

Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bei frustrierten Lewis-Paaren: Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten**

Lutz Greb, Constantin-Gabriel Daniliuc, Klaus Bergander und Jan Paradies*

Außer molekularem Wasserstoff (H_2)^[1] können auch weitere kleine Moleküle wie CO_2 ,^[2] N_2O ,^[3] NO ^[4] und SO_2 ^[5] durch frustrierte Lewis-Paare (FLPs)^[6] fixiert und/oder aktiviert werden. Aus diesem Grund sind Olefine mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, wie α,β -ungesättigte Ester, Sulfoxide oder Nitroverbindungen, schwierige Substrate für die FLP-katalysierte Hydrierung. Diese Tatsache macht die Entwicklung neuer FLP-Katalysatoren mit gesteigerter Toleranz der Lewis-Säure gegenüber solchen Gruppen hoch relevant für Syntheseanwendungen. Soós et al. konnten zeigen, dass eine bessere Verträglichkeit durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen, Mesityl-substituierten Boranen gemäß dem Größenausschlussprinzip erreicht werden kann.^[7] Ebenso sind im Zusammenhang mit der FLP-Chemie weitere Modifikationen bekannt, die zur Erhöhung^[8] oder Verringerung der Lewis-Acidität^[7c,8b,9] eines Borans führen. Schwächere Lewis-Säuren scheinen die Reduktion elektronenarmer Doppelbindungen, z. B. solcher in α,β -ungesättigten Ketonen, zu begünstigen, was auf die erhöhte Nukleophilie des zugehörigen Hydridoboratanions zurückgeführt werden kann.^[10] Eine zu stark verringerte Lewis-Säurestärke kann allerdings auch die H_2 -Aktivierung durch das Boran verhindern, weshalb eine sorgfältige Balance eingehalten werden muss. Kürzlich wurden stark elektrophile, α,β -ungesättigte Malonate katalytisch unter Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) hydriert, wobei jedoch erhöhte Temperatur und erhöhter Druck (80 °C bzw. 60 bar H_2) notwendig waren.^[10a] Bisher war die FLP-katalysierte Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten unbekannt.

Hier berichten wir über die Reaktivität von $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$ (**2**) als Lewis-Säure bei FLP-katalysierten Hydrierungen und seinen Struktureigenschaften sowohl im Festkörper als auch in Lösung. Die FLP-katalysierte Hydrierung

von Nitroolefinen^[11] und α,β -ungesättigten Estern wurde unter milden Reaktionsbedingungen erreicht (von Raumtemperatur bis 40 °C; 4 bar H_2). Hierbei wurde – im Unterschied zum Größenausschlussprinzip – eine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ausschließlich durch elektronische Modifizierung der Lewis-Säure und -Base erreicht.

Die Synthese des Boran-THF-Adduktes **2**·THF erfolgte analog zur Vorschrift von Naumann et al.^[12] Überraschenderweise waren bisher noch keine Studien zur Reaktivität von **2**^[13] in der FLP-Chemie bekannt, obwohl **2** einer elektronisch modifizierten Variante von $B(C_6F_5)_3$ (**1**) ähnelt und über eine identische sterische Abschirmung verfügt. Die Röntgenkristallstrukturanalyse von **2** zeigt die Strukturähnlichkeit zu BPh_3 (Abbildung 1 a).^[14] Die relative Lewis-Säurestärke von

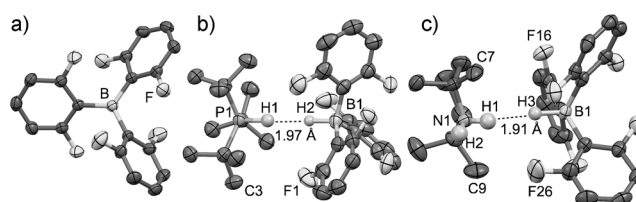


Abbildung 1. Röntgenkristallstrukturen von a) $B(2,6-F_2-C_6H_3)_3$ (**2**), b) $[tBu_3P-H][H-B(2,6-F_2-C_6H_3)_3]$ (**[3-H][H-2]**) und c) $[TMP-H][H-B(2,6-F_2-C_6H_3)_3]$ (**[4-H][H-2]**) (Lösungsmittelmoleküle sowie ausgewählte Wasserstoffatome wurden weggelassen; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte interatomare Abstände: **[3-H][H-2]**: H1-H2 1.97(4) Å; H3-F1 2.84(5) Å; **[4-H][H-2]**: H1-H3 1.91(1) Å; H9-F26 2.54(8) Å, H7-H16 2.48(0) Å.

2 in Bezug zu $B(C_6F_5)_3$ (100%)^[15] wurde durch Methoden nach Childs^[16] und Gutmann-Beckett^[15b,17] zu 58 bzw. 82 % bestimmt.^[18] Die Umsetzung von **2** mit den Lewis-Basen tBu_3P (**3**) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP, **4**) in Gegenwart von Wasserstoff führte in beiden Fällen zur vollständigen Bildung der entsprechenden Hydridoboratsalze **[3-H][H-2]** und **[4-H][H-2]**. Die Produkte der Wasserstoffaktivierung wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse im Festkörper und durch NMR-Spektroskopie in Lösung vollständig charakterisiert (Abbildungen 1 b,c).^[19] Die geringen PH...HB- und NH...HB-Abstände von 1.97 bzw. 1.91 Å im Kristall sind bemerkenswert^[20] und lassen auf intermolekulare Wasserstoffbrücken schließen.^[21]

Analoge, von $B(C_6F_5)_3$ ^[22] oder $B(4-HC_6F_4)_3$ ^[23] und tBu_3P (**3**) oder TMP (**4**) abgeleitete Strukturen weisen größere H-H-Abstände auf, sodass eher elektrostatische Wechselwirkungen als H-Brücken zwischen diesen Ionenpaaren vermutet werden. Des Weiteren beobachtet man in den Salzen **[3-H][H-2]** bzw. **[4-H][H-2]** sechs bzw. vier ungewöhnlich kleine H...F-Abstände (2.9–2.5 Å). Erstaunlicherweise bleibt

[*] Dipl.-Chem. L. Greb, Priv.-Doz. Dr. J. Paradies
Institut für Organische Chemie
Karlsruhe Institute of Technology (KIT)
Fritz-Haber-Weg 6, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: jan.paradies@kit.edu
Homepage: <http://paradies-group.de>

Dr. C.-G. Daniliuc, Dr. K. Bergander
Institut für Organische Chemie, Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

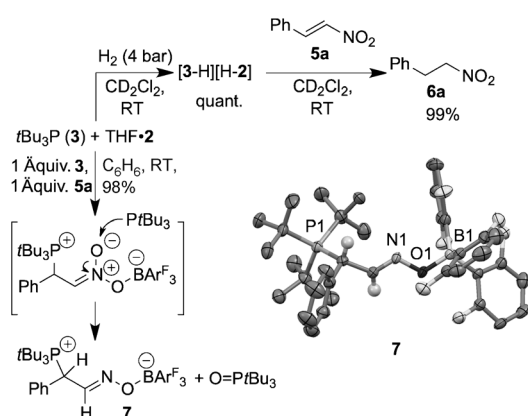
[**] L.G. und J.P. danken der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Prof. S. Bräse für seine freundliche Unterstützung, Prof. F. Breher und Dipl.-Chem. E. Moos für die Erhebung kristallographischer Daten sowie Dr. C. Muhle-Goll für die Durchführung von NMR-Experimenten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201210175> zu finden.

dieses Strukturmuster ebenfalls in Lösung erhalten. Kreuzsignale im ^1H , ^1H -NOESY-NMR-Spektrum belegen die räumliche Nähe der P-H- und N-H-Gruppe zur H-B-Einheit. Des Weiteren wurden auch die Orientierungen der Ionen zueinander durch ^1H , ^{19}F -NOESY-NMR-Experimente bestätigt. Der Polarisationstransfer der beteiligten *tert*-Butylgruppe in $[3\text{-H}][\text{H-2}]$ und der Methyl- sowie 3,5- CH_2 -Gruppen in $[4\text{-H}][\text{H-2}]$ zu den *ortho*-Fluoratomen des Hydridoborates bestätigt dabei die faciale Ausrichtung. Unseres Wissens sind diese Untersuchungen die ersten NMR-spektroskopischen Strukturnachweise von FLP-basierten Oniumhydridoborat-Aggregaten in Lösung.

Die verringerte Lewis-Acidität von **2** hat eine erhöhte Nukleophilie des Hydrids im $[\text{H-2}]^-$ -Anion zur Folge,^[24] sodass die Reduktion von funktionalisierten α,β -ungesättigten Substraten realisierbar scheint. Für diese anspruchsvolle Aufgabe ist die Abstimmung des Oniumhydridoborats (bezüglich der Nukleophilie und des $\text{p}K_{\text{A}}$ -Werts der Oniumspezies) und des freien FLP auf das Substrat von größter Bedeutung, da mehrere Desaktivierungswege denkbar sind. Unsere Versuche einer katalytischen Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten mit den FLPs **3/1** und **4/1** blieben wegen der Lewis-Säure-Inhibierung anders als bei **2** oder **2**:THF erfolglos.^[25]

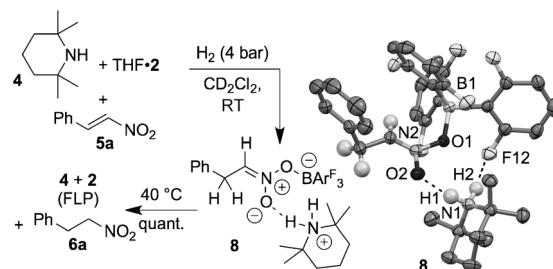
Zunächst untersuchten wir die stöchiometrische Reduktion von (*E*)- β -Nitrostyrol (**5a**) durch $[3\text{-H}][\text{H-2}]$ bei Raumtemperatur. Innerhalb kurzer Zeit wurde dabei **5a** vollständig in ausgezeichneter Ausbeute zum gesättigten Produkt **6a** reduziert (Schema 1, oben). Überraschenderweise führte die



Schema 1. Reaktivität des Nitroolefins **5a** mit FLP **3/2** ($\text{Ar}^{\text{F}} = 2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$; ausgewählte Wasserstoffatome wurden weggelassen; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Mischung aus äquimolaren Mengen von **5a**, **2** sowie zwei Äquivalenten PrBu_3 (**3**) in CH_2Cl_2 in Abwesenheit von Wasserstoff zur sauberen Bildung des FLP-stabilisierten Oxims **7** (Schema 1, unten). Die Reaktion zu **7** erfolgte über die konjugierte Addition von **3** an die β -Position in **5a** und anschließende Reduktion der entstandenen Nitronatspezies durch ein zweites Äquivalent PrBu_3 . Sowohl NMR-spektroskopische Daten als auch die Befunde der Röntgenkristallstrukturanalyse stimmen mit der vorgeschlagenen zwitterionischen Struktur **7** überein.

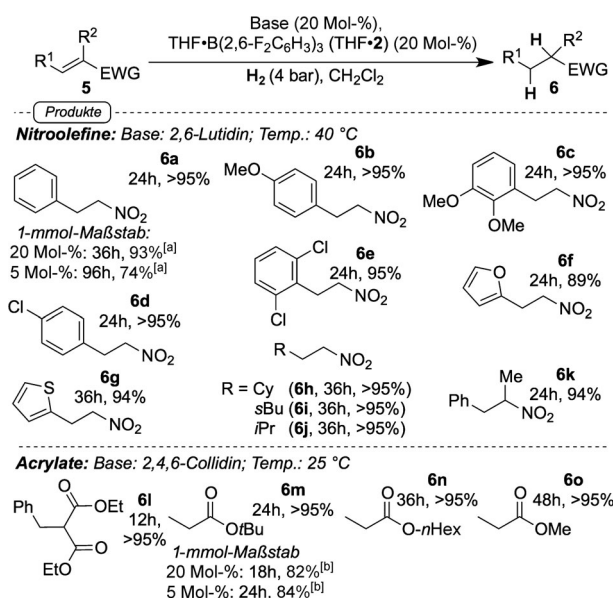
Die Reduktion der Nitro- zu einer Oximgruppe ist eine neue Reaktivität von FLPs, wenn auch noch nicht auf katalytischem Wege. Bei Verwendung von TMP (**4**) als Lewis-Base wird folglich keine Reduktion der Nitrogruppe beobachtet. Nachfolgende Umsetzungen des Gemischs aus **4**, $\text{B}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**2**) und Nitroolefin **5a** unter Wasserstoffüberdruck führten zur vollständigen Bildung des Nitronats **8** als Hydridadditionsprodukt, das NMR-spektroskopisch und kristallographisch eindeutig charakterisiert wurde (Schema 2). Diese Beobachtung liefert einen wichti-



Schema 2. Hydrierung von β -Nitrostyrol durch FLP **4/2** (Lösungsmittelmoleküle sowie bestimmte Wasserstoffatome wurden weggelassen; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte interatomare Abstände von **8**: H2-F12 2.14 Å; H1-O2 1.85 Å.

gen Nachweis für den Mechanismus des einleitenden Hydridangriffs, wie er gegenwärtig in der Literatur diskutiert wird.^[10a,b] Erwärmen einer Lösung von **8** auf 40 °C führte zur Protodeborierung unter Freisetzung der gesättigten Nitroverbindung **6a** und des FLP. Die Hydrierung von **5a** mit dem FLP **4/2** konnte allerdings nicht katalytisch erreicht werden, da **4** ebenfalls als Base für Henry-Nebenreaktionen fungiert. Diese wurden durch die Verwendung schwächerer Aminbasen entsprechend unserem Konzept der „transienten Wasserstoffaktivierung“ unterbunden.^[26]

Das NMR-Spektrum eines Gemisches aus **2** mit 2,6-Lutidin (**9**) oder Collidin (**10**; $\text{p}K_{\text{A}}(2,6\text{-Lutidin}) = 6.6$ oder $\text{p}K_{\text{A}}(\text{Collidin}) = 7.4$ gegenüber $\text{p}K_{\text{A}}(\text{TMP}) = 11.1$)^[27] unter H_2 zeigte keine Veränderung der NMR-Signale der Einzelkomponenten. Wir konnten jedoch bereits zeigen, dass die H_2 -Aktivierung in einem schnellen Gleichgewicht vorliegt, dessen Lage durch den $\text{p}K_{\text{A}}$ -Wert der generierten Brønsted-Säure bestimmt wird.^[26] Dementsprechend wurden durch das FLP auf Basis von **9**^[28] die Nitroolefine **5a–k** unter milden Reaktionsbedingungen vollständig hydriert (Schema 3).^[29] Sowohl elektronenreiche (**5b,c**) als auch elektronenarme (**5d,e**) aromatische Nitroolefine wurden in exzellenten Ausbeuten durch das FLP **9/2** hydriert. Heteroaromatische Substrate mit Lewis-basischen Donorgruppen (Furan- (**6f**) und Thiophengruppen (**6g**)) wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Außer aromatischen wurden ebenfalls aliphatische Nitroolefine toleriert (**6h–j**). Auch α -Methyl- β -nitrostyrol (**5k**), das ein anspruchsvolles Substrat bei der Reduktion mit Hantzsch-Estern ist,^[30] wurde in 94% Ausbeute hydriert. Darüber hinaus wies das Katalysatorsystem hohe Reaktivität bei der Reduktion von α,β -ungesättigten Estern auf. In diesem Fall stellte sich Collidin (**10**) als geeignete Base für die Hydrierung von Malonat **5l** unter milden



Schema 3. FLP-katalysierte Hydrierungen von α,β -ungesättigten Verbindungen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen im 0.1-mmol-Maßstab durchgeführt; die Ausbeuten wurden NMR-spektroskopisch bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). [a] Ausbeuten an isoliertem Produkt. [b] Die hohe Flüchtigkeit führte zu einer verringerten Ausbeute an isoliertem Produkt (über NMR-Spektroskopie bestimmte Ausbeute des Rohproduktes > 95%). Cy = Cyclohexyl.

Bedingungen heraus (4 bar H_2 , Raumtemperatur; gegenüber 60 bar H_2 und 80 °C).^[10a] Identische Bedingungen ermöglichten die Hydrierung von Acrylaten, die bislang keine geeigneten Substrate für FLP-katalysierte Hydrierung waren. Ungeachtet der Esterfunktion wurden ausgezeichnete Ausbeuten erhalten, und selbst das kleinste Acrylat **5o** wurde quantitativ reduziert. Diese Erkenntnisse unterstreichen die Tatsache, dass die Toleranz des Borans **2** gegenüber funktionellen Gruppen ausschließlich durch elektronische und nicht durch sterische Modifikationen erreicht wurde. Ausgewählte Substrate (**5a** und **5m**) wurden im 1-mmol-Maßstab mit verschiedenen Katalysatorbeladungen untersucht. Die Reduktion von **5a** gelang selbst mit verringerter Katalysatorbeladung (5 Mol-%) in ausgezeichneten Ausbeuten (74–93%). Das Acrylat **5m** konnte rasch innerhalb von 24 Stunden durch Zusatz von 5 Mol-% Katalysator hydriert werden. Diese Beispiele belegen, dass die FLP-katalysierte Hydrierung von Nitroolefinen und Acrylaten eine nützliche Synthesemethode ist.

Fazit: Die Toleranz von Boran-basierten FLPs gegenüber funktionellen Gruppen wurde durch die elektronische Modifizierung der Lewis-Säure erreicht. Dies führte zur Entwicklung der FLP-katalysierten Hydrierung von Nitroolefinen oder Acrylaten. Die schwache Lewis-Säure $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ aktiviert in Kombination mit tBu_3P und TMP reversibel Wasserstoff bei Raumtemperatur unter Bildung der Oniumhydridoborate, die sowohl im Kristall als auch in Lösung strukturell charakterisiert wurden. Diese Untersuchungen stützen die Stabilisierung der Oniumhydridoborate durch Wasserstoffbrücken. Von Pyridin abgeleitete Basen ergaben in Kombination mit $B(2,6-F_2C_6H_3)_3$ hochaktive Ka-

talysatoren für die Reduktion von Nitroolefinen und Acrylaten. Die reversible Koordination des Borans an polare funktionelle Gruppen und die Abstimmung der Lewis-Base lieferten die Basis für diese FLP-katalysierten Hydrierungen. Derart elektronisch angepasste FLPs bieten ein weiteres Beispiel für das Konzept der „transienten Wasserstoffaktivierung“ in der Katalyse und rücken die Anwendung schwacher Lewis-Paare in den Fokus unserer aktuellen Forschung.

Eingegangen am 20. Dezember 2012,
veränderte Fassung am 10. Februar 2013
Online veröffentlicht am 22. April 2013

Stichwörter: Borane · Frustrierte Lewis-Paare · Hydrierungen · Nitroolefine · Wasserstoffaktivierung

- [1] a) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2203–2217; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; c) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654–7657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546.
- [2] a) E. Theuergarten, J. Schlosser, D. Schluns, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9101–9110; b) I. Peuser, R. C. Neu, X. X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9640–9650; c) X. X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1833–1835; d) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661; e) C. M. Mömmling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646.
- [3] a) R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170–176; b) E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918–9919.
- [4] a) M. Sajid, A. Stute, A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, J. A. M. Hepperle, T. H. Warren, B. Schirmer, S. Grimme, A. Studer, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, J. L. Petersen, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10156–10168; b) A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7709–7713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567–7571.
- [5] M. Sajida, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213–219.
- [6] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539; b) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196–8199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053; c) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [7] a) G. Eros, K. Nagy, H. Mehdi, I. Papai, P. Nagy, P. Kiraly, G. Tarkanyi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585; b) T. Soós, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 667–675; c) G. Eros, H. Mehdi, I. Papai, T. A. Rokob, P. Kiraly, G. Tarkanyi, T. Soós, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709–6713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559–6563.
- [8] a) T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022; b) A. L. Travis, S. C. Binding, H. Zaher, T. A. Q. Arnold, J.-C. Buffet, D. O'Hare, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2431–2437; c) S. C. Binding, H. Zaher, F. M. Chadwick, D. O'Hare, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9061–9066; d) 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; e) Z. Lu, Z. Cheng, Z. Chen, L. Weng, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12435–12439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12227–12231; f) J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731.
- [9] a) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414; b) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.
- [10] a) B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. A. Nicasio, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12533–12536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367–12369; b) J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638–5649; c) B. H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, B. Schirmer, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7321–7324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7183–7186.
- [11] a) J. Paradies, J. F. Schneider, M. B. Lauber, V. Muhr, D. Kratzer, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4323–4327; b) Z. G. Zhang, P. R. Schreiner, *Synthesis* **2007**, 2559–2564; c) N. J. A. Martin, X. Cheng, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13862–13863; d) N. J. A. Martin, L. Ozores, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8976–8977; e) Z. G. Liu, Q. Liu, W. Zhang, R. Z. Mu, L. Yang, Z. L. Liu, W. Yu, *Synthesis* **2006**, 771–774; f) S. Yasui, M. Fujii, K. Nakamura, A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 963–968.
- [12] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 74–76.
- [13] Das freie Boran wurde aus der Reaktion von THF·2 mit Me₂SiHCl erhalten; siehe Hintergrundinformationen.
- [14] F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 157–162.
- [15] a) M. M. Morgan, A. J. V. Marwitz, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2013**, *32*, 317–322; b) M. A. Beckett, D. S. Brasington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530–533.
- [16] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808.
- [17] a) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631; b) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255; c) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [18] Für eine Diskussion siehe Lit. [8a,d,16a] sowie G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685–1691; L. Luo, T. Marks, *Topics in Catalysis* **1999**, *7*, 97–106; D. J. Morrison, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2857–2860.
- [19] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; b) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473. CCDC 921110–921114 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] Die N-H-, P-H- und B-H-Wasserstoffatome wurden durch Restelektronendichte lokalisiert; siehe Hintergrundinformationen.
- [21] R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963–1980.
- [22] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [23] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3647–3654.
- [24] a) M. Horn, L. H. Schappele, G. Lang-Wittkowski, H. Mayr, A. R. Ofial, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 249–263; b) D. Richter, Y. Tan, A. Antipova, X. Q. Zhu, H. Mayr, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1824–1829; c) D. Richter, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1992–1995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1958–1961.
- [25] 2 und THF·2 zeigten identische Reaktivität, sodass THF·2 bei weiteren Reaktionen eingesetzt wurde.
- [26] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311–10315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164–10168.
- [27] Z. Rappoport, *Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Aufl., CRC, Boca Raton, **1967**.
- [28] Unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in Abhängigkeit von der Lewis-Base festgestellt. Dies wurde der Bildung der Boran-stabilisierten Nitronatspezies 8 zugeschrieben, die zu ca. 10% mit 10 und zu ca. 5% mit 9 NMR-spektroskopisch beobachtet wurde.
- [29] Die Beobachtung des H₂-Aktivierungsproduktes ist keine Voraussetzung für katalytische Aktivität. Des Weiteren ist diese Reaktivität einzig der verminderten Lewis-Acidität von 2 zuzuschreiben. Die Reaktion von 5a mit B(C₆F₅)₃ (1) und TMP (4) oder 2,6-Lutidin (9) bei 4 bar Wasserstoffdruck liefert ausschließlich das Boran-Nitro-Addukt. Daher ist die reversible Koordination des Borans 2 wichtig für die Reduktion von Nitroolefinen.
- [30] P. B. N. Quynh, J. N. Kim, T. H. Kim, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6513–6516.