70	17	0
3	B(2,3,6-F ₃ -C ₆ H ₂) ₃ (1c) (10)	2,6-lutidine (53) (10)	80	70	24	0
4	B(2,3,6-F ₃ -C ₆ H ₂) ₃ (1c) (10)	BMIM Cl (24a) (10)	4	70	20	0
5	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (100)	2,6-dichloropyridine (54) (100)	4	70	22	60
6	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (100)	2,6-dichloropyridine (54) (100)	4	70	42	70
7	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (20)	2,6-dichloropyridine (54) (20)	4	70	45	15
8	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (20)	2,6-dichloropyridine (54) (20)	80	70	45	25
9	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (20)	2,6-dichloropyridine (54) (20)	4	90	45	20
10	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (20)	2,6-dichloropyridine (54) (20)	80	90	45	25
11	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (20)	-	4	90	19	<5
12	B(2,3,6-F ₃ -C ₆ H ₂) ₃ (1c) (20)	2,6-dichloropyridine (54) (20)	4	90	20	0
13	B(2,3,6-F ₃ -C ₆ H ₂) ₃ (1c) (20)	2-chloro-6-methyl- pyridine (55) (20)	4	90	20	0
14	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (100)	2,6-dichloropyridine (54) (100)	4	90	20	65
15	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a) (100)	2,6-dichloropyridine (54) (100)	4	90	40	80

^a determined by ¹H NMR spectroscopy; for yield calculation, signals of all species were integrated and compared.

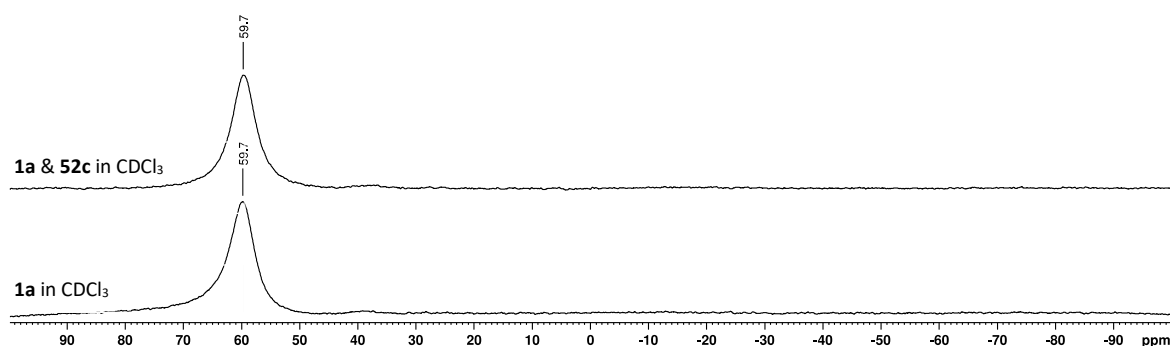
5.2.12.4. NMR spectroscopic investigation of borane **1a** and CF₃-substituted imidoyl chloride **52c**



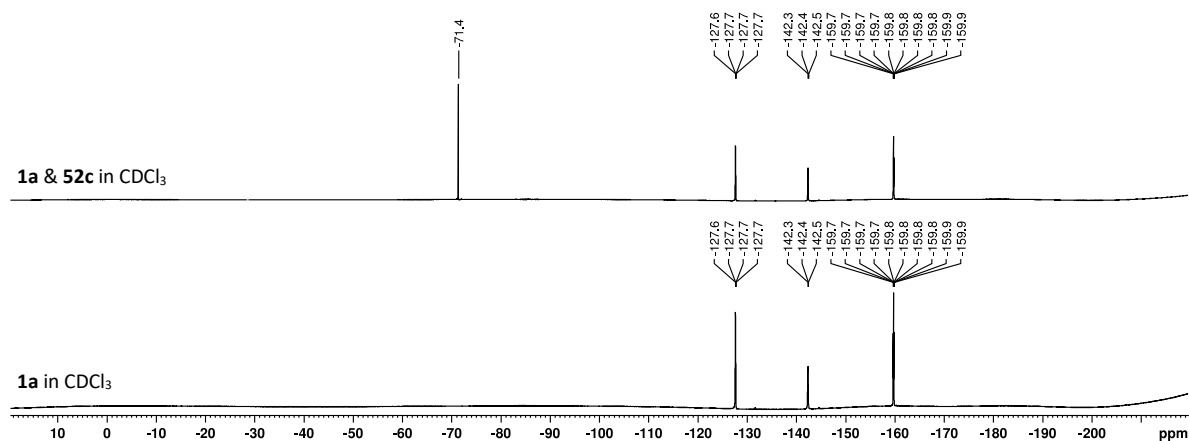
In a glovebox, B(C₆F₅)₃ (**1a**) (10.2 mg, 20.0 μmol, 1.00 equiv.) and (S)-N-(1-cyclohexylethyl)-2,2,2-trifluoroacetimidoyl chloride (**52c**) (4.8 mg, 20.0 μmol, 1.00 equiv.) were dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and transferred to a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap.

The sample was analyzed by ¹¹B and ¹⁹F NMR spectroscopy. No adduct formation was observed.

¹¹B NMR:



¹⁹F NMR:

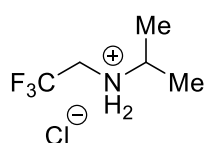


5.2.12.5. General procedure for hydrogenation of CF₃-substituted imidoyl chlorides

In a glovebox, the CF₃-substituted imidoyl chloride **52** (100 μmol, 1.00 equiv.), B(C₆F₅)₃ (**1a**) (100 μmol, 1.00 equiv.) and 2,6-dichloropyridine (100 μmol, 1.00 equiv.) were dissolved in 0.6 mL CDCl₃ and transferred to a J. Young NMR tube with Teflon cap. The sample was then frozen in liquid nitrogen, the headspace was evacuated, and the sample was charged with hydrogen at -196 °C. After sealing and thawing, the hydrogen pressure inside the sample

reached approximately 4 bar. The sample was heated to 90 °C on a shaking plate to ensure hydrogen exchange. After 48 h, the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was suspended in Et₂O using an ultrasonic bath. The suspension was centrifuged (6000 rpm for 5 min) and the supernatant solution was removed. This washing cycle was repeated twice. After drying, the ammonia salt was analyzed by NMR spectroscopy and mass spectrometry.

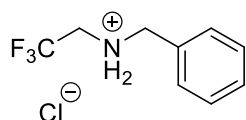
***N*-isopropyl-2,2,2-trifluoroethan ammonium chloride (56a·HCl)**



Hydrogenation of the imidoyl chloride was performed according to the general procedure 5.2.12.5, HMB (1.6 mg, 10 μmol) was used as an internal standard to weigh in the imidoyl chloride solution, white solid, yield: 76% (13.5 mg, 76.0 μmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 9.98 (br, 2H, NH₂), 4.02 (q, ³J_{HF} = 9.5 Hz, 2H, NCH₂), 3.40 (sept, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, NCH), 1.30 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 123.4 (q, ¹J_{CF} = 278.4, CF₃), 51.0 (CH), 43.5 (q, ²J_{CF} = 33.7, NCH₂CF₃), 18.2 (CH₃); **¹⁹F NMR** (659 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = -66.0 (s); **HRMS** (C₅H₁₁NF₃⁺): calc. *m/z* 142.0844, found 142.0828.

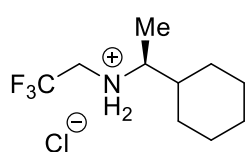
***N*-benzyl-2,2,2-trifluoroethan ammonium chloride (56b·HCl)**



Hydrogenation of the imidoyl chloride was performed according to the general procedure 5.2.12.5, white solid, yield: 77% (17.3 mg, 76.7 μmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 10.44 (br, 2H, NH₂), 7.61 – 7.59 (m, 2H, H_{Ar}), 7.45 – 7.41 (m, 3H, H_{Ar}), 4.22 (s, 2H, NCH₂Ph), 3.94 (q, ³J_{HF} = 9.5 Hz, 2H, NCH₂CF₃); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 131.4 (Cq), 130.5 (CH), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 123.3 (q, ¹J_{CF} = 278.5 Hz, CF₃), 50.7 (NCH₂Ph), 45.8 (q, ²J_{CF} = 33.7, NCH₂CF₃); **¹⁹F-NMR** (659 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = -65.7 (s); **HRMS** (C₉H₁₁NF₃⁺): calc. *m/z* 190.0844, found 190.0858.

(*S*)-*N*-(1-cyclohexylethyl)-2,2,2-trifluoroethan ammonium chloride (56c·HCl)



Hydrogenation of the imidoyl chloride was performed according to the general procedure 5.2.12.5, white solid, yield: 70% (17.1 mg, 69.6 μmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 10.08 (br, 1H, NH₂), 9.63 (br, 1H, NH₂), 4.04 (br, 2H, NCH₂), 3.14 (br, 1H, NCH), 1.80 – 1.71 (m, 4H, NCHCH & CH₂), 1.64 – 1.56

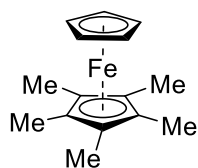
(m, 2H, CH₂), 1.26 – 1.17 (m, 2H, CH₂), 1.21 (superimposed d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 3H, NCHCH₃), 1.13 – 1.02 (m, 2H, CH₂), 1.01 – 0.96 (m, 1H, CH₂); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = 123.3 (q, ¹J_{CF} = 277.4 Hz, CF₃), 59.4 (NCH), 44.0 (q, ²J_{CF} = 33.4 Hz, NCH₂CF₃), 38.1 (NCHCH), 29.4 (CH₂), 25.8 (CH₂), 25.6 (CH₂), 25.2 (CH₂), 11.6 (CH₃); ¹⁹F NMR (659 MHz, 298 K, (CD₃)₂SO) δ = -65.4 (s); HRMS (C₁₀H₁₉NF₃⁺): calc. *m/z* 210.1470, found 210.1476.

5.3. Catalytic application of Lewis superacids

5.3.1. Synthesis of the ferrocenyl boranes and their precursors

FcB(C₆F₅)₂ (**38a**)^[97a] and FcB(C₆Cl₅)₂ (**38b**)^[97b] were prepared in the working group according to literature procedures. FcB(OC₆Cl₅)₂ (**38c**), FcB(O₂C₆Cl₄) (**38d**) and Cp*Fe(C₅H₄BBr₂)^[144] were provided by the BREHER working group. HB(C₆F₅)₂^[145] was prepared according to a previously described procedure and the NMR data were in agreement with the literature.

1,2,3,4,5-pentamethylferrocene (**82a**)

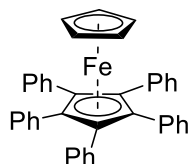


According to a modified literature procedure,^[118] a suspension of anhydrous FeCl₂ (1.27 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv.) in THF (60 mL) was vigorously stirred for over 1 h in a SCHLENK flask in the dark under argon atmosphere. In a separate SCHLENK flask, pentamethylcyclopentadiene (1.36 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in THF (16 mL) and cooled to -80 °C. A solution of *n*BuLi (2.5 M in hexane, 4.0 mL, 10 mmol, 1.0 equiv.) was added and the mixture warmed to ambient temperature. After 2 h of stirring, the reaction mixture was added to the FeCl₂·THF solution and stirred at room temperature for 1 h. Then, a solution of lithium cyclopentadienide (0.72 g, 10.0 mmol, 1.00 equiv.) in THF (10 mL) was slowly added to the Cp*FeCl solution and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After quenching with water, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in DCM and washed several times with water. The organic layer was dried over MgSO₄, and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica, CH), but the desired product was still contaminated with approximately 5% ferrocene. Further purification was achieved by reversed-phase flash chromatography (C18 12g, gradient of 10% to 100% MeCN/H₂O). Pentamethylferrocene was obtained as an orange solid. Yield: 47% (1.20 g, 4.69 mmol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 3.72 (s, 5H, C_5H_5), 1.86 (s, 15H, CH_3); ^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 80.5 (Cq), 71.7 (CH), 11.6 (CH_3).

The NMR data are in agreement with the literature.^[118]

1,2,3,4,5-pentaphenylferrocene (82b)

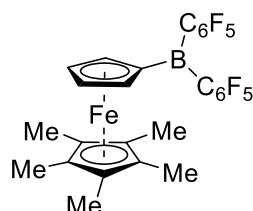


A SCHLENK flask was charged with anhydrous FeCl_2 (285 mg, 2.24 mmol, 1.00 equiv.) and THF (14 mL) and the resulting suspension was vigorously stirred for over 1 h in a in the dark under argon atmosphere. In a separate SCHLENK flask, pentaphenylcyclopentadiene (1.00 g, 2.24 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in THF (7 mL) and cooled to -80°C . A solution of $n\text{BuLi}$ (2.5 M in hexane, 0.9 mL, 2.2 mmol, 1.0 equiv.) was added and the mixture warmed to ambient temperature. After 2 h, the reaction mixture was added to the $\text{FeCl}_2\cdot\text{THF}$ solution and stirred at room temperature for 1 h. Finally, a solution of lithium cyclopentadienide (161 mg, 2.24 mmol, 1.00 equiv.) in THF (3 mL) was slowly added and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After quenching with water, the mixture was filtered over silica. The layers were separated, and the aqueous layer was extracted two times with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 , and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica, CH) and the product was obtained as an orange solid. Yield: 6% (74 mg, 0.13 mmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 7.14 – 7.10 (m, 5H, H_{Ar}), 7.09 – 7.04 (m, 20H, H_{Ar}), 4.22 (s, 5H, C_5H_5).

The NMR data are in agreement with the literature.^[146]

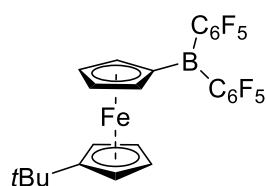
$\text{Me}_5\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (38e)



In a glovebox, a SCHLENK bomb with Teflon tap was charged with Cp^*FeCp (512 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.), $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (692 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) and toluene (12 mL, 0.17 M). The reaction mixture was heated to 80°C for 19 h. The solvent was removed under vacuum and the dark violet residue was extracted with hexane. The solution was reduced in volume and stored overnight at -20°C . The supernatant was removed, and the dark blue crystals were dried under vacuum. Yield: 89% (1.07 g, 1.78 mmol). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by self-crystallization in hexane at -20°C .

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 4.56 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 4.23 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 1.78 (s, 15H, CH_3); **^{11}B NMR** (160 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 59.0 (s); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 145.4 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 243.9 Hz, Cq, CF), 141.5 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 254.0 Hz, Cq, CF), 137.6 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 252.4 Hz, Cq, CF), 116.2 (Cq, *ipso*- C_6F_5), 83.7 (Cq, Cp*), 83.7 (CH), 80.3 (CH), 11.4 (CH_3); No signal was observed for the boron bound carbon of $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$; **^{19}F NMR** (659 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = -128.13 – -128.18 (m), -152.30 – -152.36 (m), -161.81 – -161.89 (m).

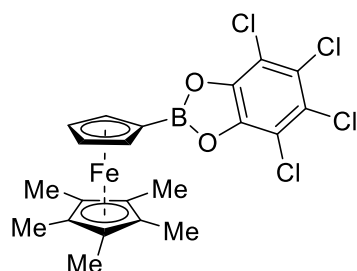
$t\text{BuFcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (38f)



In a glovebox, a SCHLENK bomb with Teflon tap was charged with $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)\text{FeCp}$ (484.3 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.), $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (692 mg, 2.00 mmol, 1.00 equiv.) and toluene (12 mL, 0.17 M). The reaction mixture was heated to 80 °C for 19 h. The solvent was removed under vacuum and the residue was extracted with hexane. The solution was reduced in volume and stored overnight at -20 °C. The supernatant was removed, and the red crystals were dried under vacuum. Further purification was achieved by recrystallization from pentane. Yield: 39% (455 mg, 0.78 mmol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 5.10 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 4.46 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$), 4.27 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 4.24 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$), 1.06 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **^{11}B NMR** (160 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 55.2 (s); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 145.6 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 243.2 Hz, Cq, CF), 141.6 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 254.4 Hz, Cq, CF), 137.5 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 251.8 Hz, Cq, CF), 115.0 (Cq, *ipso*- C_6F_5), 105.6 (Cq, $\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$), 79.9 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 77.4 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 68.7 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$), 67.2 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}$), 31.0 (CH_3), 30.5 (Cq, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); **^{19}F NMR** (659 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = -128.95 – -128.99 (m), -152.68 – -152.74 (m), -161.66 – -161.72 (m).

$\text{Me}_5\text{FcB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)$ (38g)



$\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ (236 mg, 0.95 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in toluene (20 mL, 0.05 M) and cooled to -78 °C. A solution of $n\text{BuLi}$ (2.5 M in hexane, 0.76 mL, 1.90 mmol, 2.00 equiv.) was added and the mixture warmed to ambient temperature. After 30 minutes of stirring, the reaction mixture was cooled again to -78 °C and added to a solution of $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)$ (405 mg, 0.95 mmol, 1.00 equiv.) in toluene (20 mL) at -78 °C. The mixture was warmed to ambient temperature, stirred for one

hour and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was washed with small amounts of hexane. After drying, the product was obtained as a yellow solid. Yield: 79% (385 mg, 0.75 mmol).

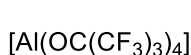
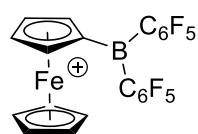
^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 4.24 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 4.16 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 1.77 (s, 15H, CH_3); ^{11}B NMR (160 MHz, 303 K, CDCl_3) δ = 35.4 (s); ^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 145.3 (Cq, CO), 126.6 (Cq, CCl), 116.2 (Cq, CCl), 81.5 (Cq, Cp*), 77.9 (CH), 76.6 (CH), 11.0 (CH_3). No signal was observed for the boron bound carbon of $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$.

5.3.2. General procedure for oxidation of ferrocenyl boranes

$\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^{[147]}$ and $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{[148]}$ (Ar^{F} = 3,5-(CF_3) $_2$ - C_6H_3 , synthesis in DCM instead of Et_2O) were prepared according to previously described procedures and the NMR data were in agreement with the literature.^[149]

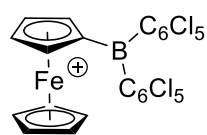
In a glovebox, the ferrocenyl borane **38** (200 μmol , 1.00 equiv. or 50 μmol , 1.0 equiv.) and $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (200 μmol , 1.00 equiv.) or $\text{Ag}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (50 μmol , 1.0 equiv.) were dissolved in DCM (2 mL, 0.1 M). After stirring at room temperature for 30 minutes, the reaction mixture was filtered. The resulting solution was layered with hexane and stored overnight at -20°C . The supernatant was removed, the crystalline solid was washed with hexane and dried under reduced pressure.

$[\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**57a**)



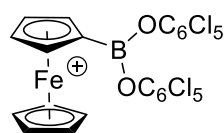
According to general procedure 5.3.2, yield: 86% (256 mg, 171 μmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 38.51 (br, 5H, C_5H_5), 31.86 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 28.65 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$); ^{11}B NMR (160 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 46.8 (s); ^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ = 348.3 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 324.1 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 279.7 (C_5H_5), 243.9 (Cq, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 135.4 (overlapping d, $^1J_{\text{CF}}$ = 259.0 Hz, C_6F_5), 135.3 (overlapping d, $^1J_{\text{CF}}$ = 259.0 Hz, C_6F_5), 134.3 (*ipso*- C_6F_5), 123.9 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 246.3 Hz, C_6F_5), 121.2 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 292.8 Hz, CF_3), 78.9 ($\text{C}(\text{CF}_3)_3$); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ = -76.38 (s), -121.50 (br), -150.87 (br), -162.53 (br); ^{27}Al NMR (182 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ = 34.20 (s).

[FcB(C₆Cl₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (57b)

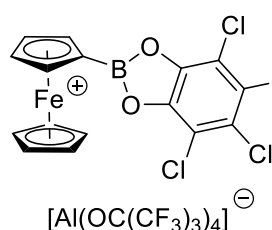
According to general procedure 5.3.2, yield: 81% (268 mg, 161 μmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ = 37.59 (br, 5H, C₅H₅), 30.16 (br, 2H, C₅H₄B), 26.79 (br, 2H, C₅H₄B); ¹¹B NMR (160 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 61.5 (s); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ = 362.2 (CH, C₅H₄B), 293.2 (CH, C₅H₄B), 275.7 (C₅H₅), 197.3 (Cq, C₅H₄B), 176.6 (*ipso*-C₆Cl₅), 133.8 (C₆Cl₅), 131.1 (*para*-C₆Cl₅), 121.3 (q, ¹J_{CF} = 293.9 Hz, CF₃), 116.6 (C₆Cl₅), 79.1 (C(CF₃)₃); ¹⁹F NMR (659 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ = -76.33 (s).

[FcB(OC₆Cl₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (57c)

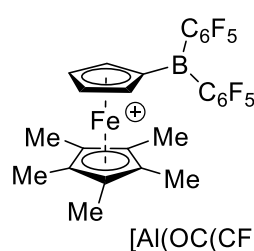
According to general procedure 5.3.2 starting from FcB(OC₆Cl₅)₂ (**38c**) (87.2 mg, 120 μmol), yield: 88% (178 mg, 105 μmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 34.13 (br, 5H, C₅H₅), 32.07 (br, 2H, C₅H₄B), 29.05 (br, 2H, C₅H₄B); ¹¹B NMR (160 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 35.4 (s); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ = 314.1 (C₅H₅), 290.0 (very br, C₅H₄B), 283.7 (very br, C₅H₄B), 138.9 (*ipso*-C₆Cl₅), 130.2 (C₆Cl₅), 129.3 (*para*-C₆Cl₅), 121.1 (q, ¹J_{CF} = 293.0 Hz, CF₃), 119.5 (C₆Cl₅), 78.8 (C(CF₃)₃). No signal was observed for the boron bound carbon of C₅H₄B. ¹⁹F NMR (282 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ = -76.37 (s); ²⁷Al NMR (182 MHz, 298 K, CD₂Cl₂) δ = 34.06 (s).

[FcB(O₂C₆Cl₄)][Al(OC(CF₃)₃)₄] (57d)

According to general procedure 5.3.2, yield: 53% (149 mg, 106 μmol).

NMR spectra could not be obtained due to poor solubility.

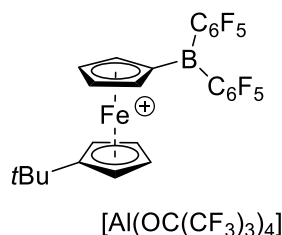
[Me₅FcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (57e)

According to general procedure 5.3.2, yield: 60% (189 mg, 120 μmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CD₂Cl₂) δ = 22.30 (br, 2H, C₅H₄B), 15.17 (br, 2H, C₅H₄B), -42.65 (br, 15H, CH₃); ¹¹B NMR (160 MHz, 303 K,

CD_2Cl_2) $\delta = 47.8$ (s); ^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = 387.8$ (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 315.1 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 246.6 (Cq, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 209.5 (Cq, Cp^*), 142.5 (Cq, *ipso*- C_6F_5), 137.9 (d, $^1J_{\text{CF}} = 261.6$ Hz, Cq, C_6F_5), 136.4 (d, $^1J_{\text{CF}} = 262.9$ Hz, Cq, C_6F_5), 129.4 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247.0$ Hz, Cq, C_6F_5), 121.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 294.7$ Hz, Cq, CF_3), 79.4 (Cq, $\text{C}(\text{CF}_3)_3$), 24.7 (CH_3); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = -75.80$ (s), -123.95 (br), -150.43 – -150.57 (m), -162.10 (br); ^{27}Al NMR (182 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = 34.75$ (s).

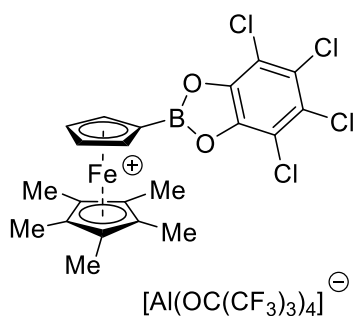
[*t*BuFcB(C_6F_5)₂][Al(OC(CF_3)₃)₄] (57f)



According to general procedure 5.3.2, yield: 90% (279 mg, 180 μmol). Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a concentrated solution of the borane in DCM.

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 44.34$ (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 37.22 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 30.06 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}$), 28.11 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}$), -11.54 (br, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{11}B NMR (160 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 45.0$ (s); ^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = 406.7$ (Cq, $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}$), 349.9 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 298.4 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 232.3 (Cq, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 215.1 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}$), 206.8 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}$), 136.1 (d, $^1J_{\text{CF}} = 252.1$ Hz, Cq, C_6F_5), 135.72 (d, $^1J_{\text{CF}} = 257.9$ Hz, Cq, C_6F_5), 135.66 (Cq, *ipso*- C_6F_5), 125.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 249.4$ Hz, Cq, C_6F_5), 121.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 294.8$ Hz, Cq, CF_3), 79.3 (Cq, $\text{C}(\text{CF}_3)_3$), 29.8 (Cq, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -12.8 (CH_3); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = -76.09$ (s), -125.49 (br), -150.26 – -150.40 (m), -162.21 (br); ^{27}Al NMR (182 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = 34.51$ (s).

[Me₅FcB(O₂C₆Cl₄)][Al(OC(CF_3)₃)₄] (57g)



According to general procedure 5.3.2, yield: 75% (223 mg, 151 μmol).

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 24.66$ (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 21.45 (br, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), -43.27 (br, 15H, CH_3); ^{11}B NMR (160 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) $\delta = 34.5$ (s); ^{13}C NMR (176 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = 375.5$ (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 343.6 (CH, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 298.5 (Cq, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 233.4 (Cq, Cp^*), 133.2 (Cq, CO), 123.6 (Cq, CCl), 121.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 292.7$ Hz, Cq, CF_3), 108.8 (Cq, CCl), 79.4 (Cq, $\text{C}(\text{CF}_3)_3$), 15.5 (CH_3); ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = -75.71$ (s); ^{27}Al NMR (182 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) $\delta = 34.92$ (s).

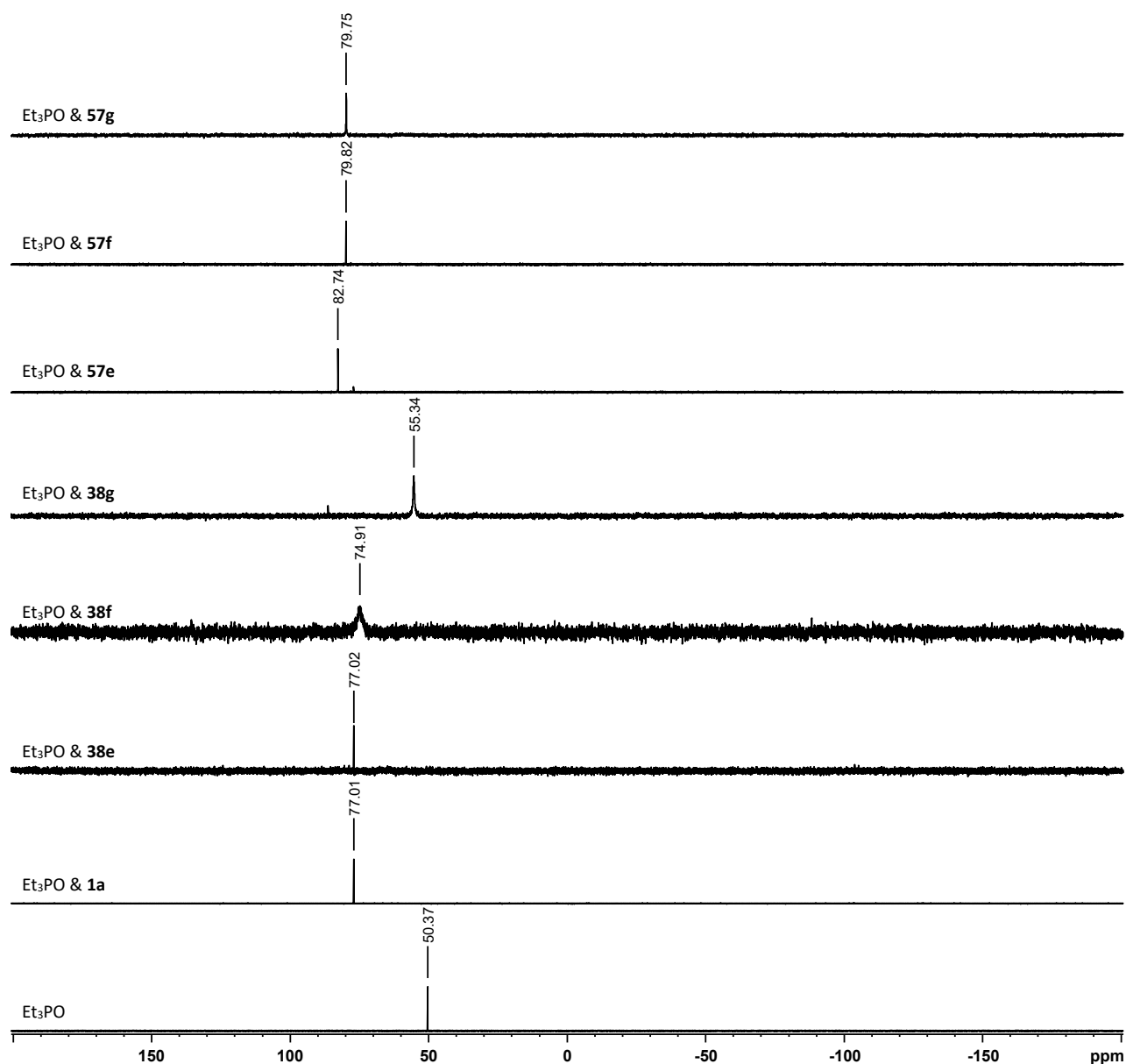
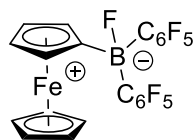
5.3.3. Gutmann-Beckett

For determination of the Lewis acidity according to the Gutmann-Beckett method, a J. YOUNG NMR tube was charged with the borane and Et₃PO in a 3:1 ratio, the mixture was dissolved in CD₂Cl₂ and a ³¹P{¹H} NMR spectrum was recorded at 303 K.

Table 5: Determination of relative Lewis acidity of ferrocenyl/ferrocenium boranes according to the Gutmann-Beckett method.

entry	borane	δ (³¹ P NMR) [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	GB [%]	AN ^a
1	-	50.4	-	-	-
2	B(C ₆ F ₅) ₃ (1a)	77.0	26.6	100	80
3	Me ₅ FcB(C ₆ F ₅) ₂ (38e)	77.0	26.6	100	80
4	<i>t</i> BuFcB(C ₆ F ₅) ₂ (38f)	74.9	24.5	92	75
5	Me ₅ FcB(O ₂ C ₆ Cl ₄) (38g)	55.3	4.9	18	32
6	[Me ₅ FcB(C ₆ F ₅) ₂][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57e)	82.7 ^b	32.3	121	92
7	[<i>t</i> BuFcB(C ₆ F ₅) ₂][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57f)	79.8 ^b	29.4	111	86
8	[Me ₅ FcB(O ₂ C ₆ Cl ₄)][Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] (57g)	79.8 ^b	29.4	111	86

^a Calculation of acceptor number (AN): AN = 2.21 (δ (³¹P NMR) – 41), ^b ³¹P NMR chemical shifts for the cationic compounds **57** cannot be reliably measured due to their paramagnetic nature

^{31}P NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K)**5.3.4. Oxidation of ferrocenyl borane with AgF** 

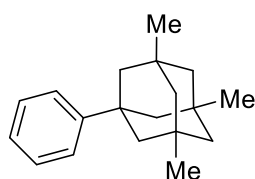
In a glovebox, $\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**38a**) (50 μmol , 1.0 equiv.) and AgF (50 μmol , 5.0 equiv.) were dissolved in DCM and stirred overnight. The reaction mixture was then filtered, and the resulting solution was layered with hexane. Crystallization overnight afforded the compound as crystals suitable for diffraction. The supernatant was removed, the crystals were washed two times with hexane and subsequently dried under reduced pressure. Yield: 89% (24.7 mg, 44.4 μmol)

^1H NMR (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = 40.45 (br, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$), 27.54 (br, 5H, C_5H_5); **^{11}B NMR** (160 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) δ = -11.4 (s); **^{19}F NMR** (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ = -157.46 (br), -162.27 – -162.40 (m), -166.54 (br). No signal was observed for the boron bound fluorine.

5.3.5. Adamantylation of CF_3 -group

In a glovebox, $[\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (**57a**) (22.5 mg, 15.0 μmol , 5.00 mol%) was dissolved in DCM (0.9 mL) and placed in a crimp seal glass vial. A solution of trifluoromethyl-containing compound (300 μmol , 1.00 equiv.) and methallyltrimethylsilane (385 mg, 3.00 mmol, 10.0 equiv.) in DCM (0.6 mL) was added. The reaction mixture was stirred at 40 °C for 3 h. After filtering over silica, the crude product was purified by reversed-phase flash chromatography (C18 12g, gradient of 10% to 100% MeCN/ H_2O).

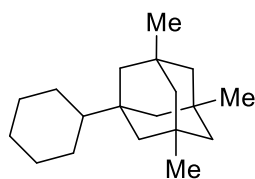
1,3,5-trimethyl-7-phenyladamantane (**61a**)



Catalysis was performed according to 5.3.5 with α,α,α -trifluorotoluene (**31a**), yield: 47% (35.6 mg, 140 μmol).

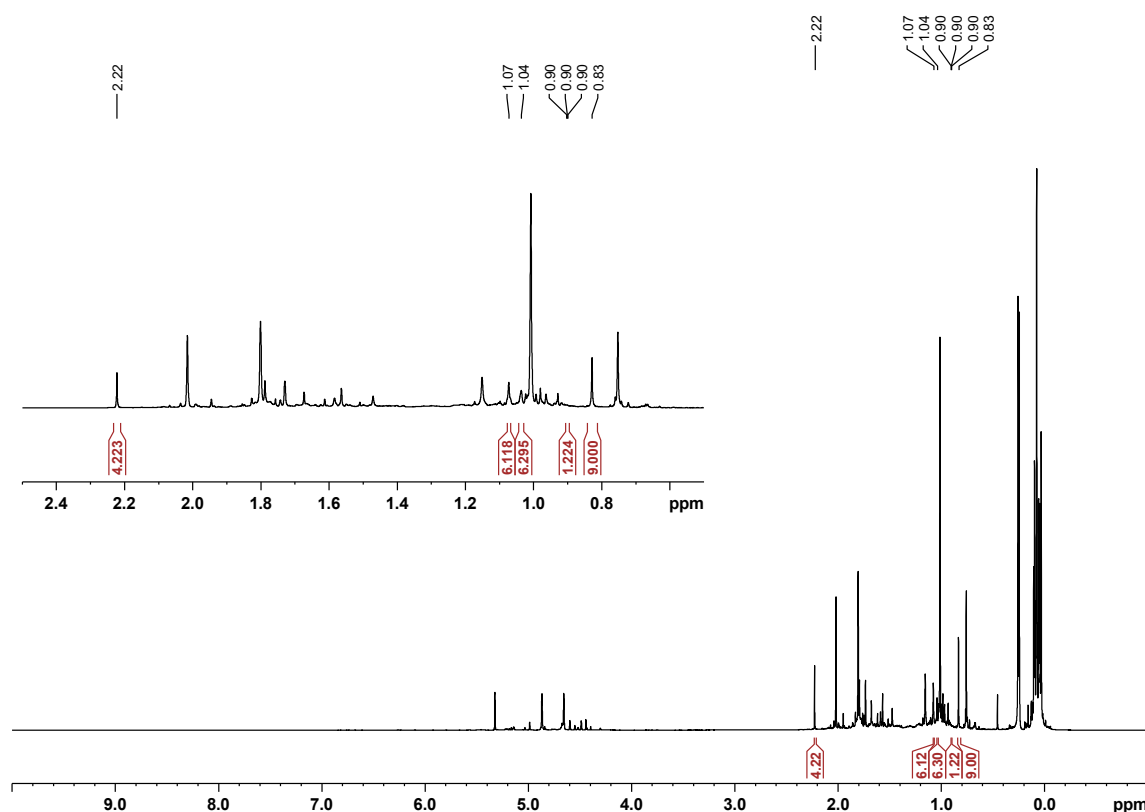
^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.37 – 7.36 (m, 2H, H_{Ar}), 7.32 – 7.30 (m, 2H, H_{Ar}), 7.18 – 7.16 (m, 1H, H_{Ar}), 1.47 (s, 6H, CH_2), 1.16 – 1.12 (m, 6H, CH_2), 0.89 (s, 9H, CH_3); **^{13}C NMR** (176 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = 150.6 (Cq), 128.2 (CH), 125.7 (CH), 125.2 (CH), 50.4 (CH_2), 49.1 (CH_2), 39.1 (Cq), 32.4 (Cq), 30.5 (CH_3); **HRMS** (EI, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}^+$): calc. m/z 254.2035, found 254.2030.

1-cyclohexyl-3,5,7-trimethyladamantane (**61b**)



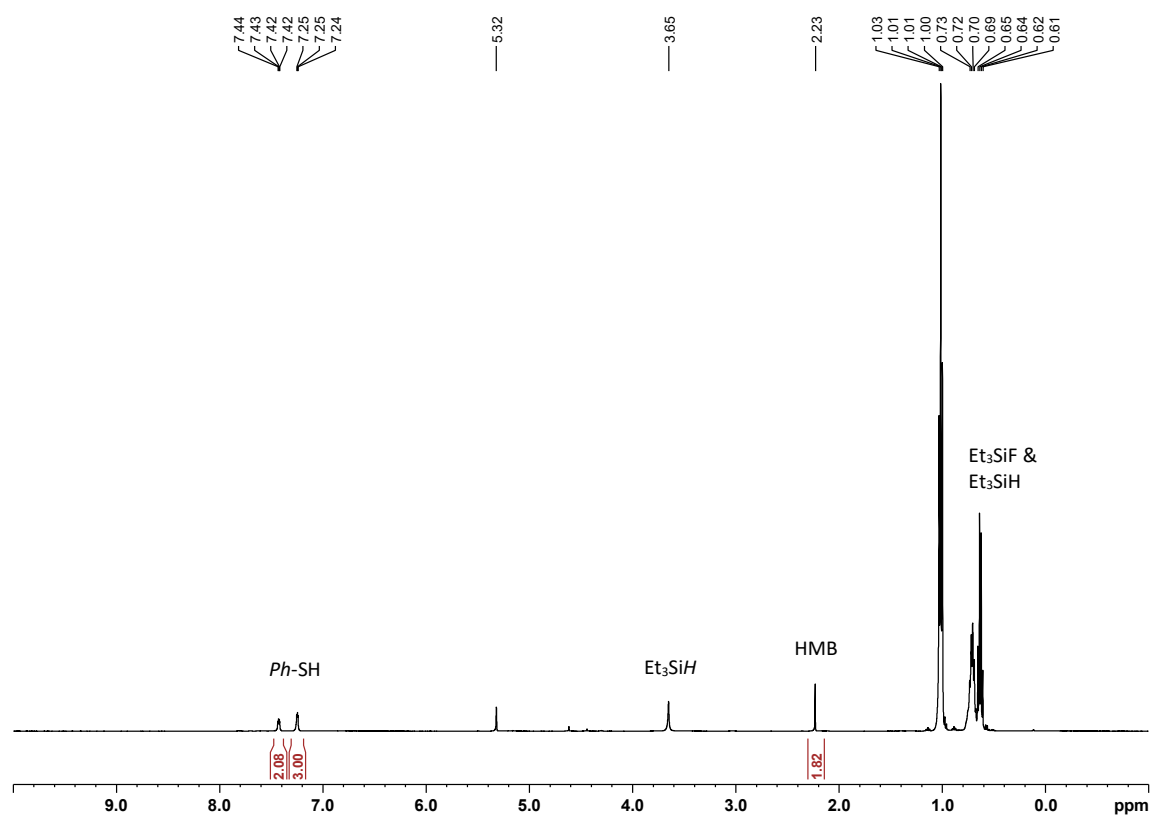
Catalysis was performed according to 5.3.5 on an NMR scale with 1-(trifluoromethyl)cyclohexane (**31b**) (100 μmol , 1.00 equiv.) at 60 °C for 18 h. Hexamethylbenzene (HMB) (1.6 mg, 10 μmol , 0.1 equiv.) was used as internal standard. Yield was determined by integration against

HMB. The formation of product was supported by GC-MS and 2D NMR spectroscopy. Yield: 43%.

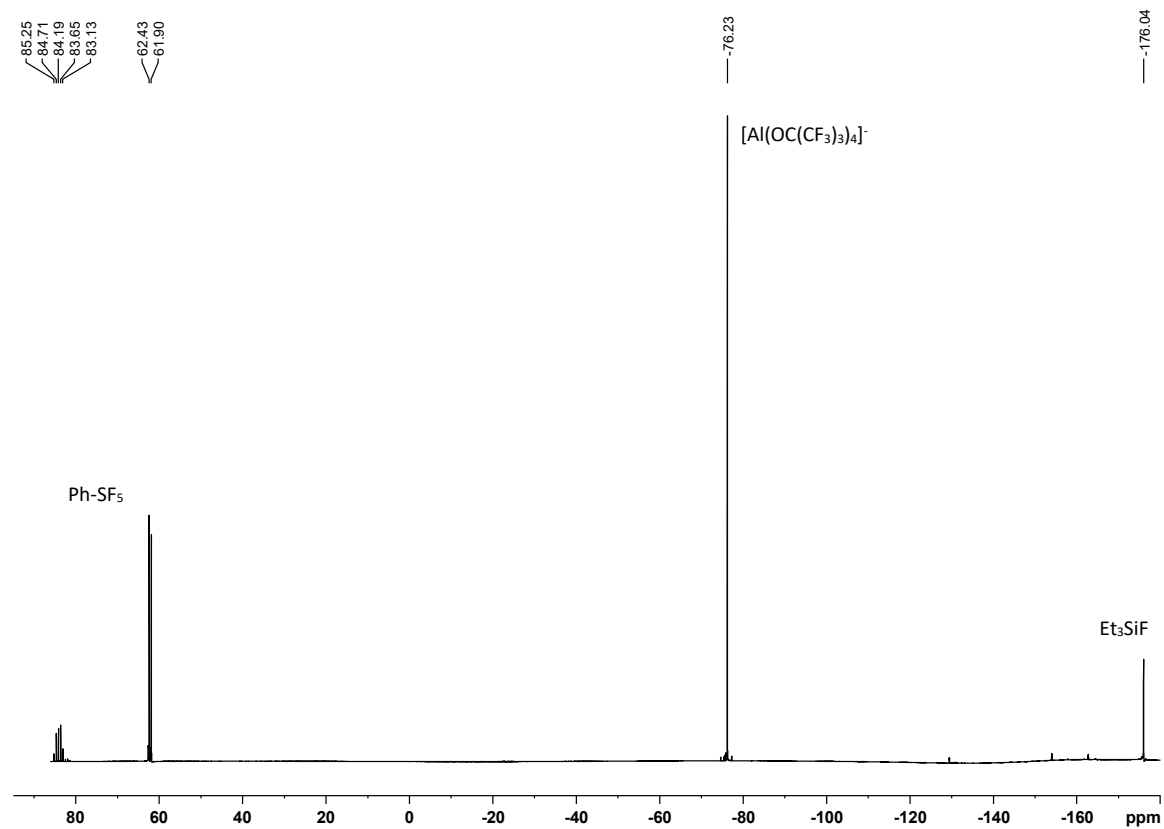
¹H NMR (700 MHz, 298 K, CD₂Cl₂)**5.3.6. SF₅-Activation****5.3.6.1. Ferrocenium borane-catalyzed conversion of SF₅-group to thiol**

[FcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (**57a**) (7.5 mg, 5.0 μmol, 5.0 mol%), Ph-SF₅ (**66a**) (20.4 mg, 100 μmol, 1.00 equiv.) and Et₃SiH (**67**) (116 mg, 1.00 mmol, 10.0 equiv.) were mixed in CD₂Cl₂ (0.4 mL) and transferred to a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap. The hydrodefluorination was monitored by ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopy. After 18 h at rt, benzenethiol was obtained in 99% yield. Yield was determined by ¹H NMR spectroscopy using HMB (1.6 mg, 10 μmol, 0.1 equiv.) as internal standard. The formation of product was further supported by GC-MS.

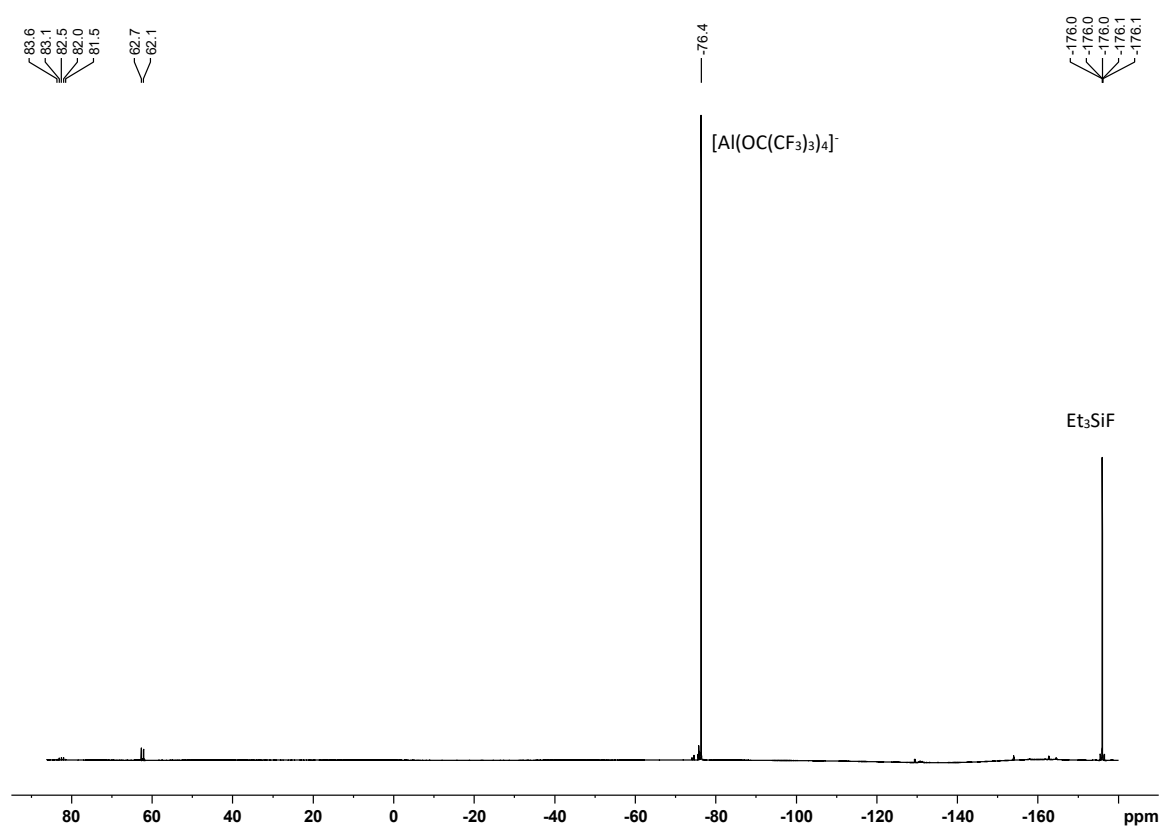
^1H NMR (500 MHz, 303 K, CD_2Cl_2) after 18 h at rt:



^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) after 20 min at rt:



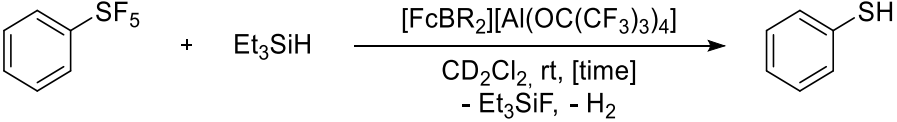
^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) after 18 h at rt:



5.3.6.2. Catalyst screening

The ferrocenium borane **57** (5.0 μmol , 5.0 mol% or 2.0 μmol , 2.0 mol%), Et_3SiH (**67**) (1.00 mmol, 10.0 equiv.) and Ph-SF_5 (**66a**) (20.4 mg, 100 μmol , 1.00 equiv.) were dissolved in CD_2Cl_2 (0.4 mL) and transferred to a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap at rt. The reaction mixture was analyzed by ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy.

Table 6: Hydrodefluorination of Ph-SF_5 (**66a**) with ferrocenium boranes **57**.

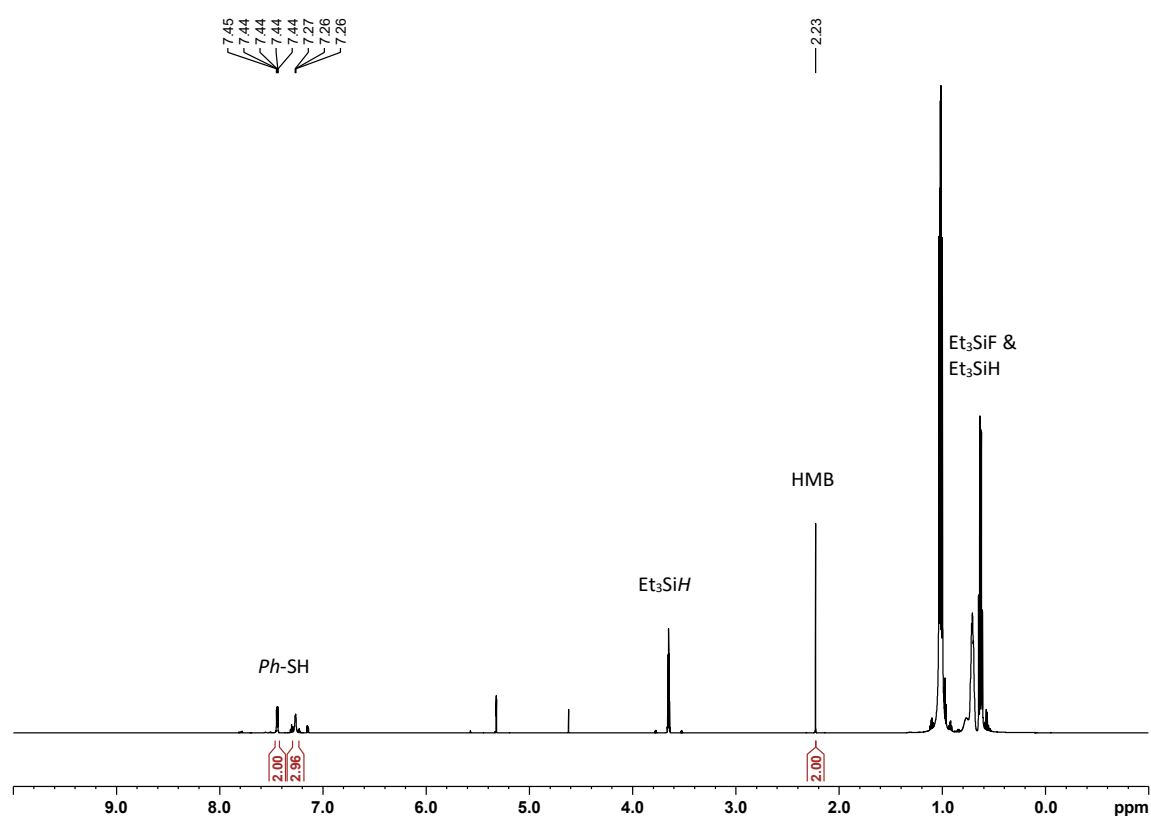
				
entry	borane	catalyst loading [mol%]	time	yield ^a [%]
1	$[\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (57a)	5	18 h	99
2	$[\text{FcB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (57a)	2	18 h	65
3	$[\text{FcB}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (57b)	5	18 h	92
4	$[\text{FcB}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (57c)	5	18 h	0
5	$[\text{FcB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (57d)	5	18 h	0

^a Yields were determined by ^1H NMR spectroscopy using HMB as internal standard.

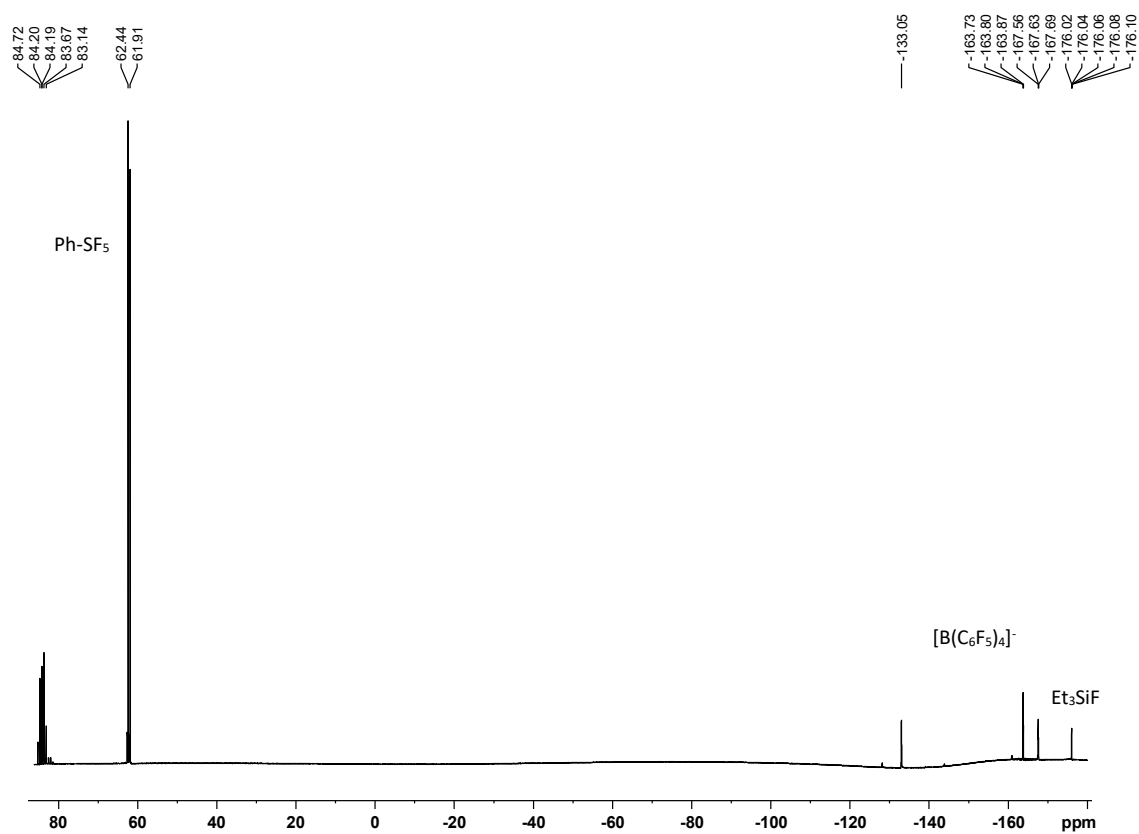
5.3.6.3. Silylium ion-catalyzed conversion of SF_5 -group to thiol

In a glovebox, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (4.6 mg, 5.0 μmol , 5.0 mol%), Ph-SF_5 (**66a**) (20.4 mg, 100 μmol , 1.00 equiv.) and Et_3SiH (**67**) (116 mg, 1.00 mmol, 10.0 equiv.) were mixed in CD_2Cl_2 (0.4 mL) and transferred to a J. YOUNG NMR tube with Teflon tap. The hydrodefluorination was monitored by ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy. After 18 h at rt, benzenethiol was obtained in 90% yield. Yield was determined by ^1H NMR spectroscopy using HMB (1.6 mg, 10 μmol , 0.1 equiv.) as internal standard.

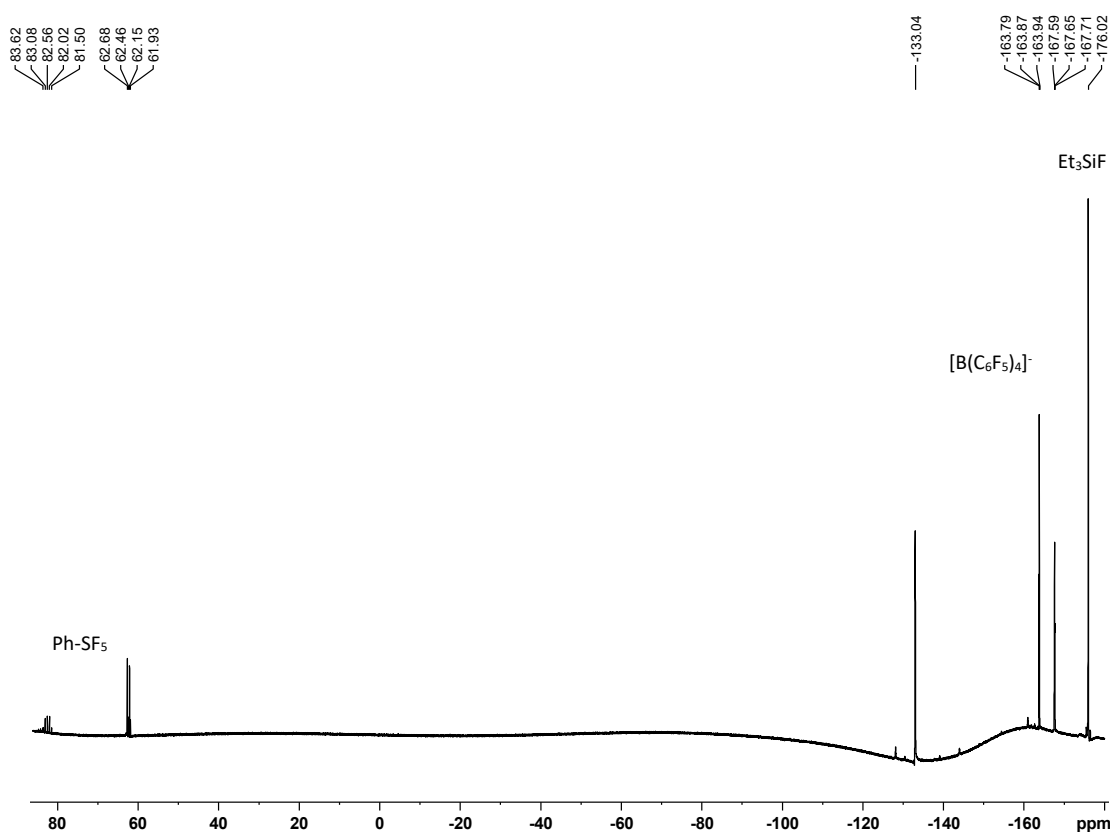
^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) after 18 h at rt:



^{19}F NMR (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) after 0.5 h at rt:



^{19}F NMR (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) after 18 h at rt:



5.3.6.4. General procedure for ferrocenium borane-catalyzed activation of SF₅-group and isolation as benzoyl-protected thiol

In a glovebox, [FcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (**57a**) (22.5 mg, 15.0 μmol , 5.00 mol%) was dissolved in DCM (0.9 mL) and placed in a crimp seal glass vial. A solution of pentafluorosulfanyl-containing compound **66** (300 μmol , 1.00 equiv.) and Et₃SiH (**67**) (349 mg, 3.00 mmol, 10.0 equiv.) in DCM (0.6 mL) was added slowly. The reaction mixture was stirred at room temperature for 18 h. For derivatization of the thiol, triethylamine (0.13 mL, 900 μmol , 3.00 equiv.) and benzoyl chloride (0.05 mL, 450 μmol , 1.50 equiv.) were added via syringe at 0 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Water was added and the aqueous layer was extracted three times with DCM. Removal of the solvent under reduced pressure followed by column chromatography yielded the S-benzoyl derivate.

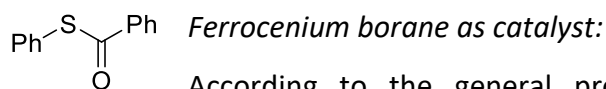
5.3.6.5. General procedure for silylium ion-catalyzed activation of SF₅-group and isolation as benzoyl-protected thiol

In a glovebox, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (13.8 mg, 15.0 μmol , 5.00 mol%) was dissolved in DCM (0.9 mL) and placed in a crimp seal glass vial. A solution of pentafluorosulfanyl-containing compound

66 (300 μmol , 1.00 equiv.) and Et_3SiH (**67**) (349 mg, 3.00 mmol, 10.0 equiv.) in DCM (0.6 mL) was added slowly. The reaction mixture was stirred at room temperature for 18 h. For derivatization of the thiol, triethylamine (0.13 mL, 900 μmol , 3.00 equiv.) and benzoyl chloride (0.05 mL, 450 μmol , 1.50 equiv.) were added via syringe at 0 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Water was added and the aqueous layer was extracted three times with DCM. Removal of the solvent under reduced pressure followed by column chromatography yielded the *S*-benzoyl derivate.

5.3.6.6. Isolated benzoyl-protected thiols

S-phenyl benzothioate (**70a**)



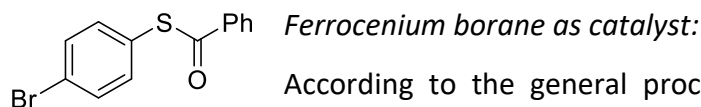
According to the general procedure 5.3.6.4 starting from pentafluorosulfanylbenezene (**66a**), yield: 89% (57.1 mg, 267 μmol).

Silylium ion as catalyst:

According to the general procedure 5.3.6.5 starting from pentafluorosulfanylbenezene (**66a**), yield: 67% (42.9 mg, 200 μmol).

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 8.05 – 8.03 (m, 2H, H_{Ar}), 7.63 – 7.60 (m, 1H, H_{Ar}), 7.54 – 7.52 (m, 2H, H_{Ar}), 7.51 – 7.48 (m, 2H, H_{Ar}), 7.48 – 7.46 (m, 3H, H_{Ar}); $^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 190.3 (Cq), 136.8 (Cq), 135.2 (CH), 133.8 (CH), 129.7 (CH), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (Cq); **HRMS** (ESI, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OS}^+$): calc. m/z 215.0531, found 215.0522.

S-(4-bromophenyl) benzothioate (**70b**)

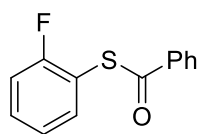


According to the general procedure 5.3.6.4 starting from 1-bromo-4-(pentafluorosulfanyl)benzene (**66b**), yield: 85% (75.1 mg, 256 μmol).

Silylium ion as catalyst:

According to the general procedure 5.3.6.5 starting from 1-bromo-4-(pentafluorosulfanyl)benzene (**66b**), yield: 80% (70.1 mg, 239 μmol).

$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 8.02 – 8.01 (m, 2H, H_{Ar}), 7.64 – 7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.60 – 7.58 (m, 2H, H_{Ar}), 7.51 – 7.49 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39 – 7.37 (m, 2H, H_{Ar}); $^{13}\text{C NMR}$ (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 189.6 (Cq), 136.7 (CH), 136.5 (Cq), 134.0 (CH), 132.6 (CH), 129.0 (CH), 127.7 (CH), 126.6 (Cq), 124.4 (Cq); **HRMS** (ESI, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONaSBr}^+$): calc. m/z 314.9455, found 314.9471.

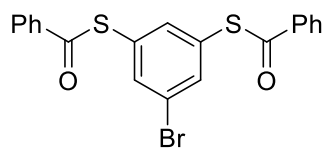
S-(2-fluorophenyl) benzothioate (70c)*Ferrocenium borane as catalyst:*

According to the general procedure 5.3.6.4 starting from 1-fluoro-2-(pentafluorosulfanyl)benzene (**66c**), yield: 78% (54.1 mg, 233 μ mol).

Silylium ion as catalyst:

According to the general procedure 5.3.6.5 starting from 1-fluoro-2-(pentafluorosulfanyl)benzene (**66c**), yield: 71% (49.2 mg, 212 μ mol).

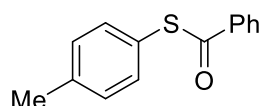
^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 8.05 – 8.04 (m, 2H, H_{Ar}), 7.64 – 7.61 (m, 1H, H_{Ar}), 7.53 – 7.47 (m, 4H, H_{Ar}), 7.25 – 7.22 (m, 2H, H_{Ar}); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 188.4 (Cq), 162.7 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 249.8 Hz, Cq), 137.3 (CH), 136.4 (Cq), 134.0 (CH), 132.4 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 8.1 Hz, CH), 129.0 (CH), 127.8 (CH), 124.9 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 4.1 Hz, CH), 116.5 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 23.0 Hz, CH), 115.0 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 18.9 Hz, Cq); **^{19}F NMR** (659 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = -106.11 – -106.13 (m); **HRMS** (ESI, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OFS}^+$): calc. m/z 233.0436, found 233.0422.

S,S'-(5-bromo-1,3-phenylene) dibenzothioate (70f)*Silylium ion as catalyst:*

According to the general procedure 5.3.6.5 starting from 1-bromo-3,5-bis(pentafluorosulfanyl)benzene (**66f**), yield: 60% (76.9 mg,

179 μ mol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 8.02 – 8.01 (m, 4H, H_{Ar}), 7.77 – 7.76 (m, 2H, H_{Ar}), 7.64 – 7.62 (m, 3H, H_{Ar}), 7.52 – 7.49 (m, 4H, H_{Ar}); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 188.8 (Cq), 139.7 (CH), 138.6 (CH), 136.3 (Cq), 134.2 (CH), 130.3 (Cq), 129.0 (CH), 127.7 (CH), 122.9 (Cq); **HRMS** ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NaS}_2\text{Br}^+$): calc. m/z 450.9438, found 450.9440.

S-(p-tolyl) benzothioate (70g)*Silylium ion as catalyst:*

According to the general procedure 5.3.6.5 starting from 1-methyl-4-(pentafluorosulfanyl)benzene (**66g**), yield: 75% (51.1 mg, 224 μ mol).

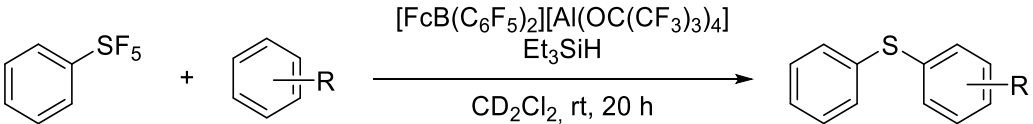
^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 8.04 – 8.03 (m, 2H, H_{Ar}), 7.62 – 7.60 (m, 1H, H_{Ar}), 7.50 – 7.48 (m, 2H, H_{Ar}), 7.41 – 7.40 (m, 2H, H_{Ar}), 7.28 – 7.27 (m, 2H, H_{Ar}), 2.41 (s, 3H, CH_3); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 190.7 (Cq), 140.0 (Cq), 136.9 (Cq), 135.2 (CH), 133.7 (CH), 130.2

(CH), 128.9 (CH), 127.6 (CH), 123.9 (Cq), 21.5 (CH₃); **HRMS** (C₁₄H₁₂ONaS⁺): calc. *m/z* 251.0507, found 251.0490.

5.3.6.7. Activation of SF₅-group and conversion to thioether

In a glovebox, [FcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (**57a**) (7.5 mg, 5 μmol, 5 mol%) was dissolved in CD₂Cl₂ (0.4 mL) and transferred to a J. YOUNG NMR tube. A solution of Ph-SF₅ (**66a**) (20.4 mg, 100 μmol, 1.00 equiv.), Et₃SiH (**67**) (64.0 mg, 550 μmol, 5.50 equiv.) and aromatic compound (1.00 mmol, 10 equiv.) in CD₂Cl₂ (0.1 mL) was added. The reaction mixture was analyzed by ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopy. Determination of yield was not possible by ¹H NMR spectroscopy due to overlapping signals in the aromatic region. After 20 h at room temperature, the formation of product was analyzed by GC-MS.

Table 7: Conversion of pentafluorosulfanyl benzene to diaryl thioethers.

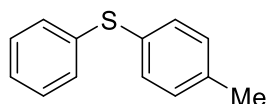
		
entry	aromatic compound	yield ^a [%]
1	benzene	10
2	toluene-d ₈ ^b	70 ^c
3	anisole	0
4	mesitylene	30
5	1,3-xylene	50 ^c
6	naphthalene	15 ^c
7	<i>tert</i> -butylbenzene	25
8	cumene	30 ^c
9	bromobenzene	15

^a Yields were estimated by GC-MS, ^b reaction was performed in 0.5 mL toluene-d₈ (without CD₂Cl₂), ^c products were obtained as mixture of regioisomers.

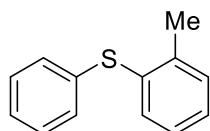
5.3.6.8. General procedure for ferrocenium borane-catalyzed activation of SF₅-group and isolation as thioether

In a glovebox, [FcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (**57a**) (22.5 mg, 15.0 μmol, 5.00 mol%) was dissolved in DCM (0.9 mL) and placed in a crimp seal glass vial. A solution of pentafluorosulfanylbenzene (**66a**) (61.2 mg, 300 μmol, 1.00 equiv.), Et₃SiH (**67**) (192 mg, 1.65 mmol, 5.50 equiv.) and aromatic compound (3.00 mmol, 10.0 equiv.) in DCM (0.3 mL) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 20 h. After filtering over silica, purification was achieved by reversed-phase flash chromatography (C18 12g, gradient of 10% to 100% MeCN/H₂O).

phenyl *p*-tolyl sulfide / phenyl *o*-tolyl sulfide (**78a**)

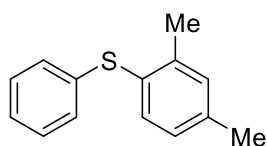


Catalysis was performed according to the general procedure 5.3.6.8 in toluene (1.5 mL) without additional solvent, ratio: *ortho* / *para* 1 : 1.3, yield: 61% (36.8 mg, 184 μmol).

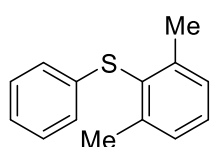


¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.31 – 7.25 (m, 5H, H_{Ar}), 7.23 – 7.14 (m, 4H, H_{Ar}), 2.39 (s, 3H, *o*-CH₃), 2.35 (s, 3H, *p*-CH₃); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 140.1 (Cq), 137.7 (Cq), 137.3 (Cq), 136.3 (Cq), 133.9 (Cq), 133.1 (CH), 132.4 (CH), 131.4 (Cq), 130.7 (CH), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (CH), 126.9 (CH), 126.54 (CH), 126.48 (CH), 21.3 (CH₃), 20.7 (CH₃); HRMS (EI, C₁₃H₁₂S⁺): calc. *m/z* 200.0660, found 200.0654.

2,4-dimethylphenyl phenyl sulfide / 2,6-dimethylphenyl phenyl sulfide (**78b**)



Catalysis was performed according to the general procedure 5.3.6.8 with 1,3-xylene, ratio: *ortho,para* / *ortho,ortho* 5 : 1, yield: 38% (24.3 mg, 113 μmol).



¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 7.30 – 7.29 (m, 1H, H_{Ar}, *major regioisomer*), 7.24– 7.22 (m, 2H & 2H, H_{Ar}, *major & minor regioisomer*), 7.19 – 7.18 (m, 3H, H_{Ar}, *minor regioisomer*), 7.17 – 7.10 (m, 4H, H_{Ar}, *major regioisomer*), 7.07 – 7.05 (m, 1H, H_{Ar}, *minor regioisomer*), 7.00 – 6.98 (m, 1H, H_{Ar}, *major regioisomer*), 6.93 – 6.92 (m, 2H, H_{Ar}, *minor regioisomer*), 2.43 (s, 6H, CH₃, *minor regioisomer*), 2.34 (s, 3H, CH₃, *major regioisomer*), 2.33 (s, 3H, CH₃, *major regioisomer*); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 144.1 (Cq), 141.0 (Cq), 138.7 (Cq), 138.2 (Cq), 137.5 (Cq), 134.6 (CH), 131.7

(CH), 130.6 (Cq), 129.4 (Cq), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 127.7 (CH), 125.84 (CH), 125.80 (CH), 124.8 (CH), 22.0 (CH₃), 21.2 (CH₃), 20.7 (CH₃); **HRMS** (EI, C₁₄H₁₄S⁺): calc. *m/z* 214.0816, found 214.0810.

5.3.6.9. General procedure for ferrocenium borane-catalyzed activation of SF₅-group and isolation as silane-protected thiol

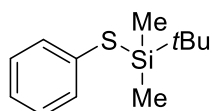
In a glovebox, [FcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (**57a**) (22.5 mg, 15.0 μmol, 5.00 mol%) was dissolved in DCM (0.9 mL) and placed in a SCHLENK bomb with Teflon tap. A solution of pentafluorosulfanyl-containing compound (300 μmol, 1.00 equiv.) and *tert*-butyldimethylsilane (349 mg, 3.00 mmol, 10.0 equiv.) in DCM (0.6 mL) was added. The reaction mixture was heated to 90 °C. After 20 h, the mixture was washed with water and the aqueous layer was extracted three times with DCM. Purification was achieved by reversed-phase flash chromatography (C18 12g, gradient of 10% to 100% MeCN/H₂O).

5.3.6.10. General procedure for silylium ion-catalyzed activation of SF₅-group and isolation as silane-protected thiol

In a glovebox, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (13.8 mg, 15.0 μmol, 5.00 mol%) was dissolved in DCM (0.9 mL) and placed in a SCHLENK bomb with Teflon tap. A solution of pentafluorosulfanyl-containing compound (300 μmol, 1.00 equiv.) and *tert*-butyldimethylsilane (349 mg, 3.00 mmol, 10.0 equiv.) in DCM (0.6 mL) was added. The reaction mixture was heated to 90 °C. After 96 h, the reaction mixture was washed with water and the aqueous layer was extracted three times with DCM. Purification was achieved by reversed-phase flash chromatography (C18 12 g, gradient of 10% to 100% MeCN/H₂O).

5.3.6.11. Isolated silane-protected thiols

tert-butyldimethyl(phenylthio)silane (**73a**)



Ferrocenium borane as catalyst:

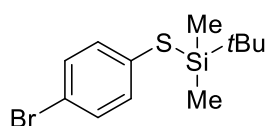
According to the general procedure 5.3.6.9 starting from pentafluorosulfanylbenzene (**66a**), yield: 93% (62.9 mg, 280 μmol).

Silylium ion as catalyst:

According to the general procedure 5.3.6.10 starting from pentafluorosulfanylbenzene (**66a**), yield: 44% (29.5 mg, 132 μmol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.47 – 7.46 (m, 2H, H_{Ar}), 7.28 – 7.25 (m, 3H, H_{Ar}), 1.01 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.21 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 135.7 (CH), 131.6 (Cq), 128.8 (CH), 126.9 (CH), 26.6 (CH_3), 19.1 (Cq), -3.14 (CH_3); **^{29}Si NMR** (139 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 25.0 (s); **HRMS** (EI, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{SSi}^+$): calc. m/z 224.1055, found 224.1043.

((4-bromophenyl)thio)(*tert*-butyl)dimethylsilane (**73b**)



Ferrocenium borane as catalyst:

According to the general procedure 5.3.6.9 starting from 1-bromo-4-(pentafluorosulfanyl)benzene (**66b**), 90 °C for 72 h, yield: 47% (42.5 mg, 140 μmol).

Silylium ion as catalyst:

According to the general procedure 5.3.6.10 starting from 4-(pentafluorosulfanyl)benzene (**66b**), yield: 34% (31.0 mg, 102 μmol).

^1H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 7.37 – 7.35 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30 – 7.28 (m, 2H, H_{Ar}), 0.97 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.17 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); **^{13}C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 137.2 (CH), 131.9 (CH), 131.0 (Cq), 121.3 (Cq), 26.5 (CH_3), 19.1 (Cq), -3.1 (CH_3); **^{29}Si NMR** (139 MHz, 298 K, CDCl_3) δ = 25.5 (s); **HRMS** (EI, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BrSSi}^+$): calc. m/z 302.0160, found 302.0157.

5.3.7. Isomerization of epoxides

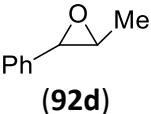
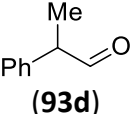
Epoxides **92a**, **92b** and **92c** were commercially available and used without purification. Epoxides **92f**^[150], **92d**^[150] and **92e**^[151] were synthesized according to literature procedures. NMR data were in agreement with the literature.

5.3.7.1. Catalyst screening and substrate scope

In a glovebox, the borane (5.0 μmol , 10 mol%) was dissolved in CD_2Cl_2 (0.2 mL) and transferred to a J. YOUNG NMR tube. A solution of the epoxide (50 μmol , 1.0 equiv.) and HMB (1.6 mg, 10 μmol , 0.2 equiv.) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) was added. After the given time (see Table 8) at room temperature, the yield was determined by ^1H NMR spectroscopy using HMB as internal standard. The formation of aldehyde and, if applicable, the formation of ketone was further supported by GC-MS.

Table 8: Lewis acid-catalyzed isomerization of epoxides to aldehydes.

$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \end{array} \xrightarrow[\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{rt, time}]{\text{catalyst (10 mol\%)}} \begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^1 \quad \text{CHO} \end{array} $					
entry	substrate	product	catalyst	time [h]	yield ^a [%]
1			1a	0.25	45
2			38a	0.25	10
3			57a	0.25	35
4	(92a)	(93a)	57e	0.25	60
5			57f	0.25	60
6			57g	0.25	70
7			57e	20	60
8			57f	2	80
9	(92b)	(93b)	57g	0.25	90
10			57e	0.25	75
11			57f	20	75
12	(92e)	(93e)	57g	0.25	90
13			57e	20	65
14			57f	20	60
15	(92c)	(93c)	57g	19	40 ^b
16			57e	0.25	75
17			57f	2	50
18	(92f)	(93d)	57g	0.25	90

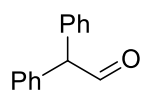
19			57e	22	50^c
20			57f	2	35 ^d
21			57g	19	0

^a Yields were determined by ¹H NMR spectroscopy using HMB as internal standard, ^b 40% aldehyde and 35% ketone, ^c 50% aldehyde and 30% ketone, ^d 35% aldehyde and 20% ketone.

5.3.7.2. General procedure for isomerization of epoxides

In a glovebox, a crimp seal glass vial was charged with the oxidated ferrocenylborane **57g** (22.2 mg, 15.0 μmol, 5.00 mol%) and DCM (1 mL). A solution of the epoxide (300 μmol, 1.00 equiv.) in DCM (2 mL) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 15 minutes. The mixture was transferred to a round bottom flask, loaded with a small portion of silica and the solvent was removed under reduced pressure. After column chromatography (silica, mixtures of CH and EA), the aldehydes were obtained as colorless or slightly yellow oils.

2,2-diphenylacetaldehyde (93b)

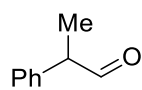


According to the general procedure 5.3.7.2 starting from *trans*-stilbene oxide (**92b**), yield: 86% (50.4 mg, 257 μmol).

¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 9.96 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, CHO), 7.40 – 7.37 (m, 4H, H_{Ar}), 7.33 – 7.31 (m, 2H, H_{Ar}), 7.24 – 7.23 (m, 4H, H_{Ar}), 4.90 (d, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, PhCH); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 198.7 (CH, CHO), 136.4 (Cq), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 127.8 (CH), 64.3 (CH).

The NMR data are in agreement with the literature.^[150]

2-phenylpropanal (93d)

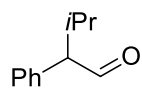


According to the general procedure 5.3.7.2 starting from 2-methyl-2-phenyloxirane (**92f**), yield: 45% (18.2 mg, 136 μmol).

¹H NMR (500 MHz, 303 K, CDCl₃) δ = 9.70 (d, ³J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, CHO), 7.40 – 7.37 (m, 2H, H_{Ar}), 7.32 – 7.29 (m, 1H, H_{Ar}), 7.23 – 7.20 (m, 2H, H_{Ar}), 3.64 (qd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, CHCH₃), 1.45 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 201.2 (CH, CHO), 137.9 (Cq), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 127.7 (CH), 53.2 (CH), 14.8 (CH₃).

The NMR data are in agreement with the literature.^[150]

3-methyl-2-phenylbutanal (93e)



According to the general procedure 5.3.7.2 starting from 2-isopropyl-2-phenyloxirane (**92e**), yield: 74% (36.1 mg, 223 μ mol).

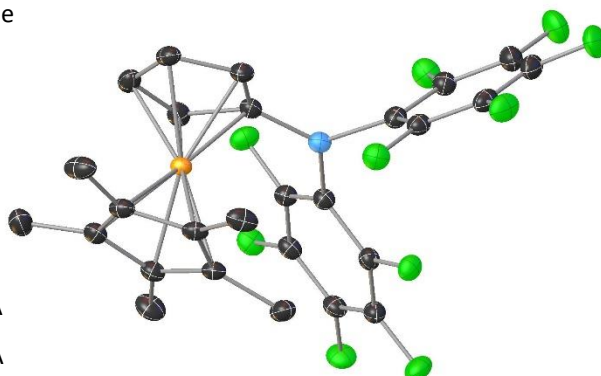
¹H NMR (700 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 9.71 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.3 Hz, 1H, CHO), 7.37 – 7.35 (m, 2H, H_{Ar}), 7.31 – 7.28 (m, 1H, H_{Ar}), 7.20 – 7.18 (m, 2H, H_{Ar}), 3.18 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.3 Hz, 1H, PhCH), 2.42 (dq, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 1.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 0.77 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 3H, CH₃); **¹³C NMR** (176 MHz, 298 K, CDCl₃) δ = 201.3 (CH, CHO), 135.6 (Cq), 129.5 (CH), 129.0 (CH), 127.6 (CH), 67.0 (CH), 28.9 (CH), 21.3 (CH₃), 20.2 (CH₃).

The NMR data are in agreement with the literature.^[150]

5.4. Crystallographic data

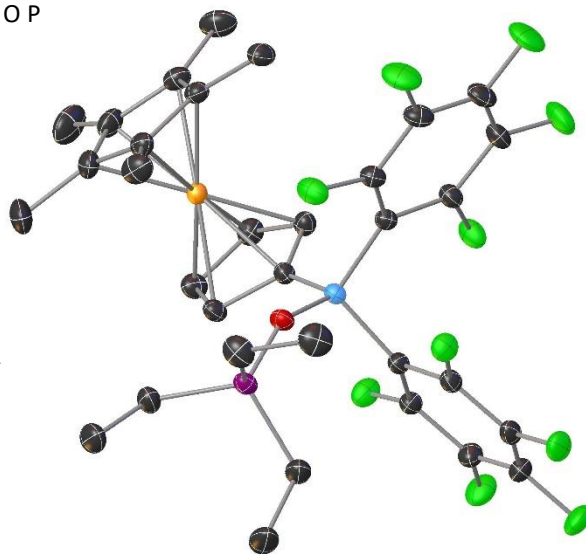
Me₅FcB(C₆F₅)₂ (38e)

Identification code	mo_LK_0221n_Oma_a
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₉ B F ₁₀ Fe
Formula weight	600.08
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 10.3231(7) Å b = 10.0142(7) Å c = 23.4209(16) Å α = 90° β = 90.988(2)° γ = 90°
Volume	2420.8(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.646 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.716 mm ⁻¹
F(000)	1208
Crystal size	0.300 x 0.200 x 0.180 mm ³
Theta range for data collection	2.212 to 35.056°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -37 ≤ l ≤ 37
Reflections collected	413752
Independent reflections	10684 [R(int) = 0.0521]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10684 / 0 / 357
Goodness-of-fit on F ²	1.108
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0757
R indices (all data)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0830
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.564 and -0.417 e Å ⁻³



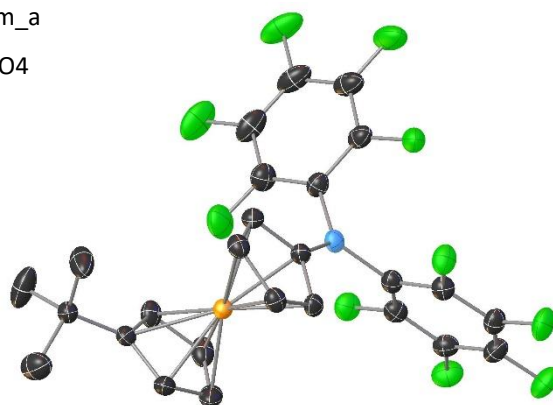
38e·O=PPh₃

Identification code	mo_LK_0226n_0m_a
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₄ B F ₁₀ Fe O P
Formula weight	734.23
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 11.5361(9) Å b = 23.9513(18) Å c = 11.6312(9) Å α = 90° β = 99.183(2)° γ = 90°
Volume	3172.6(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.537 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.612 mm ⁻¹
F(000)	1504
Crystal size	0.280 x 0.200 x 0.180 mm ³
Theta range for data collection	1.967 to 35.045°.
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -38 ≤ k ≤ 38, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	185508
Independent reflections	13982 [R(int) = 0.0584]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13982 / 0 / 432
Goodness-of-fit on F ²	1.110
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0982
R indices (all data)	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1119
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.724 e Å ⁻³



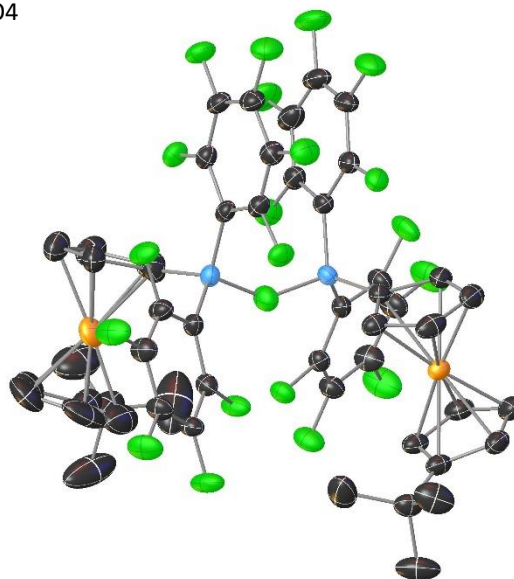
[tBuFcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄] (57f)

Identification code	mo_LauKor_0252_0m_a
Empirical formula	C ₄₂ H ₁₇ Al B F ₄₆ Fe O ₄
Formula weight	1553.19
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 22.2132(18) Å b = 9.5692(8) Å c = 24.713(2) Å α = 90° β = 103.487(3)° γ = 90°
Volume	5108.3(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.020 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.526 mm ⁻¹
F(000)	3036
Crystal size	0.200 x 0.160 x 0.100 mm ³
Theta range for data collection	2.222 to 30.516°.
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -13 ≤ k ≤ 13, -35 ≤ l ≤ 35
Reflections collected	592521
Independent reflections	15579 [R(int) = 0.0704]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15579 / 0 / 859
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1048
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1310
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.896 and -0.453 e Å ⁻³



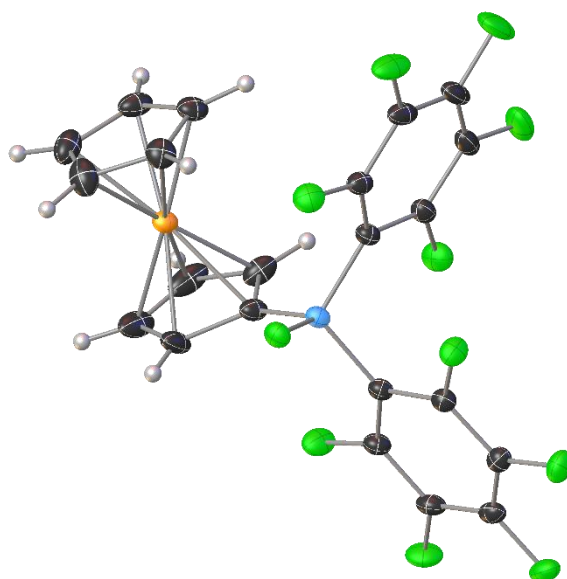
[*t*BuFcB(C₆F₅)₂-F-*t*BuFcB(C₆F₅)₂][Al(OC(CF₃)₃)₄]

Identification code	mo_lk_0240n_0m_a_sq
Empirical formula	C ₆₈ H ₃₄ Al B ₂ F ₅₇ Fe ₂ O ₄
Formula weight	2158.25
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 17.4464(14) Å b = 22.5530(19) Å c = 20.5686(17) Å α = 90° β = 100.067(2)° γ = 90°
Volume	7968.5(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.799 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.557 mm ⁻¹
F(000)	4248
Crystal size	0.200 x 0.160 x 0.120 mm ³
Theta range for data collection	1.910 to 29.575°.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -31 ≤ k ≤ 31, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	809218
Independent reflections	22315 [R(int) = 0.0744]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	22315 / 58 / 1213
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0775, wR2 = 0.2107
R indices (all data)	R1 = 0.0973, wR2 = 0.2322
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.460 and -1.464 e Å ⁻³



57a-F

CCDC number	2226687
Empirical formula	C ₂₂ H ₉ B F ₁₁ Fe
Moiety formula	C ₂₂ H ₉ B F ₁₁ Fe
Formula weight	548.95 Da
Color	blue
Shape	block
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 12.0798(8)$ Å $b = 13.1389(9)$ Å $c = 14.0636(9)$ Å $\alpha = 110.002(2)^\circ$ $\beta = 109.094(2)^\circ$ $\gamma = 92.869(2)^\circ$
Volume	$1948.8(2)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.871 mg/m ³
Absorption coefficient	0.887 mm ⁻¹
F(000)	1084
Crystal size	0.30 x 0.28 x 0.24 mm ³
Theta range for data collection	2.235 to 45.445°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -26 ≤ k ≤ 26, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	820555
Independent reflections	32727 [R(int) = 0.0473]
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	322727 / 0 / 631
Goodness-of-fit on F ²	1.164
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0863
R indices (all data)	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1033
Largest diff. peak and hole	0.72 e/Å ³ (0.59 Å from C220) and -0.93 e/Å ³ (0.51 Å from Fe2)



6. Abkürzungen

Å	Angström
Äquiv. / equiv.	Äquivalent(e)
Ar	aromatisch
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
br	verbreitertes Signal
CH	Cyclohexan
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
EA	Ethylacetat
<i>ee</i>	<i>enantiomeric excess</i>
EPC	elektrophiles Phosphoniumkation
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
Fc	Ferrocenyl
FIA	Fluoridionenaffinität
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
g	Gramm
h	Stunde(n)
HIA	Hydridionenaffinität
HMB	Hexamethylbenzol
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	Isopropyl
K	Kelvin

LB	Lewis-Base
LS	Lewis-Säure
M	molar
m	Multiplett
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mmol	Millimol
min	Minute(n)
μmol	Mikromol
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
nm	Nanometer
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TLC	<i>thin layer chromatography</i>
TMS	Trimethylsilyl
<i>t_R</i>	Retentionszeit
UV	ultraviolett
WCA	<i>weakly coordinating anion</i>

7. Anhang

7.1. Kurzfassung der Dissertation

Die Erschließung neuer katalytischer Systeme ist ein wichtiges Forschungsgebiet zur Ermöglichung ressourcensparender chemischer Prozesse. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung neuer katalytischer Umsetzungen durch frustrierte Lewis-Paare (FLP) und Lewis-Supersäuren und liefert damit einen wichtigen Beitrag zur Nachhaltigkeit in der Chemie.

Im ersten Teil der Arbeit konnte eine metallfreie Reduktion von sekundären Amiden unter Verwendung von molekularem Wasserstoff als Reduktionsmittel erstmals als Eintopfreaktion durchgeführt werden. Indem neue Phosphor(V)- bzw. FLP-katalysierte Reaktionen miteinander vereint wurden, konnte eine Vielzahl von sekundären Aminen in sehr guten Ausbeute erhalten werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Lewis-Supersäuren als effiziente Katalysatoren für eine bislang unbeschriebene Umsetzung unreaktiver Pentafluorsulfanylverbindungen zu verschiedenen Funktionalitäten erschlossen. Es konnten außerdem neue Ferrocenyl-substituierte Borane hergestellt und zu den entsprechenden Ferroceniumboranen oxidiert werden. Die dadurch erhöhte Lewis-Acidität steigert signifikant die Aktivität dieser Katalysatoren in einer Epoxid-Umlagerung zur Bildung von Aldehyden.

The discovery of new catalytic systems is an important area of research to enable sustainable chemical processes. This work provides a valuable contribution to this effort by developing new catalytic conversions through frustrated Lewis pairs (FLP) and Lewis superacids.

In the first part of the work, a metal free reduction of secondary amides using molecular hydrogen as a reducing agent was carried out in a one-pot reaction for the first time. By combining novel phosphorus(V) and FLP catalyzed reactions, a variety of secondary amines were obtained in very good yields.

In the second part, Lewis superacids were employed as efficient catalysts to achieve previously undescribed conversions of stable pentafluorosulfanyl compounds to various functionalities. Further, novel ferrocenyl-substituted boranes were prepared and oxidized to the corresponding ferrocenium boranes. The resulting increased Lewis acidity significantly enhances the activity of these catalysts in an epoxide rearrangement to form aldehydes.

7.2. Erklärung

Anerkennung der Promotionsordnung

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn vom 31. März 2021 an. Erlassen von der Universität Paderborn aufgrund des § 2 Absatz 4 und des § 67 Absatz 3 des Gesetzes über die Hochschulen des Landes Nordrhein-Westfalen (Hochschulgesetz – HG) vom 16. September 2014 (GV.NRW. S. 547), zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 1. Dezember 2020 (GV. NRW. S. 1110).

(Laura Köring)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der hier angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe an keiner anderen Stelle eine Eröffnung des Promotionsverfahrens beantragt und die vorliegende Dissertation wurde von keinem anderen Fachbereich bzw. keiner anderen Fakultät zurückgewiesen.

(Laura Köring)

7.3. Wissenschaftliche Laufbahn

-entfällt-

7.4. Wissenschaftliche Beiträge

7.4.1. Publikationen

- [6] *S-F Bond Activation using Silylium Catalysis*
L. Köring, J. Paradies, *manuscript in preparation*.
- [5] *New Ferrocenyl/Ferrocenium Boranes with Sterically Crowded Cp Ligands: Application in Rearrangement of Epoxides*
L. Köring, F. Breher, J. Paradies, *manuscript in preparation*.
- [4] *Boron-Centered Lewis Superacid through Redox-Active Ligands: Application in C-F and S-F Bond Activation*
L. Köring, A. Stepen, B. Birenheide, S. Barth, M. Leskov, R. Schoch, F. Krämer, F. Breher, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202216959.
- [3] *Towards the Development of Frustrated Lewis Pair (FLP) Catalyzed Hydrogenations of Tertiary and Secondary Carboxylic Amides*
L. Köring, N. A. Sitte, J. Paradies, *Synthesis* **2022**, 54, 1287 – 1300.
- [2] Hydrogenation of Secondary Amides using Phosphane Oxide and Frustrated Lewis Pair Catalysis

L. Köring, N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 14179 – 14183.

[1] FLP-catalysis meets hydrogen-bond activation

N. A. Sitte, L. Köring, P. W. Roesky, J. Paradies, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 7321 – 7325.

7.4.2. Posterbeiträge

[2] *Hydrogenation of Secondary Amides using Phosphane Oxide and Frustrated Lewis Pair Catalysis*

L. Köring, N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, “A. Corbella” *International Summer School on Organic Synthesis (ISOS)* **2022**, Gargnano, Italy.

[1] *Frustrated Lewis Pair Catalyzed Hydrogenation of Functionalized Secondary Amides*

L. Köring, J. Paradies, *JCF Bring-your-own-poster-session* **2020**, Paderborn.

7.5. Danksagungen

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Jan Paradies für die hervorragende Betreuung und die Unterstützung bedanken. Ich bin sehr froh, mich für den AKP entschieden zu haben und freue mich darauf, den weiteren Verlauf dieser einzigartigen Gruppe zu verfolgen.

Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Einen großen Dank möchte ich der NMR-Abteilung bestehend aus Karin Stolte und PD Dr. Hans Egold aussprechen, die zuverlässig und schnell unzählige Spektren für mich gemessen haben. Herrn Hans Egold danke ich außerdem für die große Motivation und Geduld bei der Charakterisierung der paramagnetischen Ferroceniumborane sowie für seine Rolle in der Promotionskommission als dritter Prüfer.

Außerdem bedanke ich mich bei dem Team der Massenspektrometrie, Dr. Adam Neuba, Mariola Zukowski und Christiane Gloger. Für die schnelle Messung und Strukturaufklärung der Kristalle danke ich Dr. Roland Schoch.

Des Weiteren danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Universität Paderborn für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion durch das Kekulé-Stipendium bzw. Abschlussstipendium.

Bei Sebastian Peschtrich, Rundong Zhou und Alexander Maier bedanke ich mich für die schnelle und zuverlässige Korrektur dieser Arbeit.

Ich danke außerdem den von mir betreuten Studierenden, Xinpei Li und insbesondere Niklas Bartsch, für deren motivierten Einsatz und für die gute Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis, den ich in den verschiedenen Konstellationen erleben durfte. Ich danke den Karlsruhern, die mich in meiner Bachelorzeit in den AKP integriert haben. Des Weiteren bedanke ich mich insbesondere bei Nikolai Sitte, der mich während meiner Bachelor- und Masterarbeit betreut hat und von dem ich viel lernen konnte. Arne Stepen und Garrit Wicker danke ich für die lustige Zeit innerhalb und außerhalb des Labors. Dem aktuellen Arbeitskreis bestehend aus Rundong Zhou, Sebastian Peschtrich, Benedikt Sieland, Zoleykha Pirhadi Tavandashti, Axel Hoppe und Priksha Rana danke ich für die gemeinsame Zeit, die gute Stimmung im Labor und die Freundschaften, die aus der Zusammenarbeit entstanden sind.

Bei meinen Freunden bedanke ich mich für die vielen schönen Momente und unsere wöchentlichen Serienabende, welche die Arbeit deutlich erleichtert haben. Ein ganz großer Dank gilt Tanja Hirschhausen, die mich jederzeit aufgebaut hat.

Vor allem bin ich meinen Eltern dankbar, die stets an mich glauben und mich seit jeher unterstützen.

Zuletzt bedanke ich mich bei meinem Verlobten Alex, der immer für mich da ist und mit dem alles direkt viel einfacher ist.

8. Literaturverzeichnis

- [1] C. Brandt, *Chemie in unserer Zeit* **2002**, 36, 214–224.
- [2] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317–3321; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3363–3367.
- [3] E. Nakamura, K. Sato, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 158–161.
- [4] Gregory C. Welch, Ronan R. San Juan, Jason D. Masuda, Douglas W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126.
- [5] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**.
- [6] a) H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 325–329; b) G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1999–2013; c) W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 351–371; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 355–375.
- [7] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414.
- [8] a) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074; b) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7543–7546; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7654–7657; c) 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; d) V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2093–2110; e) G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9026–9028; f) X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3293–3303; g) M. Lindqvist, K. Borre, K. Axenov, B. Kótai, M. Nieger, M. Leskelä, I. Pápai, T. Repo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4038–4041.
- [9] a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880–1881; b) H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968; c) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10164–10168; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10311–10315.
- [10] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6001–6003; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6090–6092; b) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3476–3477.

- [11] a) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7428–7432; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7538–7542; b) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7433–7437; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7543–7547; c) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5788–5791; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5924–5927; d) L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7492–7495; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7640–7643.
- [12] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245–250.
- [13] a) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 52–53; b) S. Tussing, *Frustrierte Lewispaare: von autoinduzierter Hydrierung von Iminen zur FLP-Reaktivitätsskala*. Dissertation, Shaker Verlag, Aachen, **2017**; c) J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11016–11020; d) L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5876–5879; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5989–5992.
- [14] a) M. A. Beckett, David S. Brassington, Simon J. Coles, Michael B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 530–533; b) M. A. Beckett and Gary C. Strickland, *Polymer* **1996**, 37, 4629–4631; c) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 225–255; d) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 1235–1257.
- [15] M. M. Morgan, A. J. V. Marwitz, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2013**, 32, 317–322.
- [16] a) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3592–3612; b) J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 380, 170–183.
- [17] S. D. Jackson, *Hydrogenation. Catalysts and Processes*, De Gruyter, Berlin/Boston, **2018**.
- [18] C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2498–2518.
- [19] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2202–2220.
- [20] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8050–8053; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8196–8199.
- [21] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703.
- [22] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2029–2036.

- [23] a) S. Tussing, L. Greb, S. Tamke, B. Schirmer, C. Muhle-Goll, B. Luy, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8056–8059; b) S. Tussing, K. Kaupmees, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7422–7426.
- [24] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884–4886.
- [25] a) G. Eros, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559–6563; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709–6713; b) J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638–5649; c) G. Eros, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Nagy, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585.
- [26] Y. Segawa, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11963–11965.
- [27] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813–15816.
- [28] T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809–15812.
- [29] a) É. Dorkó, M. Szabó, B. Kótai, I. Pápai, A. Domján, T. Soós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9512–9516; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9640–9644; b) Y. Hoshimoto, T. Kinoshita, S. Hazra, M. Ohashi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7292–7300.
- [30] J. Seyden-Penne, *Reductions by the alumino- and borohydrides in organic synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, New York, Weinheim, **1997**.
- [31] A. M. Smith, R. Whyman, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5477–5510.
- [32] a) H. Adkins, B. Wojcik, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 247; b) H. J. Schneider, H. Adkins, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4287.
- [33] M. Stein, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2231–2234; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2287–2290.
- [34] a) J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3432–3442; b) M.-L. Yuan, J.-H. Xie, Q.-L. Zhou, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3036–3040.
- [35] R. Kuwano, M. Takahashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1017–1020.
- [36] a) S. Hanada, T. Ishida, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7551–7559; b) H. Sasakuma, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Chem. Commun.* **2007**, 4916–4918; c) J. T. Reeves, Z. Tan, M. A. Marsini, Z. S. Han, Y. Xu, D. C. Reeves, H. Lee, B. Z. Lu, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 47–52.
- [37] S. Hanada, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6173–6177.
- [38] C. Cheng, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11304–11307.

- [39] a) T. F. M. Igarashi, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1945–1947; b) A. C. Fernandes, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 272, 60–63; c) N. Sakai, K. Fujii, T. Konakahara, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6873–6875.
- [40] a) Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9511–9514; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9675–9678; b) S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9507–9510; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9671–9674.
- [41] S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1770–1771.
- [42] B. J. Simmons, M. Hoffmann, J. Hwang, M. K. Jackl, N. K. Garg, *Org. Lett.* **2017**, 19, 1910–1913.
- [43] G. Pelletier, W. S. Bechara, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12817–12819.
- [44] Y. Li, J. A. Molina de La Torre, K. Grabow, U. Bentrup, K. Junge, S. Zhou, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11577–11580; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11791–11794.
- [45] a) E. Blondiaux, T. Cantat, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9349–9352; b) R. C. Chadwick, V. Kardelis, P. Lim, A. Adronov, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 7728–7733; c) K. M. Lucas, A. F. Kleman, L. R. Sadergaski, C. L. Jolly, B. S. Bollinger, B. L. Mackesey, N. A. McGrath, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 5774–5778.
- [46] P.-Q. Huang, Q.-W. Lang, Y.-R. Wang, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 4235–4243.
- [47] N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 159–162.
- [48] Y. Pan, Z. Luo, J. Han, X. Xu, C. Chen, H. Zhao, L. Xu, Q. Fan, J. Xiao, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 2301–2308.
- [49] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1578–1587.
- [50] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 809–812.
- [51] a) A. E. Ashley, T. J. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Krämer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14727–14740; b) R. J. Blagg, T. R. Simmons, G. R. Hatton, J. M. Courtney, E. L. Bennett, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6032–6043.
- [52] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539; b) R. G. Pearson, *Science* **1966**, 151, 172–177; c) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1827–1836.

- [53] a) G. J. P. Britovsek, J. Ugoletti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685–1691; b) R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4285–4294.
- [54] P. Erdmann, L. Greb, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 935–943.
- [55] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659–7663; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7772–7776.
- [56] H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.
- [57] P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 987–994.
- [58] L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17881–17896.
- [59] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Q. Wang, X. Li in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**.
- [60] a) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; b) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184; c) T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899; d) J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765–774; e) H. F. T. Klare, L. Albers, L. Süsse, S. Keess, T. Müller, M. Oestreich, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 5889–5985.
- [61] L. A. Körte, J. Schwabedissen, M. Soffner, S. Blomeyer, C. G. Reuter, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8578–8582; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8701–8705.
- [62] M. Nagase, Y. Kuninobu, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6103–6106.
- [63] V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244–3245.
- [64] a) D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, B. Krumm, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*; b) G. Pawelke, H. Brger, *Appl. Organometal. Chem.* **1996**, *10*, 147–174; c) M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385–15398.
- [65] M. Gerken, G. Pawelke, E. Bernhardt, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7527–7536.
- [66] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955–2958; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2999–3002.

- [67] Y. Kim, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3363–3369.
- [68] A. Ben Saida, A. Chardon, A. Osi, N. Tumanov, J. Wouters, A. I. Adjieufack, B. Champagne, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16889–16893; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17045–17049.
- [69] A. Schnurr, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 112–120.
- [70] C.-W. Chiu, Y. Kim, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 60–61.
- [71] a) A. Chardon, A. Osi, D. Mahaut, T.-H. Doan, N. Tumanov, J. Wouters, L. Fusaro, B. Champagne, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12402–12406; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 12502–12506; b) A. Osi, D. Mahaut, N. Tumanov, L. Fusaro, J. Wouters, B. Champagne, A. Chardon, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112342; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202112342.
- [72] M. O. Akram, J. R. Tidwell, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212073; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202212073.
- [73] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [74] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319.
- [75] K. P. Shine, W. T. Sturges, *Science* **2007**, *315*, 1804–1805.
- [76] J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9350–9357.
- [77] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431; b) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119–2183; c) T. Fujita, K. Fuchibe, J. Ichikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 390–402; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 396–408.
- [78] a) G. Oláh, S. Kuhn, J. Oláh, *J. Chem. Soc.* **1957**, *0*, 2174–2176; b) G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2317–2320.
- [79] a) V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853; b) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190; c) C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946–4953.
- [80] J. Burdeniuc, B. Jedicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154.
- [81] C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 27–30.

- [82] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.
- [83] J. H. W. LaFortune, T. C. Johnstone, M. Pérez, D. Winkelhaus, V. Podgorny, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18156–18162.
- [84] a) A. E. Waked, S. S. Chitnis, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8971–8974; b) L. Süsse, J. H. W. LaFortune, D. W. Stephan, M. Oestreich, *Organometallics* **2019**, *38*, 712–721; c) K. I. Burton, I. Elser, A. E. Waked, T. Wagener, R. J. Andrews, F. Glorius, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11730–11737.
- [85] a) J. Zhu, M. Pérez, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8448–8451; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8588–8591; b) J. Zhu, M. Pérez, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1417–1421; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1439–1443.
- [86] Y. Kraemer, E. N. Bergman, A. Togni, C. R. Pitts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205088; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202205088.
- [87] a) P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130–1190; b) R. Kordnezhadian, B.-Y. Li, A. Zogu, J. Demaerel, W. M. de Borggraeve, E. Ismalaj, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201491.
- [88] R. D. Bowden, P. J. Comina, M. P. Greenhall, B. M. Kariuki, A. Loveday, D. Philp, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3399–3408.
- [89] N. Vida, T. Pastýříková, B. Klepetářová, P. Beier, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8906–8911.
- [90] K. Becken, D. de Graaf, C. Elsner, G. Hoffmann, F. Krüger, K. Martens, W. Plehn, R. Sartorius, *Fluorierte Treibhausgase vermeiden. Wege zum Ausstieg.* Umweltbundesamt, **2010**.
- [91] L. Zámotná, T. Braun, *Nachr. Chem.* **2016**, *64*, 829–835.
- [92] H. C. Cowen, F. Riding, E. Warhurst, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4168–4188.
- [93] a) R. Basta, B. G. Harvey, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11924–11925; b) P. Holze, B. Horn, C. Limberg, C. Matlachowski, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2750–2753; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2788–2791; c) L. Zámotná, T. Braun, B. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2745–2749; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2783; d) L. Zámotná, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10652–10656; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10798–10802.
- [94] R. F. Weitkamp, B. Neumann, H.-G. Stammmler, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6460–6464.

- [95] D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 6–29.
- [96] J. Wei, P. L. Diaconescu, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 415–424.
- [97] a) B. E. Carpenter, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 857–867; b) M. J. Kelly, R. Tirfoin, J. Gilbert, S. Aldridge, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 769, 11–16.
- [98] K. Venkatasubbaiah, I. Nowik, R. H. Herber, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2007**, 2154–2156.
- [99] N. Nakajima, M. Ubukata in *Science of synthesis: Houben-Weyl methods of molecular transformations, Vol. 22: Three Carbon-Heteroatom Bonds: Thio-, Seleno-, and Tellurocarboxylic Acids and Derivatives; Imidic Acids and Derivatives; Ortho Acid Derivatives*, Thieme, Stuttgart, **2005**, S. 331–342.
- [100] N. A. Sitte, *Eine neue Methode zur katalytischen Hydrierung von Carboxamiden mit frustrierten Lewis-Paaren*, Dissertation, Universitätsbibliothek Paderborn, **2020**.
- [101] R. Sustmann, H.-G. Korth in *Methoden der organischen Chemie, Band E5: Carbonsäuren und Carbonsäuren-Derivate*, Thieme, Stuttgart, **1985**, S. 628–631.
- [102] R. Appel, K. Warning, K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3450–3454.
- [103] A. J. Stepen, M. Bursch, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15253–15256; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 15473–15476.
- [104] R. M. Denton, J. An, B. Adeniran, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3025–3027.
- [105] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, J. M. Sheffield, *Chem. Commun.* **1998**, 921–922.
- [106] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3437–3441.
- [107] Z. Wang, *Comprehensive organic name reactions and reagents*, Wiley, Hoboken, NJ, **2009**.
- [108] W. A. Loughlin, I. D. Jenkins, M. J. Petersson, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 7356–7361.
- [109] A. Augurusa, M. Mehta, M. Perez, J. Zhu, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12195–12198.
- [110] a) A. van Oeveren, M. Motamedi, N. S. Mani, K. B. Marschke, F. J. López, W. T. Schrader, A. Negro-Vilar, L. Zhi, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 6143–6146; b) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, 317, 1881–1886.
- [111] U. Huchel, P. Tiwari, R. R. Schmidt, *J. Carbohydr. Chem.* **2010**, 29, 61–75.
- [112] J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8627–8643.

- [113] L. Köring, A. Stepen, B. Birenheide, S. Barth, M. Leskov, R. Schoch, F. Krämer, F. Breher, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216959; *Angew. Chem.* **2023**, *135*, e202216959.
- [114] A. J. Stepen, *Entwicklung neuer Lewis-Säure katalysierter Systeme*. Dissertation, Shaker Verlag, Düren, **2021**.
- [115] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603.
- [116] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.
- [117] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [118] P. Garra, D. Brunel, G. Noirbent, B. Graff, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, V. F. Sidorkin, F. Dumur, D. Duché, D. Gigmes et al., *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1431–1441.
- [119] A. K. Yudin (Hrsg.) *Aziridines and epoxides in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [120] J. Meinwald, S. S. Labana, M. S. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 582–585.
- [121] Y. Kita, S. Kitagaki, Y. Yoshida, S. Mihara, D.-F. Fang, M. Kondo, S. Okamoto, R. Imai, S. Akai, H. Fujioka, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4991–4997.
- [122] W.-D. Z. Li, Y.-R. Yang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3107–3110.
- [123] H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3070–3075.
- [124] B. C. Ranu, U. Jana, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8212–8216.
- [125] a) I. Karamé, M. Tommasino, M. Lemaire, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 7687–7689; b) N. Humbert, D. J. Vyas, C. Besnard, C. Mazet, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10592–10595.
- [126] K. Suda, T. Kikkawa, S.-I. Nakajima, T. Takanami, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9554–9555.
- [127] Z. Chen, Y. Xiao, J. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4748–4751.
- [128] G.K. Surya Prakash, Thomas Mathew, Suchitra Krishnaraj, Eric R. Martinez, George A. Olah, *Appl. Catal., A* **1999**, *181*, 283–288.
- [129] a) Kazuaki Ishihara, Naoyuki Hanaki, Hisashi Yamamoto, *Synlett* **1995**, *7*, 721–722; b) M. R. Tiddens, R. J. M. Klein Gebbink, M. Otte, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3714–3717.
- [130] Z. Wang (Hrsg.) *Comprehensive organic name reactions and reagents*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [131] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3647–3654.

- [132] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.
- [133] S. Sharma, E. Park, J. Park, I. S. Kim, *Org. Lett.* **2012**, 14, 906–909.
- [134] P. G. Chirila, L. Skibinski, K. Miller, A. Hamilton, C. J. Whiteoak, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 2324–2332.
- [135] J. Kraïem, T. Ollevier, *Green Chem.* **2017**, 19, 1263–1267.
- [136] A. Martínez, P. García-García, M. A. Fernández-Rodríguez, F. Rodríguez, R. Sanz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4633–4637; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4737–4741.
- [137] J. Gawronski, K. Gawronska, P. Skowronek, A. Holmén, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 234–241.
- [138] Y. Zhu, L. Chuanzhao, A. O. Biying, M. Sudarmadji, A. Chen, D. T. Tuan, A. M. Seayad, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9320–9325.
- [139] Z. Li, C. Wang, Y. Wang, D. Yuan, Y. Yao, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 810–814.
- [140] M. Teotia, N. Tarannum, M. Chauhan, R. K. Soni, *New J. Chem.* **2019**, 43, 7972–7983.
- [141] F. Abraham, S. Ganzleben, D. Hanft, P. Smith, H.-W. Schmidt, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 171–181.
- [142] A. P. Zarecki, J. L. Kolanowski, W. T. Markiewicz, *Molecules* **2020**, 25.
- [143] L. Routaboul, N. Vanthuyne, S. Gastaldi, G. Gil, M. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 364–368.
- [144] U. D. Eckensberger, M. Weber, J. Wildt, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, 29, 5301–5309.
- [145] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5492–5503.
- [146] D. F. Fischer, A. Barakat, Z.-Q. Xin, M. E. Weiss, R. Peters, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8722–8741.
- [147] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490–502.
- [148] Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5502–5503.
- [149] K. J. Miller, T. T. Kitagawa, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2001**, 20, 4403–4412.
- [150] D. J. Vyas, E. Larionov, C. Besnard, L. Guénée, C. Mazet, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6177–6183.
- [151] A. Cabré, J. Cabezas-Giménez, G. Sciortino, G. Ujaque, X. Verdaguer, A. Lledós, A. Riera, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 3624–3631.