

# Feineinstellung der nucleophilen Reaktivität von Bor-at-Komplexen aus Aryl- und Heteroarylboronsäureestern\*\*

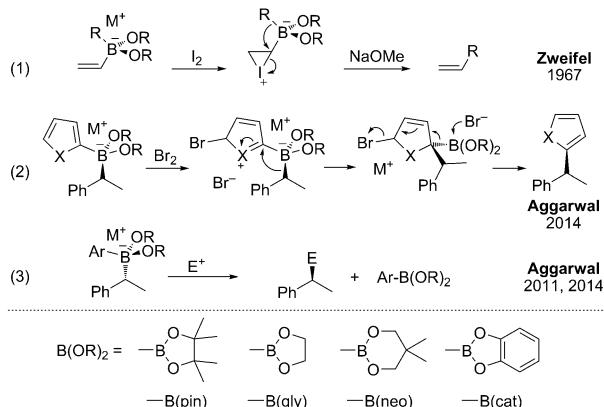
Guillaume Berionni, Artem I. Leonov, Peter Mayer, Armin R. Oifial und Herbert Mayr\*

Dr. Klaus Römer zum 75. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Aus Thienyl- bzw. Furylboronsäureestern und Aryllithium-Verbindungen hergestellte Bor-at-Komplexe wurden isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Produkte und Mechanismen ihrer Reaktionen mit Carbenium- und Iminium-Ionen wurden analysiert. Durch UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Kinetik dieser Reaktionen wurde der Einfluss der Aryl-Substituenten, der Diol-Liganden (Pinakol, Ethylenglykol, Neopentylglykol, Brenzkatechin) und der Gegenionen auf die nucleophile Reaktivität der Bor-at-Komplexe untersucht. Eine Hammett-Korrelation bestätigte die polare Natur ihrer Reaktionen mit Benzhydrylium-Ionen, und die Korrelation  $\lg k(20^\circ\text{C}) = s_N(E + N)$  wurde verwendet, um die Nucleophilie der Bor-at-Komplexe zu bestimmen und mit der anderer Borate und Boronate zu vergleichen. Die Neopentylglykol- und Ethylenglykol-Derivate sind  $10^4$ -mal reaktiver als die Pinakol- und Brenzkatechin-Derivate.

**B**or-at-Komplexe (BACs), die leicht durch Behandlung von Boronsäureestern  $\text{R}-\text{B}(\text{OR})_2$  mit lithiumorganischen Verbindungen zugänglich sind, sind luftstabile Nucleophile, die viele funktionelle Gruppen tolerieren<sup>[1]</sup> und verschiedenartige unkatalysierte Reaktionen mit Elektrophilen eingehen.<sup>[2–5]</sup> Durch Behandlung mit Trifluoressigsäureanhydrid erhält man zwischenzeitlich Borinsäureester, die selektive Allylierungsreaktionen mit Aldehyden, Ketonen und Iminen eingehen, wenn Allylboronate als Ausgangsstoffe eingesetzt werden.<sup>[2]</sup> Aggarwal et al. haben kürzlich berichtet, dass die Behandlung von BACs mit geeigneten Elektrophilen analog dem Prinzip der Zweifel-Olefinierung<sup>[3]</sup> (Schema 1, Zeile 1) zur stereospezifischen Kupplung von Arenen mit sekundären Alkylgruppen führt (Schema 1, Zeile 2).<sup>[4]</sup>

Hingegen wurden BACs mit weniger elektronenreichen Arenen (Schema 1, Zeile 3) von Elektrophilen am Bor-sub-



Schema 1. Reaktionen von Bor-at-Komplexen (BACs) mit Elektrophilen.

stituierten  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff angegriffen, wobei die Kupplungsprodukte  $\text{R}-\text{E}$  weitgehend unter Inversion entstanden.<sup>[5]</sup> Chirale, von sekundären Boronsäureestern abgeleitete BACs reagierten nach diesem Schema mit einer breiten Palette von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffzentrierten Elektrophilen, einschließlich Carbenium- und Iminium-Ionen.<sup>[5]</sup>

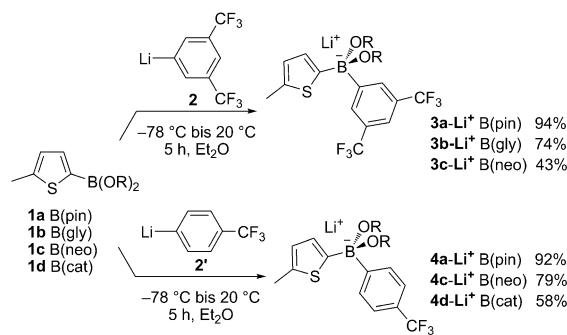
Andererseits ist bekannt, dass Borat-Salze  $\text{M}^+\text{Ar}\text{y}\text{l}\text{B}\text{X}_3^-$  mit elektronenreichen Arenringen von Elektrophilen an der *ipso*-Position des Arylrings angegriffen werden.<sup>[6]</sup> Wir haben kürzlich gezeigt, dass sich die Nucleophilie von Thiophenen, Furanen und Indolen, die Borat- oder Boronatgruppen wie  $\text{B}(\text{OR})_3^-$ ,  $\text{BF}_3^-$ ,  $\text{B}(\text{pin})$ , und  $\text{B}(\text{MIDA})$  ( $\text{MIDA} = N$ -Methylinimidodiacetat) tragen, über eine Reaktivitätsspanne von zehn Größenordnungen erstreckt.<sup>[7]</sup> Wir berichten nun, dass sich BACs mit zwei Arylringen ähnlich verhalten und beschreiben deren Isolierung und Kristallstrukturen sowie die Bestimmung ihrer Nucleophilie mit der Benzhydrylium-Methode.<sup>[8]</sup>

Gemäß einer Vorschrift von Brown<sup>[1a,b]</sup> ergab die Zugabe der Thienylboronsäureester **1a–d** zu etherischen Lösungen der trifluormethylierten Aryllithium-Verbindungen **2** und **2'** und anschließendes Eindampfen des Lösungsmittels die Lithium-BACs (**3–4**)- $\text{Li}^+$  als farblose kristalline Feststoffe (Schema 2). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aller BACs zeigten eine scharfe Bande bei  $\delta + 2$  bis  $+ 10$  ppm, die charakteristisch für ein anionisches vierfach-koordiniertes von einem Boronsäureester abgeleitetes Bor-Atom ist.<sup>[1]</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch wurde eine Zersetzung dieser BACs in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung während mehrerer Tage bei  $20^\circ\text{C}$  nicht beobachtet.<sup>[9]</sup>

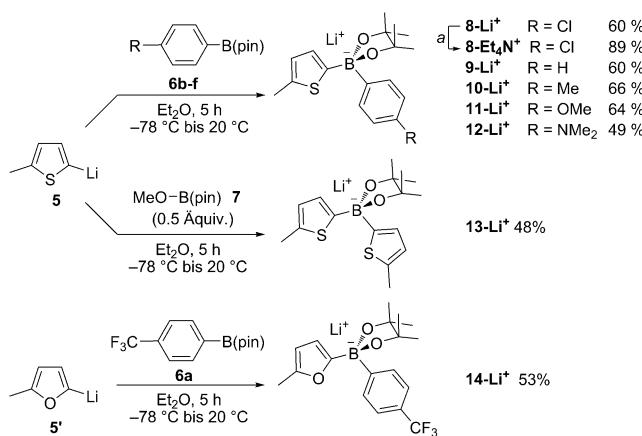
[\*] Dr. G. Berionni, Dipl.-Chem. A. I. Leonov, Dr. P. Mayer, Dr. A. R. Oifial, Prof. Dr. H. Mayr  
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)  
E-Mail: Herbert.Mayr@cup.uni-muenchen.de  
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/mayr/>

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 749, Teilprojekt B1) für finanzielle Unterstützung sowie Prof. Dr. Paul Knochel, Dr. Peter Byrne, Kohei Moriya, Elsa Follet (alle LMU), Kathryn Feeney (Bristol, Großbritannien), Dr. Sami Lakhdar (Caen, Frankreich) und Prof. Dr. François Terrier (Versailles, Frankreich) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410562> zu finden.



**Schema 2.** Synthesen und isolierte Ausbeuten der Lithium-BACs (3-4)-Li<sup>+</sup>.

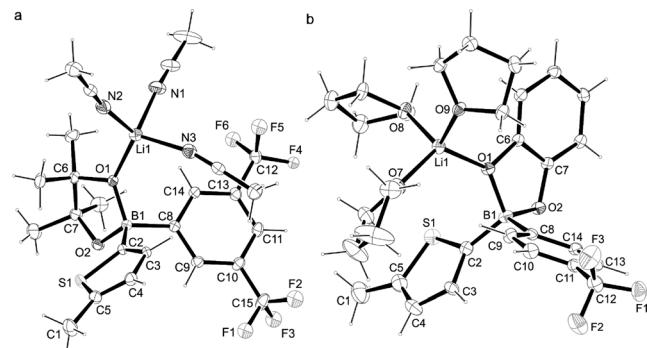


**Schema 3.** Synthese der BACs 8-14 und isolierte Ausbeuten nach Kristallisation aus THF/Et<sub>2</sub>O oder CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O (für Details siehe Hintergrundinformationen). a) Reaktionsbedingungen: Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (1 Äquiv.), THF, 20°C.

Wie in Schema 3 gezeigt, ergab die Zugabe der Thienyl- und Furyllithium-Derivate 5 und 5' zu den Pinakolboronaten 6 oder 7 die BACs (8-14)-Li<sup>+</sup> in guten Ausbeuten. Das Tetraethylammonium-Salz 8-Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> wurde aus 8-Li<sup>+</sup> durch Kationen-Metathese mit Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 3a-Li<sup>+</sup>-(MeCN)<sub>3</sub> erhielt man, indem eine konzentrierte Lösung von 3a-Li<sup>+</sup> in MeCN eine Woche lang bei 0°C aufbewahrt wurde. Die Kristallstruktur (Abbildung 1a) zeigt, dass das Lithium-Kation mit einem Sauerstoff der Pinakol-Gruppe (Li-O1 1.924 Å) sowie mit drei MeCN-Molekülen (durchschnittliche Li-N 2.070 Å) koordiniert ist.<sup>[10]</sup> Einkristalle des Brenzkatechin-BAC 4d-Li<sup>+</sup>-(THF)<sub>3</sub> wurden durch Dampfdiffusion von *n*-Pantan in eine Lösung von 4d-Li<sup>+</sup> in THF gewonnen. Abbildung 1b zeigt, dass Li<sup>+</sup> an einen Brenzkatechin-Sauerstoff und drei THF-Moleküle koordiniert ist.<sup>[10]</sup> Das quartäre Bor-Atom befindet sich in beiden BACs in einer perfekt tetraedrischen Umgebung (tetraedrischer Charakter > 99.9%).<sup>[11,12]</sup>

Die Kinetik der Reaktionen der BACs 3-4 und 8-14 mit den Benzhydrylium-Ionen 15a-d wurde mittels zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie in CH<sub>3</sub>CN bei  $\lambda_{\text{max}}$  von 15 (Tabelle 1) verfolgt. In Anwesenheit von mehr als zehn Äquiva-



**Abbildung 1.** a) ORTEP-Ansicht der BACs 3a-Li<sup>+</sup>-(MeCN)<sub>3</sub> und b) 4d-Li<sup>+</sup>-(THF)<sub>3</sub> (thermische Ellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).<sup>[10]</sup> Bindungslängen und -winkel in den Hintergrundinformationen.

**Tabelle 1:** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  (in MeCN) und Elektrophilieparameter  $E^{[8]}$  der in dieser Arbeit als Referenz-Elektrophile verwendeten Benzhydryliumtetrafluoroborate Ar<sub>2</sub>CH<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 15a-d.

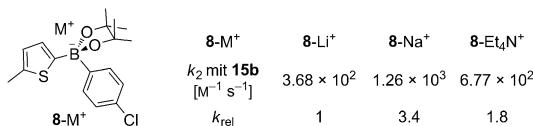
$\text{Ar}_2\text{CH}^+\text{BF}_4^-$	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$E$
15a, X=OMe	500	0
15b, X=N(Me)CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	586	-3.85
15c, X=N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	611	-5.53
15d, X=NMe <sub>2</sub>	605	-7.02

**Tabelle 2:** Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  für die Reaktionen von Lithium-BACs mit den Benzhydryliumtetrafluoroboraten 15b-d in MeCN bei 20°C und die daraus abgeleiteten Nucleophilieparameter  $N$  und  $s_N$  von 3-4 und 8-14.

Lithium-BACs	Nucleophilie $N, s_N^{[a]}$	$15\text{b}$	$k_2 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$ $15\text{c}$	$15\text{d}$
3a	(5.53, 1.00) <sup>[b]</sup>	$4.84 \times 10^1$	$< 1^{[c]}$	-
3b	11.23, 0.77	$5.22 \times 10^5$	$2.24 \times 10^4$	$1.88 \times 10^3$
3c	10.13, 0.91	$5.36 \times 10^5$	$1.57 \times 10^4$	-
4a	6.24, 1.00	$2.40 \times 10^2$	5.06	-
4c	11.85, 0.72	$> 10^6$	$3.73 \times 10^4$	$3.12 \times 10^3$
4d	6.50, 0.77	$1.10 \times 10^2$	5.57	-
8	6.77, 0.88	$3.68 \times 10^2$	$1.23 \times 10^1$	-
9	7.24, 0.83	$6.82 \times 10^2$	$2.70 \times 10^1$	-
10	6.98, 0.93	$8.12 \times 10^2$	$2.22 \times 10^1$	-
11	7.51, 0.87	$1.49 \times 10^3$ <sup>[d]</sup>	$5.20 \times 10^0$ <sup>[d]</sup>	-
12	8.02, 0.89	$5.14 \times 10^3$	$1.65 \times 10^2$	-
13	7.67, 0.87	$2.08 \times 10^3$	$7.19 \times 10^1$	-
14	8.13, 0.85	$4.38 \times 10^3$	$1.63 \times 10^2$	-

[a] Aus Gleichung (1) erhalten, siehe Text. [b] Aus einem einzelnen  $k_2$ -Wert bestimmt unter der Annahme, dass  $s_N=1$  wie bei 4a. [c] Aufgrund der hohen Reversibilität der Reaktion und Nichtlinearität der Auftragung von  $k_{\text{obs}}$  gegen [3a] nicht bestimbar. [d] Teilweiser Angriff (< 5%) von 15b-c am Anisol-Ring von 11.

lenten der BACs wurden monoexponentielle Abfälle der Absorptionen der Benzhydrylium-Ionen beobachtet, die eine Kinetik pseudo-erster Ordnung anzeigen. Die in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  wurden aus den Steigungen der Auftragungen von  $k_{\text{obs}}$  ( $\text{s}^{-1}$ )



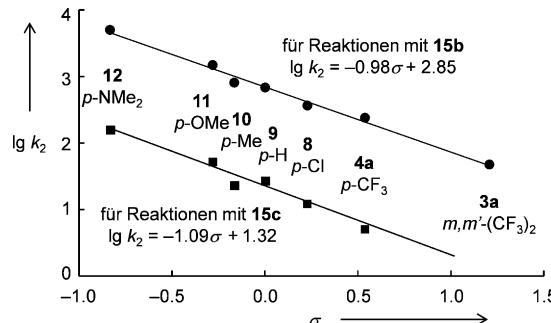
**Schema 4.** Einfluss der Gegenionen auf die Reaktivität von **8** gegenüber dem Benzhydrylium-Ion **15b** in MeCN bei 20°C.

gegen die Konzentrationen der BACs bestimmt (siehe Hintergrundinformationen).

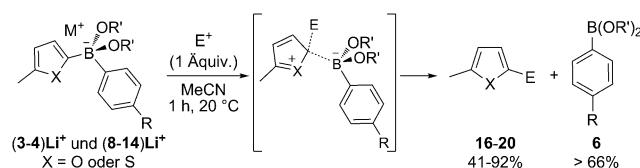
Kinetische Experimente zeigten, dass **8-Li<sup>+</sup>** 3-mal weniger reaktiv ist als sein Natrium-Analogon **8-Na<sup>+</sup>** (Schema 4),<sup>[13]</sup> im Einklang mit der Koordination des Li<sup>+</sup>-Kations an einen Sauerstoff des Pinakol-Liganden, wodurch die Elektronendichte der Thiophen-Bor-Bindung verringert wird. Die Reaktivität von **8-Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>** liegt zwischen der von **8-Na<sup>+</sup>** und **8-Li<sup>+</sup>**, was darauf hindeutet, dass Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> die Nucleophilie von **8** geringfügig vermindert, vermutlich durch CH...O-Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen des Pinakol-Liganden.<sup>[14]</sup> Insgesamt zeigen die kinetischen Daten jedoch, dass die Gegenionen nur einen geringen Einfluss auf die Nucleophilie der BACs in CH<sub>3</sub>CN haben.

Der kleine Wert der Hammett-Reaktionskonstante ( $\rho \approx -1$ ), der sich aus den Korrelationen in Abbildung 2 ergibt, zeigt einen  $\sigma$ -Addukt-ähnlichen Übergangszustand an (Schema 5), in dem der Bruch der C-B-Bindung noch nicht weit fortgeschritten ist.

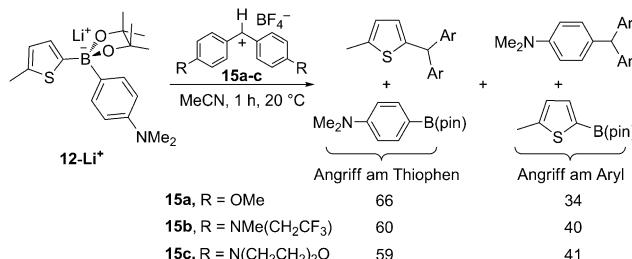
Wie aus Schema 6 hervorgeht, ist die Reaktion des NMe<sub>2</sub>-Derivats **12-Li<sup>+</sup>** mit Elektrophilen nicht regioselektiv, und der Thiophen-Ring von **12-Li<sup>+</sup>** wird nur wenig schneller angegriffen als der Dimethylanilin-Ring. Da der elektrophile



**Abbildung 2.** Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $\lg k_2$  für die Reaktionen der Lithium-Thienyl-Pinakol-BACs **3a**, **4a** und **8–12** mit den Benzhydrylium-Ionen **15b** (●) und **15c** (■) mit den Hammett'schen  $\sigma$ -Parametern.



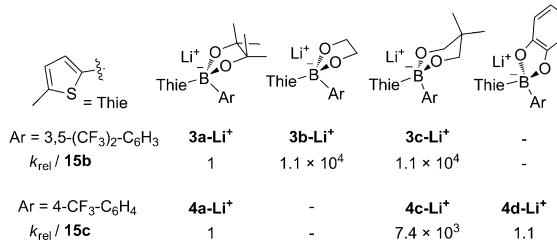
**Schema 5.** Reaktionen der BACs (3–14)-Li<sup>+</sup> mit verschiedenen Elektrophilen in CH<sub>3</sub>CN bei 20°C. Ausbeuten und Strukturen von **16–20** sind in den Hintergrundinformationen angegeben.



**Schema 6.** Unselektive Reaktionen von **12-Li<sup>+</sup>** mit Ar<sub>2</sub>CH<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> **15a–c**. Produktverhältnisse durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GC-MS der Rohprodukte bestimmt.

Angriff an der Arylgruppe am wenigsten wahrscheinlich ist, wenn diese elektronenziehende Substituenten trägt, werden bei synthetischen Anwendungen häufig die Aryllithium-Verbindungen **2** und **2'** zur Aktivierung von Boronsäureestern eingesetzt.<sup>[4,5]</sup>

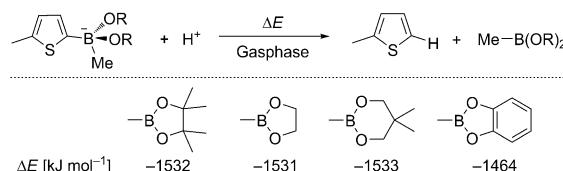
Schema 7 zeigt, dass die vom Ethylenglykol und Neopentylglykol abgeleiteten BACs **3b**, **3c** und **4c** etwa 10<sup>4</sup>-mal reaktiver sind als die Pinakol- und Brenzkatechin-BACs **3a**,



**Schema 7.** Relative Reaktivitäten der von B(pin), B(gly), B(neo) und B(cat) abgeleiteten Thietyl-BACs **3–4** gegenüber den Carbenium-Ionen **15b,c** in MeCN bei 20°C.

**4a** und **4d**, in Übereinstimmung mit früheren qualitativen Beobachtungen.<sup>[15]</sup> Die Ursache dieser Unterschiede geht aus quantenchemischen Rechnungen hervor. Es wurde bereits berichtet, dass Brenzkatechinboronate wesentlich stärkere Lewis-Säuren sind als vom Ethylenglykol oder Neopentylglykol abgeleitete Boronate, da ein Phenolat-Sauerstoff verglichen mit einem Alkoxid-Sauerstoff einen schwächeren +M-Effekt aufweist.<sup>[16]</sup>

Übereinstimmend damit berechneten wir, dass die Protodeborylierung eines Brenzkatechin-abgeleiteten BAC erheblich weniger exotherm ist als die der anderen BACs (Schema 8). Die 10<sup>4</sup>-mal niedrigere Nucleophilie des vom



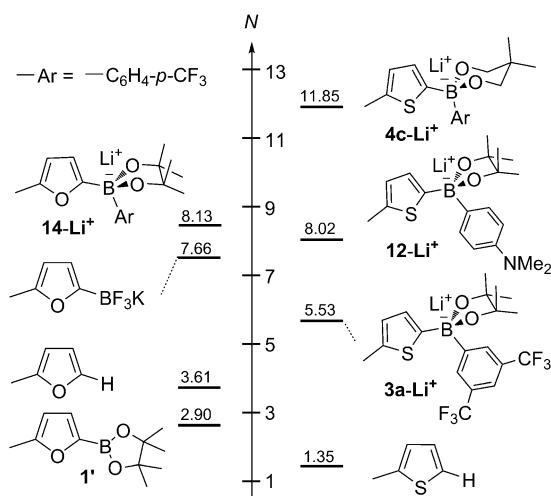
**Schema 8.** Protodeborylatingenergien in der Gasphase (B3LYP/6-31G(d)).

Brenzkatechin abgeleiteten BAC **4d** (verglichen mit **4c**, Schema 7) zeigt, dass sich ein Bruchteil des Unterschieds der Reaktionsenergie schon auf den Übergangszustand der Reaktionen mit Benzhydrylium-Ionen auswirkt.

Andererseits wird für die Protodeborylierungen der B(pin)-, B(gly)- und B(neo)-Derivate eine ähnliche Exothermie berechnet (Schema 8). Deshalb schließen wir, dass die unterschiedliche Nucleophilie der BACs **3a** und **3b** ausschließlich von sterischen Effekten herröhrt. Die identische Nucleophilie von **3b** und **3c**, wie die in Schema 8 gezeigten vergleichbaren Reaktionswärmen der entsprechenden Protodeborylierungen, zeigen zudem, dass denkbare stereoelektronische Effekte (ideale Überlappung des leeren p-Orbitals am Bor mit dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffs) die Reaktivität der Neopentyl-Derivate **3c** und **4c** nicht erhöhen.

Einsetzen der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  in Gleichung (1),<sup>[7,8]</sup> welche Elektrophile durch den Elektrophilieparameter  $E$  und Nucleophile durch den Nucleophilieparameter  $N$  und den Sensitivitätsparameter  $s_N$  charakterisiert, erlaubt uns,  $N$  und  $s_N$  für die BACs **3–4** und **8–14** (Tabelle 2) zu bestimmen und diese mit verwandten Nucleophilen zu vergleichen (Abbildung 3).

$$\lg k_2 (20^\circ\text{C}) = s_N(N + E) \quad (1)$$



**Abbildung 3.** Vergleich der Nucleophilie von BACs mit der von anderen elektronenreichen Heteroarenen.  $N$ -Parameter aus Tabelle 2 und Lit. [7, 8c].

Abschließend lässt sich feststellen, dass die nucleophile Reaktivität der Furylboronate **1'** ( $N=2.90$ ) durch die zu **14** führende Addition von 4-CF<sub>3</sub>-Phenyllithium (**2'**) um einen Faktor  $>10^5$  erhöht wird (Abbildung 3). Eine etwas stärkere Aktivierung kann durch Aryl-Lithium-Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten erreicht werden, aber man muss darauf achten, dass dabei Elektrophile nicht an den Arylring gelenkt werden (Schema 6).

Während die nucleophile Reaktivität der BACs nur wenig von ihren Gegenionen abhängt, hat die Natur des Diol-Liganden einen starken Einfluss auf deren Nucleophilie. So sind

die B(gly)- und B(neo)-Derivate 10<sup>4</sup>-mal reaktiver als die B(pin) und B(cat)-Derivate. Mit diesen Daten liegt nun eine quantitative Basis vor, die zur Feinabstimmung der nucleophilen Reaktivität von Bor-at-Komplexen für synthetische Anwendungen genutzt werden kann.

Eingegangen am 29. Oktober 2014  
Online veröffentlicht am 21. Januar 2015

**Stichwörter:** Arene · Borverbindungen · Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen · Nucleophilie · Reaktionskinetik

- [1] a) H. C. Brown, M. Srebnik, T. E. Cole, *Organometallics* **1986**, *5*, 2300–2303; b) H. C. Brown, N. Vasumathi, N. N. Joshi, *Organometallics* **1993**, *12*, 1058–1067; c) T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10674–10676.
- [2] a) J. L.-Y. Chen, H. K. Scott, M. J. Hesse, C. L. Willis, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5316–5319; b) J. L.-Y. Chen, V. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10992–10996; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11172–11176.
- [3] a) G. Zweifel, H. Arzoumanian, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3652–3653; b) G. Zweifel, R. P. Fisher, J. T. Snow, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6560–6561.
- [4] a) A. Bonet, M. Odachowski, D. Leonori, S. Essafi, V. K. Aggarwal, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 584–589; b) D. Leonori, V. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, DOI: 10.1002/anie.201407701; *Angew. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ange.201407701.
- [5] a) M. Mohiti, C. Rampalakos, K. Feeney, D. Leonori, V. K. Aggarwal, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 602–607; b) R. Larouche-Gauthier, T. G. Elford, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16794–16797.
- [6] S. Roscales, A. G. Csáký, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8215–8225.
- [7] a) G. Berionni, V. Morozova, M. Heininger, P. Mayer, P. Knochel, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6317–6324; b) G. Berionni, B. Maji, P. Knochel, H. Mayr, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 878–882.
- [8] a) H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512; b) H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77. c) Für Reaktivitätsparameter  $N$ ,  $s_N$  und  $E$  und Links zur Originalliteratur siehe: <http://www.cup.lmu.de/oc/mayr/DBintro.html>.
- [9] Die trifluormethylierten BACs **3** und **4** können für einige Minuten in wässrigem Acetonitril gehandhabt werden, zersetzen sich aber dann quantitativ zu 2-Methylthiophen und dem entsprechenden Arylboronsäureester.
- [10] CCDC 1014813 (BAC **3a-Li<sup>+</sup>**) und 1014814 (**4d-Li<sup>+</sup>**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [11] Der tetraedrische Charakter wurde aus den sechs Bindungswinkeln um das Bor-Atom berechnet, siehe: a) H. Höpfl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 129–149; b) S. Toyota, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1832–1840.
- [12] Bisher sind nur die Kristallstrukturen von vier BACs bekannt, und es wurde noch keine Pinakol-Verbindung veröffentlicht: a) R. Anulewicz-Ostrowska, T. Klis, J. Serwatowski, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 501–504; b) N. Yu, V. V. Bardin, U. Flörke, H.-J. Frohn, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2638–2646; c) J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, Z. *Naturforsch. B* **2006**, *61*, 1079–1093; d) P. K. Elkin, V. V. Levin, A. D. Dilman, M. I.

Struchkova, P. A. Belyakov, D. E. Arkhipov, A. A. Korlyukov, V. A. Tartakovsky, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5259–5263.

[13] Für die Synthese von **8-Na<sup>+</sup>** siehe Hintergrundinformationen.

[14] Analoge Wechselwirkungen zwischen Tetraalkylammonium-Ionen und Enolaten oder Carbanionen wurden berichtet: M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 297–301.

- [15] Zur bevorzugten Nutzung von Neopentylboronsäureestern bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen siehe: a) Y. Zhao, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3200–3203; b) M. Takeda, K. Takatsu, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2354–2367; c) F. Kakiuchi, M. Usui, S. Ueno, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2706–2707.
- [16] A. Adamczyk-Woźniak, M. Jakubczyk, P. Jankowski, A. Sporyński, P. M. Urbański, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 415–419.