



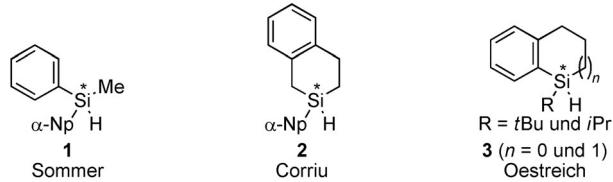
Eine Mischung deuteriummarkierter Silane als einfache mechanistische Sonde, die ohne Bestimmung von absoluten Konfigurationen auskommt**

Thomas Fallon* und Martin Oestreich*

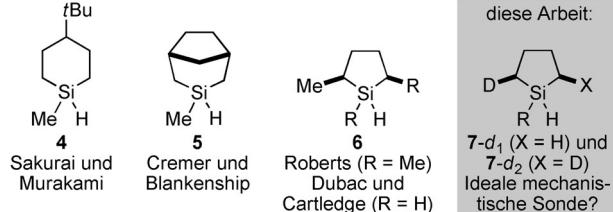
Abstract: Es wird über die Synthese und den Einsatz einer neuen stereochemischen Sonde für Mechanismen am Siliciumatom eines deuteriummarkierten Silolans berichtet. Der zentrale Syntheseschritt ist die Hydrierung eines 2,5-Dihydrosilols mit Deuteriumgas, was zu einer komplexen Mischung isochroner Stereoisotopologe führt. Das gesamte stereochemische Ungleichgewicht dieser Mischung ist aus ihrem ^2H -NMR-Spektrum ersichtlich, und das bietet ein gutes qualitatives Maß für Konfigurationsänderungen am Siliciumatom. Das Verfahren ist schnell, benutzerfreundlich und überwindet die Einschränkungen und Nebeneffekte klassischer Methoden. Die Nützlichkeit dieses neuen Instruments zum Verfolgen des stereochemischen Verlaufs von Bindungsknüpfungen am Siliciumatom wird anhand etlicher klassischer Reaktionen sowie aktueller katalytischer Umsetzungen veranschaulicht.

Unser mechanistisches Verständnis chemischer Reaktionen am Siliciumatom hängt in hohem Maße von unserer Fähigkeit ab, den stereochemischen Verlauf einer gegebenen Reaktion nachvollziehen zu können. Dazu werden herkömmlicherweise siliciumstereogene Silane verwendet (Abbildung 1, oben).^[1] Im Rahmen seines wegweisenden und umfangreichen Forschungsprogramms zur Stereochemie des Siliciums erarbeitete Sommer unter Verwendung des chiralen Silans **1** und seiner Derivate einen Leitfaden für klassische Umsetzungen.^[2] Vor dem Hintergrund der Erkenntnis, dass eingeschränkte Flexibilität am Siliciumzentrum deutliche Vorteile birgt, entwickelte Corriu das cyclische chirale Silan **2**.^[3] Wir entwarfen vor kurzem eine neue Familie chiraler Silane auf Basis der allgemeinen Struktur **3**.^[4] Damit klärte unsere Arbeitsgruppe die Mechanismen einer Reihe von modernen katalytischen Reaktionen auf, beispielsweise der Si-H-Bindungsaktivierung mit Lewis-sauren Boranen,^[5] der Cu-H-katalysierten dehydrierenden Si-O-Kupplung^[6] und einer Ir^{III}-katalysierten Carbonylhydrosilylierung.^[7] Trotz dieser

Siliciumstereogene Silane als mechanistische Sonden



Silane als diastereochemische mechanistische Sonden



diese Arbeit:

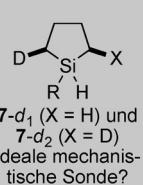


Abbildung 1. Stereochemische Sonden für Silicium. Np = Naphthyl.

Errungenschaften bleibt der Einsatz siliciumstereogener Silane als mechanistische Sonden anspruchsvoll. Auf praktischer Ebene ist deren präparative Racematspaltung normalerweise mühsam und die analytische Trennung der Enantiomere generell schwierig. Das viel grundlegendere Problem ist jedoch, dass für jede untersuchte Reaktion die Absolutkonfigurationen zugeordnet werden müssen, d.h., das Reaktionsprodukt muss mit seinem Ausgangsmaterial über eine bekannte Reaktionssequenz stereochemisch korreliert werden. Das ist insbesondere im Bereich der Knüpfung von Si-C-Bindungen eine diffizile Aufgabe.

Die logische Alternative zu chiralen, nicht racemischen Sonden ist es, die Konfiguration am Siliciumatom über eine diastereochemische Beziehung zu einem weiteren Sterezentrum im Molekül zu verfolgen (Abbildung 1, unten). Derartige Sonden wurden entwickelt und geprüft. Sakurai und Murakami widmeten sich dem *meso*-konfigurierten Silan **4**,^[8] während Cremer und Blankenship **5** einsetzen.^[9] Diastereomere Silane auf der Grundlage von stereochemischer Information in der (den) α -Position(en) des Silolansystems **6** wurden von Roberts^[10] sowie Dubac und Cartledge entwickelt.^[11] Letzteres System erfuhr regen Einsatz als mechanistische Sonde.^[12] Ein Problem bei dieser Herangehensweise ist, dass die präparative und analytische Trennung der Diastereomere schwierig ist. Noch schwerwiegender ist, dass sich die beiden Diastereomere wahrscheinlich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erheblich unterscheiden.

Wir überlegten uns, ob nicht ein passend mit Deuterium markiertes, cyclisches Silan eine „stille“ diastereochemische Beziehung zur Konfiguration am Siliciumatom bieten könnte.

[*] Dr. T. Fallon, [+] Prof. Dr. M. Oestreich
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

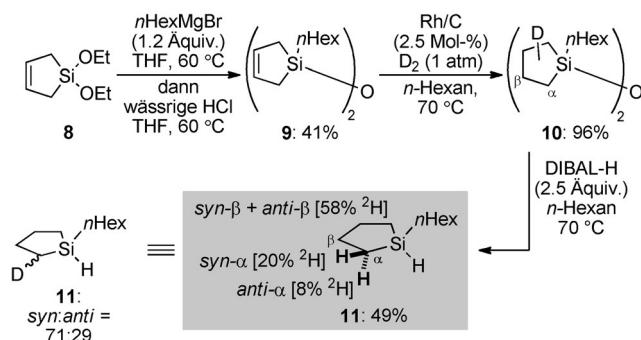
[+] Neue Anschrift:
Chemistry, Institute of Natural and Mathematical Sciences
Massey University at Auckland (Neuseeland)
E-Mail: t.fallon@massey.ac.nz

[**] T.F. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium (2013–2014) und M.O. der Einstein-Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500750> zu finden.

Unser Design ergab letztlich Silolan **7**, das mit einfacher Deuterierung in der α -Position die chirale, racemische Verbindung **7-d₁** liefert und durch *syn*-selektive zweifache Deuterierung das isotopologe **7-d₂** mit *meso*-Konfiguration ergibt. Inversion der Konfiguration am Siliciumatom in beiden Silolanan **7**, also racemischem **7-d₁** und *meso*-konfiguriertem **7-d₂**, führt zu den entsprechenden Diastereomeren. Diese Diastereomerenpaare wären isochron in ihren ¹H- und ²H-NMR-Spektren und zwar mit umgekehrten Intensitätsmustern ihrer Signale in den α -Positionen.^[13] Eine nützliche Eigenschaft der Silolane ist die gute und klare Auflösung der α -Protonen in ihren NMR-Spektren. Wichtig ist zudem, dass die beiden Diastereomere zweckdienlicherweise dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften hätten, denn jeder Reaktivitätsunterschied am Siliciumatom wäre auf das Niveau eines tertiären Isotopeneffekts gedämpft. Während die stereoselektive Synthese des Silolans **7** eine ziemliche Herausforderung darstellt, glückte uns die eines deuteriummarkierten Silolans als Mischung von Stereoisotopologen, die uns als Stellvertreter für **7** dient. Die Synthese und Evaluierung dieser neuen Sonde wird hier vorgestellt und wirft neues Licht auf mehrere moderne katalytische Reaktionen.

Die Synthese ist in Schema 1 beschrieben. Das kommerziell erhältliche 2,5-Dihydrosilol **8** wurde mit *n*HexMgBr unter Monosubstitution umgesetzt, und die Zwischenstufe wurde direkt mit wässriger HCl in das Siloxan **9** überführt. Die Behandlung dieser Substanz mit einer katalytischen

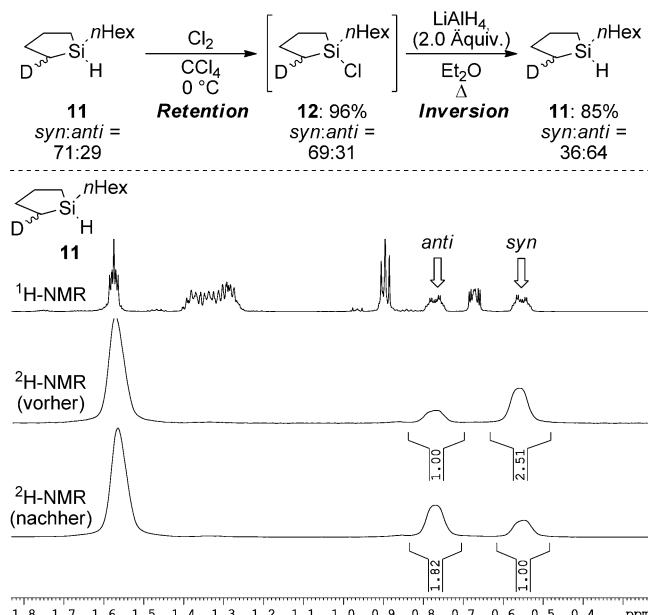


Schema 1. Herstellung und ²H-NMR-Analyse des Silolans **11**. DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid.

Menge an Rh/C unter D₂-Atmosphäre reduzierte die Doppelbindung unter Bildung von Silolan **10** in 96 % Ausbeute. Die Überprüfung des ²H-NMR-Spektrums von **10** offenbarte, dass Deuterium sowohl in den β - als auch in den α -Positionen des Silolanrings eingebaut wurde. Die Deuterierung in der allylischen Position cyclischer Alkene unter Hydrierbedingungen war zuvor festgestellt worden,^[14] die mechanistischen Details dieses Vorgangs wurden aber bisher noch nicht untersucht. Diese Substanz wurde dann mit DIBAL-H zur Reaktion gebracht, und der Deuterierungsgrad wurde am entstandenen Silan **11** bestimmt. Der gesamte Anteil an Deuterierung in den β -Positionen (nicht aufgelöst) war 58 %, der in der *syn*- α -Position 20 % und der in der *anti*- α -Position 8 %, was ein kleines, aber aussagekräftiges *syn*- α :*anti*- α -Verhältnis von 71:29 ergibt.^[15] Auch wenn die exakte Zusammensetzung und

Verteilung dieser komplexen Mischung von Isotopologen nicht ermittelbar ist, können aufgrund des ungleichen Einbaus von Deuterium in der α -Position Konfigurationsänderungen am Siliciumatom zuverlässig nachgewiesen werden. Mit Silan **11** halten wir einen Stellvertreter für **7** und einen brauchbaren Prototyp in unseren Händen.

Mit dieser neuen Sonde^[16] zielten wir zunächst anhand von Reaktionen mit bekanntem stereochemischen Ergebnis auf einen klassischen Walden-Cyclus^[17] ab (Schema 2, oben).

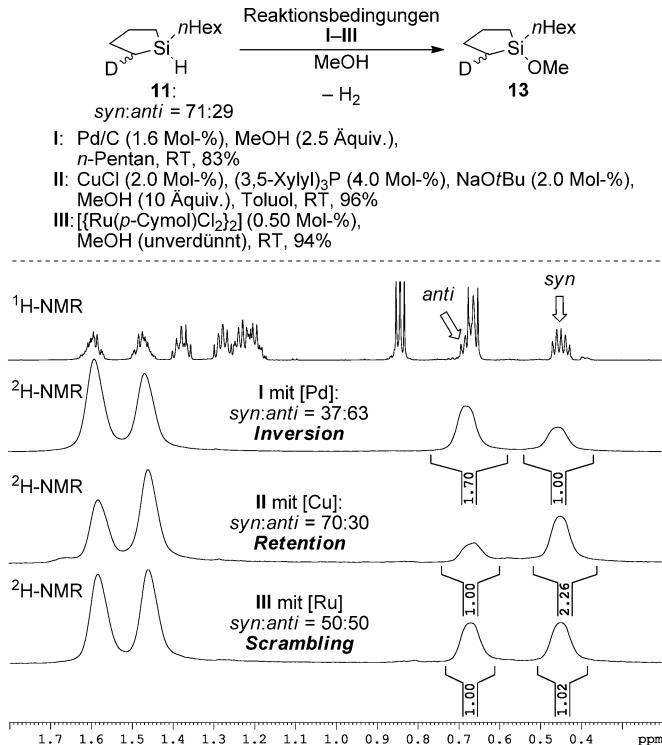


Schema 2. Sichtbarmachung der Walden-Inversion am Siliciumatom in einer Chlorierung der Si-H-Bindung und einer nachgeschalteten Verdrängung von Chlorid durch Hydrid.

Silan **11** wurde mit einer Lösung von Cl₂ in CCl₄ bei 0 °C versetzt, was das Chlorsilan **12** in hoher Ausbeute mit Retention der Konfiguration am Siliciumatom lieferte. Das wurde (in einem separaten Ansatz) durch dessen Reduktion mit LiAlH₄ nachverfolgt, und **11** wurde mit Inversion der Konfiguration über zwei Stufen zurückgewonnen.^[18] Der Vergleich der ²H-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials und der Zielverbindung zeigte, dass die auf die α -Position zurückgehenden Signale ihre Intensitäten vertauscht hatten (Schema 2, unten). Ein wichtiges Charakteristikum dieser Sequenz ist, dass die Konfigurationsänderung am Siliciumatom von **12** entgegen dem herkömmlichen Ansatz mit chiralen Silanen ohne chemische Korrelation sichtbar ist.

Dehydrierende Kupplungen von Hydrosilanen und Alkoholen werden durch viele Katalysatoren erreicht und durchlaufen ein breites Spektrum an Reaktionsmechanismen. Sommer und Lyons hatten schon mit Hydrosilan **1** gezeigt, dass Pd/C die Si-O-Kupplung mit Inversion der Konfiguration am Siliciumatom vermittelt.^[19] Wir entwickelten vor mehreren Jahren eine Cu-H-katalysierte Version zur kinetischen Racematspaltung racemischer donorfunktionalisierter Alkohole mit Hydrosilan **3**.^[6] Mechanistische Experimente gestützt durch quantenchemische Rechnungen belegen, dass

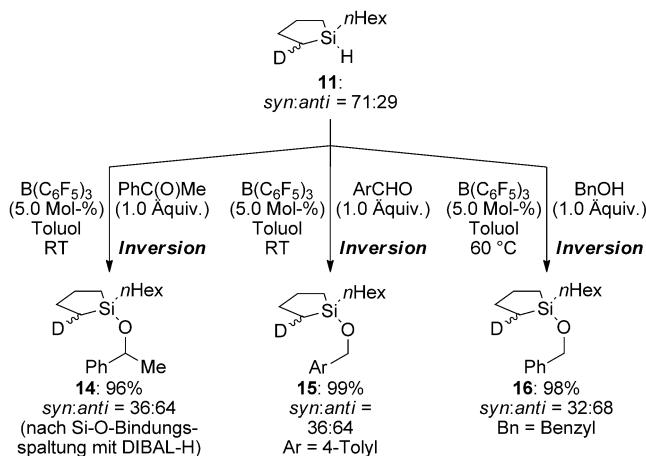
diese Reaktion mit Retention der Konfiguration am Siliciumatom abläuft. Der dimere Komplex $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2]_2$ wurde jüngst als ein besonders leistungsfähiger Katalysator für diese Reaktionsklasse identifiziert.^[20] Die Kupplungen von **11** und Methanol nach den obigen Reaktionsvorschriften führen zu Silylether **13** und bieten den geeigneten Rahmen, unsere Methode zu veranschaulichen (Schema 3, oben).



Schema 3. Die drei stereochemischen Extreme von dehydrierenden Si-O-Kupplungen.

Diese Reaktionen zeigen zugleich, dass unsere Sonde die drei stereochemischen Extreme zu detektieren vermag, d.h., Inversion, Retention und Scrambling/Racemisierung (Schema 3, unten). Die Pd/C- und Cu-H-katalysierten Reaktionen verlaufen erwartungsgemäß mit minimaler Abnahme des Diastereomerenverhältnisses. Die Ru^{II}-katalysierte Reaktion zeigt vollständiges Scrambling mit einem 1:1-Integralverhältnis im ²H-NMR-Spektrum. Mizuno und Mitarbeiter hatten diese Reaktion mit Sommers Hydrosilan **1** untersucht und gefunden, dass diese mit Inversion der Konfiguration am Siliciumatom verläuft. Diese Autoren beobachteten allerdings auch weitgehend Racemisierung, wenn die Alkoholkomponente im Überschuss eingesetzt wurde. Das deckt sich mit unseren Beobachtungen, denn Methanol wurde als Lösungsmittel verwendet.

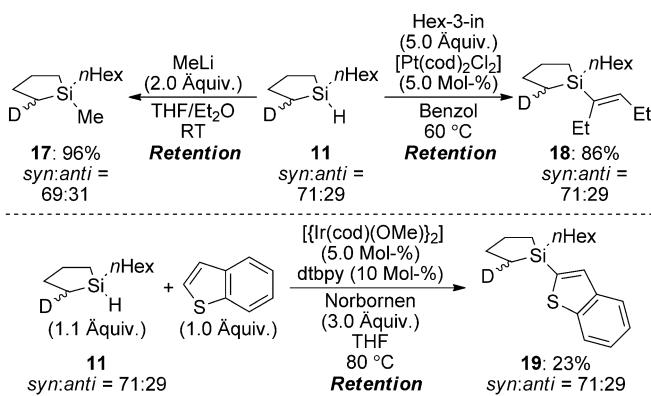
Danach richtete sich unsere Aufmerksamkeit auf die Si-H-Bindungsaktivierung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,^[21] für die wir gezeigt hatten, dass sie einem $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ -Mechanismus gehorcht.^[5,22] Zur weiteren Veranschaulichung der Nützlichkeit unserer Sonde untersuchten wir erneut die $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Carbonylhydrosilylierung und zusätzlich die verwandte Si-O-Kupplung (Schema 4). Die Hydrosilylierung von Acetophenon mit **11**



Schema 4. Stereochemischer Verlauf am Siliciumatom in $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierten Reaktionen.

erbrachte den entsprechenden Silylether **14** in hoher Ausbeute. Das neue Stereozentrum am Carbinolkohlenstoffatom bricht die Symmetrie des Silolanrings, wodurch alle acht Protonen magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Daher konnten wir die Schlüsselsignale in der α -Position von **14** nicht auflösen und zuordnen. Die Reduktion mit DIBAL-H zurück zu **11** erlaubte uns die Interpretation der Hydrosilylierung, die sich mit der erwarteten Inversion der Konfiguration am Siliciumatom vollzieht (nicht gezeigt). Die Durchführung der Hydrosilylierung von 4-Methylbenzaldehyd endete mit einem ähnlichen Ergebnis. Wie abzusehen, verlief die dehydrierende Kupplung von **11** und Benzylalkohol unter Inversion. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit unserer früheren Arbeit^[5] und jener von Kawakami und Mitarbeitern.^[22] Zusätzliche Kontrollexperimente erlaubten uns noch tiefere Einblicke in diese Reaktionsklasse. Die Sonde **11** wurde mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (10 Mol-%) versetzt und die Lösung ²H-NMR-spektroskopisch analysiert. Die Konfiguration am Siliciumatom änderte sich langsam im Laufe von Tagen. Dagegen war diese Änderung innerhalb von Minuten vollständig, wenn **11** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (5.0 Mol-%) und Di-*tert*-butylketon (5.0 Mol-%) zur Reaktion gebracht wurde (Details finden sich in den Hintergrundinformationen). Das legt nahe, dass **11** einem donorvermittelten Scramblingvorgang am Siliciumatom unterliegt, was für siliciumstereogene Hydrosilane Racemisierung bedeutet, die in gewissem Ausmaß mit der Hydrosilylierung oder Si-O-Kupplung konkurriert.^[23]

Zuletzt untersuchten wir eine Klasse von Reaktionen, deren Analyse mit herkömmlichen siliciumstereogenen Silanen schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist: Si-C-Bindungsknüpfungsreaktionen. Für die Aufklärung der Absolutkonfiguration müssen komplexe und indirekte chemische Korrelationsnetzwerke erstellt werden. Sommer hatte ein solches Netzwerk innerhalb der Familie seiner siliciumstereogenen Silane ausgearbeitet, und das versetzte ihn in die Lage, die Mechanismen einer Reihe von Alkylierungs- und Hydrosilylierungsreaktionen zuzuordnen.^[24] Da chemische Korrelation keine Grundvoraussetzung unserer Methode ist, konnten wir ausgewählte Si-C-Bindungsknüpfungsreaktionen direkt untersuchen (Schema 5). Die Alkylierung mit MeLi



(**11→17**) und gleichermaßen die Pt⁰-katalysierte Alkinhydrosilylierung (**11→18**) finden mit der erwarteten Retention der Konfiguration am Siliciumatom statt. Die katalytische dehydrierende C-H-Silylierung entwickelte sich zu einem hervorragenden Instrument zur direkten Funktionalisierung von Aromaten, Heteroaromaten und Alkanen.^[25] Gegenwärtige Vorschläge sowie eine detaillierte mechanistische Studie jüngeren Datums^[26] sagen eine Si-H-Bindungsaktivierung über die üblichem Wege der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung voraus, was zur Prognose von Retention der Konfiguration am Siliciumatom führt. Dieses mechanistische Detail mit herkömmlichen chiralen Triorganosilansonden (vgl. Abbildung 1, oben) experimentell zu beweisen, ist höchstwahrscheinlich wegen enger struktureller Randbedingungen bezüglich der Silankomponente zum Scheitern verurteilt. Unser Silan ist hingegen aufgrund seiner Substitution mit ausschließlich Alkylresten und seiner kompakten Struktur für diese Aufgabe geeignet. Lu und Falck erarbeiteten und optimierten die Ir¹-katalysierte C-H-Silylierung von Heteroaromaten mit Triethylsilan.^[27] Wir übernahmen diese Reaktionsbedingungen für die Kupplung von Silan **11** und Benzo[b]thiophen (**11→19**, Schema 5). Die Reaktion gelang, und die ²H-NMR-Analyse offenbarte, dass sie tatsächlich mit vollständiger Retention am Siliciumatom abläuft.

Wir haben hier einen neuen Typ einer stereochemischen Sonde für Silicium vorgestellt und gezeigt, dass sich damit Konfigurationsänderungen am Siliciumatom bequem nachvollziehen lassen. Die einfache Verfahrensweise ist schnell anwendbar und überwindet die Einschränkungen vorheriger Methoden, indem die stereochemischen Änderungen mittels unkomplizierter NMR-Analyse verfolgt werden. Wir werden zukünftig eine Synthesestrategie entwickeln, die einen Zugang zu Silan **7** als reines Isotopologe schafft sowie entsprechend anders substituierte Vertreter zugänglich macht. Das würde die Empfindlichkeit des Verfahrens weiter verbessern und eine quantitative Auswertung ermöglichen.

Stichwörter: Hydrierungen · Isotopenmarkierung · Konfigurationsbestimmung · Reaktionsmechanismen · Silicium

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 12488–12491
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12666–12670

- [1] Neuerer Aufsatz zur Chemie siliciumstereogener Silane: L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777–1790.
- [2] a) L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1013; b) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271–3276; c) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, McGraw-Hill, New York, **1965**.
- [3] a) R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau in *Topics in Stereochemistry, Vol. 15* (Hrsg.: E. L. Eliel), Wiley, New York, **1984**, S. 355–374; b) R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 265.
- [4] a) M. Oestreich, U. K. Schmid, G. Auer, M. Keller, *Synthesis* **2003**, 2725–2739; b) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182; Zusammenfassung unserer Arbeiten zu siliciumstereogenen Silanen: c) M. Oestreich, *Synlett* **2007**, 1629–1643.
- [5] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089.
- [6] a) S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7793–7797; b) S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mühlkenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528.
- [7] T. T. Metsänen, P. Hrobárik, H. F. T. Klare, M. Kaupp, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6912–6915.
- [8] a) H. Sakurai, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5080–5082; b) H. Sakurai, M. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3185–3189.
- [9] S. E. Cremer, C. Blankenship, *Organometallics* **1986**, *5*, 1329–1336.
- [10] H.-S. Dang, B. P. Roberts, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 117–123.
- [11] F. K. Cartledge, J. M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles, P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3593–3596.
- [12] a) F. K. Cartledge, J. M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 187–201; b) J. Dubac, J. Escudie, C. Courret, J. Cavezzan, J. Satge, P. Mazerolles, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1141–1151; Anwendung dieses Systems in der Untersuchung der Aktivierung von Hydrosilanen an heterogenem Kupfer: c) M. Bartók, Á. Molnár, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1089–1090.
- [13] Isotopeneffekte werden winzige Unterschiede in den magnetischen Resonanzfrequenzen hervorrufen, aber das ist bei der in ²H-NMR-Spektren generell beobachteten Linienverbreiterung unerheblich. Untersuchung dieser Effekte bei einem tritium-markierten Pyrrolidin: F. M. Kaspersen, C. W. Funke, E. M. G. Sperling, F. A. M. van Rooy, G. N. Wagenaars, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 585–591.
- [14] M. Güngör, F. H. Jardine, J. D. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1653–1656.
- [15] Wir sprechen durchweg von *syn*- und *anti*-Stereodeskriptoren in Bezug auf den *n*-Hexylsubstituenten. Die Zuordnung der Signale gründet sich auf *nOe*-Korrelationen nicht-deuterierter Substanzen (Details finden sich in den Hintergrundinformationen).
- [16] Alle Syntheseoperationen wurden zunächst mit nicht-deuterierten Substanzen erprobt. Vollständige Datensätze sowie eine zweckmäßige Synthese des nicht-deuterierten Silans **11** finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [17] a) P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 133–138; Lit. [2a].
- [18] Der anteilige Verlust der stereochemischen Reinheit geht höchstwahrscheinlich auf schnelles chloridinduziertes Scram-

- ling des Chlorosilans **12** zurück: M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 184–195, zit. Lit.
- [19] L. H. Sommer, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7061–7067.
- [20] Y. Ojima, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1405–1411.
- [21] Aufsatz zur Si-H- und H-H-Bindungsaktivierung katalysiert von Bor-Lewis-Säuren: M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, DOI: 10.1039/C4CS00451E.
- [22] Vorausgehender mechanistischer Beweis: S. Shinke, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chem.* **2007**, *3*, 243–249.
- [23] Verwandte Prozesse: a) Lit. [7]; b) M. Iglesias, P. J. Sanz-Miguel, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17559–17566.
- [24] Alkylierungen: a) L. H. Sommer, P. G. Rodewald, G. A. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 821–824; b) L. H. Sommer, W. D. Korte, P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 862–868; Pt⁰-katalysierte Hydrosilylierung: c) L. H. Sommer, K. W. Michael, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1519–1521.
- [25] Führende Arbeiten: a) T. Ureshino, T. Yoshida, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324–14326; b) C. Cheng, E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8984–8989; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9154–9159; c) E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Nature* **2012**, *483*, 70–73; d) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Science* **2014**, *343*, 853–857.
- [26] C. Cheng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12064–12072.
- [27] B. Lu, J. R. Falck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7508–7510; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7618–7620.

Eingegangen am 26. Januar 2015
Online veröffentlicht am 20. März 2015