

Akzeptorfreie Dehydrierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201606426
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201606426

Dehydrierende Oxidation von Indolinen und anderen Heterocyclen durch frustrierte Lewis-Paare

Alexander F. G. Maier, Sebastian Tussing, Tobias Schneider, Ulrich Flörke, Zheng-Wang Qu, Stefan Grimme* und Jan Paradies*

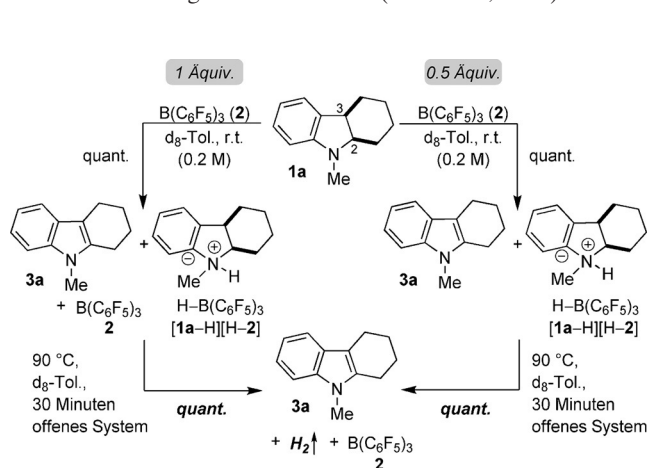
Professor Gerhard Erker zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die akzeptorfreie Dehydrierung von Heterocyclen durch frustrierte Lewis-Paare wurde entwickelt. Die Oxidation verläuft unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff sowohl für *N*-geschützte Indoline in exzellenten Ausbeuten als auch für vier weitere Substratklassen in guten Ausbeuten. Der Mechanismus dieser bisher unbeschriebenen Reaktion wird durch mechanistische Studien, durch Charakterisierung von Intermediaten mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse und durch quantenmechanische Rechnungen gestützt. Die Wasserstofffreisetzung des intermediär gebildeten Ammoniumhydridoboratsalzes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation. Der Zusatz einer schwächeren Lewis-Säure erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2.28.

Die Oxidation organischer Moleküle ist eine Schlüsseltechnologie der chemischen Synthese. Besonders effiziente und milde Oxidationsmethoden wurden auf der Basis von Übergangsmetallen,^[1] hypervalenten Iodverbindungen^[2] oder Organokatalysatoren^[3] entwickelt. In den meisten Fällen werden stöchiometrische Oxidationsnebenprodukte gebildet, die abgetrennt werden müssen. Die dehydrierende Oxidation organischer Verbindungen durch Übergangsmetalle bietet eine wirtschaftliche Alternative und wird weltweit für die Synthese von Grundstoffchemikalien angewendet,^[4] jedoch sind drastische Bedingungen und Wasserstoffakzeptoren notwendig.^[5] Ein entsprechender akzeptorfreier Prozess ist aus Umweltaspekten erstrebenswert, allerdings ist dies bisher auch für übergangsmetallbasierte Katalysatoren sehr herausfordernd.^[6] Metallfreie, akzeptorfreie, katalytische Dehydrierungen sind extrem selten und wurden für 1,4-Cyclohexadiene^[7] und Amminboran^[8] berichtet. Boran-basierte frustrierte Lewis-Paare (FLPs)^[9] sind durch ihre Fähigkeit, molekularen Wasserstoff in Abwesenheit von Übergangsmetallen zu spalten, in den Fokus chemischer Forschung gerückt. Insbesondere wurden wissenschaftliche Durchbrüche in der katalytischen Hydrierung organischer Moleküle erreicht.^[10] Die sp^3 -C-H-Bindungsaktivierung durch Boran-induzierte Hydridabstraktion wurde an Aminen als unerwünschte Nebenreaktion^[11] oder in der katalytischen Transferhydrierung mit Diisopropylamin^[11a] oder 1,4-Cyclohexadienen^[7] beobachtet. Nichtsdestotrotz wurde die katalytische Oxidation unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff durch FLPs als Synthesemethode bisher nicht berichtet.

Wir begannen unsere Studie mit der stöchiometrischen und substöchiometrischen Reaktion von *N*-Methylhexahydrocarbazol (**1a**) mit der starken Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ (**2**). Die schnelle äquimolare Reaktion des Indolins **1a** mit dem Boran **2** lieferte 50 % des Indols **3a**, 50 % des Ammoniumhydridoborates $[1a-H][H-2]$ und 50 % des freien Borans **2** in weniger als 5 Minuten (Schema 1, links).

Die Oxidation organischer Moleküle ist eine Schlüsseltechnologie der chemischen Synthese. Besonders effiziente und milde Oxidationsmethoden wurden auf der Basis von Übergangsmetallen,^[1] hypervalenten Iodverbindungen^[2] oder Organokatalysatoren^[3] entwickelt. In den meisten Fällen werden stöchiometrische Oxidationsnebenprodukte gebildet, die abgetrennt werden müssen. Die dehydrierende Oxidation organischer Verbindungen durch Übergangsmetalle bietet eine wirtschaftliche Alternative und wird weltweit für die Synthese von Grundstoffchemikalien angewendet,^[4] jedoch sind drastische Bedingungen und Wasserstoffakzeptoren notwendig.^[5] Ein entsprechender akzeptorfreier Prozess ist aus Umweltaspekten erstrebenswert, allerdings ist dies bisher auch für übergangsmetallbasierte Katalysatoren sehr herausfordernd.^[6] Metallfreie, akzeptorfreie, katalytische Dehydrierungen sind extrem selten und wurden für 1,4-Cyclohexadiene^[7] und Amminboran^[8] berichtet. Boran-basierte frustrierte Lewis-Paare (FLPs)^[9] sind durch ihre Fähigkeit, molekularen Wasserstoff in Abwesenheit von Übergangsmetallen zu spalten, in den Fokus chemischer Forschung gerückt. Insbesondere wurden wissenschaftliche Durchbrüche in der katalytischen Hydrierung organischer Moleküle erreicht.^[10] Die sp^3 -C-H-Bindungsaktivierung durch Boran-induzierte Hydridabstraktion wurde an Aminen als unerwünschte Nebenreaktion^[11] oder in der katalytischen Transferhydrierung mit Diisopropylamin^[11a] oder 1,4-Cyclohexadienen^[7] beobachtet. Nichtsdestotrotz wurde die katalytische Oxidation unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff durch FLPs als Synthesemethode bisher nicht berichtet.



Schema 1. Stöchiometrische (links) und substöchiometrische (rechts) Reaktion von **1a** und **2**.

Die Boran-induzierte Hydridabstraktion vom Indolin **1a** erfolgt offensichtlich bei Raumtemperatur, und ein zweites Äquivalent des Indolins ist zur Deprotonierung des transient gebildeten *3H*-Indoliniums erforderlich. Reaktionen mit selektiv deuteriummarkiertem Indolinen, $[2-D]$ -**1a** und $[3-D]$ -**1a**, bestätigten die Funktion von C2 als Hydrid- und von C3

[*] Dipl.-Chem. A. F. G. Maier, Dipl.-Chem. S. Tussing, M. Sc. T. Schneider, Prof. Dr. J. Paradies
Institut für Organische Chemie, Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)
E-Mail: jan.paradies@uni-paderborn.de

Dr. U. Flörke
Institut für Anorganische Chemie, Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

Dr. Z.-W. Qu, Prof. Dr. S. Grimme
Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn
Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)
E-Mail: grimme@thch.uni-bonn.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606426> zu finden.

als Protonenquelle (siehe Hintergrundinformationen). Das generierte Ammoniumsalz **[1a-H][H-2]** ist nicht für eine Hydridabstraktion durch **2** anfällig, sodass 50% des freien Borans vorliegen. Dementsprechend führt die Reaktion von 0.5 Äquivalenten **2** mit einem Äquivalent **1a** zur Bildung äquimolarer Mengen des Oxidationsproduktes **3a** und des Ammoniumhydridoborates **[1a-H][H-2]** als Vorläufer der Wasserstoffabspaltung (Schema 1, rechts). Tatsächlich setzten beide Reaktionen bei Erhitzen auf 90 °C molekularen Wasserstoff frei, und das Indol **3a** und das Boran **2** wurden quantitativ gebildet. Das wichtige Reaktionsintermediat **[1a-H][H-2]** wurde durch 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das NOESY-Spektrum dieses Ammoniumsalzes wies eine intermolekulare NH...HB-Diwasserstoffbrücke^[12] auf, welche bisher in FLPs ausschließlich für schwächere Lewis-Säuren beobachtet wurde (siehe Hintergrundinformationen).^[12] Diese Interaktion stützt die Annahme der relativ hohen Brønsted-Acidität der Ammoniumkomponente, sodass eine Diwasserstoffbrücke zu der schwachen Hydrid-donorfunktionalität **[H-2]** gebildet wird.

Das 6-Chlorderivat **[1j-H][H-2]** wurde durch analoge Reaktion von zwei Äquivalenten **1j** mit einem Äquivalent **2** erhalten und durch Einkristallstrukturanalyse kristallographisch untersucht. Die Molekülstruktur konnte trotz mittelmäßiger Kristallqualität zweifelsfrei bestimmt werden (Abbildung 1).^[13] Die Analyse bestätigt die Struktur des Ammo-

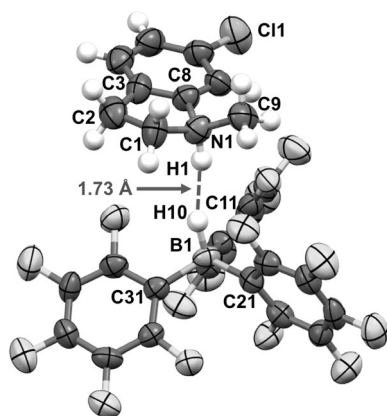


Abbildung 1. Molekulare Struktur von **[1j-H][H-2]**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.506(8), N1–C8 1.486(8), N1–C9 1.497(7), C1–C2 1.555(8), C2–C3 1.507(9), B1–C11 1.636(9), B1–C21 1.608(9), B1–C31 1.653(10), B1–H10 1.21(5), N1–H1 0.93; (B)H10...H1(N) 1.73, C1–N1–C8 106.8(5), C1–N1–C9 113.0(5), C8–N1–C9 114.9(6), C11–B1–C21 110.8(6), C11–B1–C31 112.5(6), C21–B1–C31 116.1(6). Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit 50%iger Wahrscheinlichkeit abgebildet.^[13]

niunhydridoborates mit einem kurzen (B)H10...H1(N)-Abstand von 1.73 Å, was die Präsenz einer intermolekularen Diwasserstoffbrücke im Festkörper bestätigt.^[14] Diese Experimente stützen die schnelle Boran-induzierte Hydridabstraktion von **C2**, Bildung des transienten **3H**-Indoliniums (**4**, vgl. Abbildung 2), nachfolgendem intermolekularem Protonentransfer von H-3 zum Indolinstickstoffatom und schließlich die Bildung des entsprechenden stabilen Ammo-

niunborates **[1-H][H-2]**. Der Nachweis des stabilen Ammoniumborates **[1a-H][H-2]** durch NMR-Spektroskopie und das notwendige Erhitzen der Reaktion, um Wasserstoff freizusetzen, stützen die Annahme der geschwindigkeitsbestimmenden Natur dieses letzten Schrittes. Anschließend wurde die Indolinoxidation auf eine katalytische Variante mit 5 Mol-% **2** unter Verwendung unterschiedlicher N-geschützter Indoline ausgeweitet (Tabelle 1).^[15] Insgesamt wurden 21 Indoline (**1a–u**) zu den entsprechenden Indolen **3a–u** umgesetzt.

Tabelle 1: FLP-katalysierte Dehydrierung von N-geschützten Indolinen.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	t [h]	Ausb. [%] ^[a]
3a	–(CH ₂) ₄ –	H	H	H	Me	13.5	99 (93)
3b	Me	H	H	H	Me	0.75	99 (94)
3c	H	Me	H	H	Me	14.5	99 (97)
3d	Me	Me	H	H	Me	15.5	99 (94)
3e	H	H	H	H	Me	23.5	99 (94)
3f	Ph	H	H	H	Me	16.5	99 (99) ^[b]
3g	4-ClC ₆ H ₄	H	H	H	Me	17	85 (96) ^[b]
3h	H	H	OMe	H	Me	20	82 (74)
3i	H	H	Br	H	Me	1.5	99 (82)
3j	Me	H	Cl	H	Me	1.5	99 (99)
3k	H	H	H	Cl	Me	23.5	99 (99)
3l	H	H	H	F	Me	23.5	99 (59)
3m	H	H	H	H	neoPent	17	30
3n	Me	H	H	H	Bn	20.75	99 (86)
3o	Me	Me	H	H	Bn	18	99 (88)
3p	H	H	Br	H	Bn	15	99 (97)
3q	H	H	OMe	H	Bn	17.25	95 (93)
3r	Me	H	H	H	PMB	24	69 (51)
3s	Me	Me	H	H	PMB	30	51 (55)
3t	H	H	Br	H	PMB	14.75	99 (79)
3u	H	H	OMe	H	PMB	15.75	95 (94)

[a] Ausbeute durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit Ferrocen als internem Standard bestimmt. Bedingungen: Indolin (0.1 mmol), B(C₆F₅)₃ (5 μmol, 5 Mol-%), Ferrocen (30 μmol), d₈-Toluol (0.2 M). Zahlen in Klammern bezeichnen isolierte Ausbeuten. Bedingungen: Indolin (0.7 mmol), B(C₆F₅)₃ (35 μmol, 5 Mol-%), Toluol (0.2 M). [b] Die isolierten Ausbeuten von **3f** und **3g** beinhalten 4% bzw. 11% des jeweiligen Indolins als Verunreinigung.

Zunächst wurde die Reaktionszeit mittels NMR-Experimenten (0.1 mmol) zu 1.5 h bis 23.5 h bei 120 °C bestimmt. Anschließend Experimente im 0.7-mmol-Maßstab bestätigten die hervorragenden Ausbeuten der NMR-Experimente (82–99%, **1a–l**). Die langsamere Bildung von **3g** im Vergleich zu **3f** (siehe auch die Hintergrundinformationen) stützt die Relevanz der Stabilisierung positiver Ladung während der Hydridabstraktion.^[16] Der Einfluss sterischen Anspruchs wurde durch die unvollständige Oxidation des Neopentyl-substituierten Indolins **1m** offensichtlich. Das Indol **3m** wurde nach 17 h Reaktionszeit in 30% Ausbeute erhalten, was entweder eine erschwerte Hydridabstraktion und/oder einen ungünstigen Protonentransfer impliziert. Des Weiteren wurde die Substratbreite auf abspaltbare N-Schutzgruppen

wie Benzyl (Bn) oder 4-Methoxybenzyl (PMB) ausgedehnt (**1n–u**).

Die beiden PMB-geschützten Indole **3r** und **3s** wurden in verminderter Ausbeute erhalten. Erfreulicherweise verlief die Oxidation sowohl der Bn-geschützten als auch der PMB-geschützten Indoline **1s** und **1t** in exzellenten Ausbeuten. Insgesamt wurde die Reaktionszeit und Ausbeute nur schwach durch die Ansatzgröße beeinflusst.

Der Mechanismus der dehydrierenden Indolinoxidation wurde durch kinetische und quantenmechanische Methoden untersucht. DFT-Rechnungen auf dem PW6B95-D3//PBEh-3c+COSMO-RS-Niveau^[17] lieferten detaillierte mechanistische Einblicke in die Boran-katalysierte Dehydrierung von **1a** und sind in Abbildung 2 zusammengefasst. Durch die

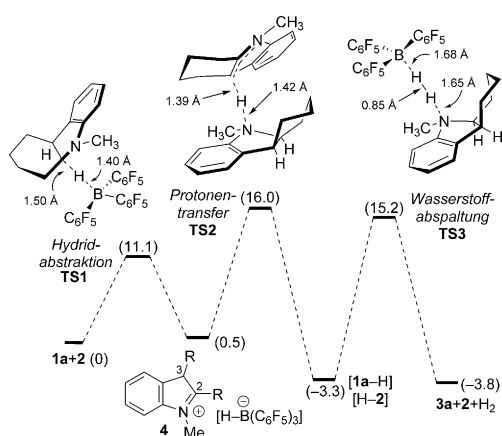
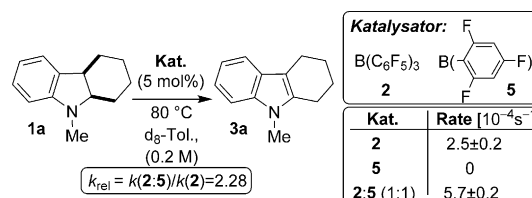


Abbildung 2. DFT-berechnete freie Reaktionsenthalpien (kcal mol⁻¹) für die durch B(C₆F₅)₃ (**2**) katalysierte Dehydrierung von Indolin **1a**.

sterische Hinderung am N-Zentrum des Indolins **1a** kann nur ein instabiles frustrierte Lewis-Paar im Vergleich zu separierten **1a** und **2** gebildet werden (um 3.6 kcal mol⁻¹ endergon). In Lösung kann das Boran **2** selektiv ein Hydrid von C2 an **1a** abstrahieren, um das getrennte Ionenpaar **4** über eine niedrige Barriere von 11.1 kcal mol⁻¹ (TS1) zu bilden. Von diesem Intermediat sind zwei Reaktionspfade denkbar. Die direkte Bildung des Indols **3a** unter Freisetzung von H₂ aus **4** wurde als kinetisch unbedeutend betrachtet^[18] (nicht gezeigt, siehe Hintergrundinformationen), da die Barriere des Protonentransfers (15.5 kcal mol⁻¹; TS2) von C3 auf ein Indolinstickstoffatom um 2.6 kcal mol⁻¹ niedriger berechnet worden ist und dies im Einklang mit den Isotopenmarkierungsexperimenten steht. Die Bildung des Kontaktionenpaares [**1a-H**][**H-2**] zusammen mit **3a** ist um -3.3 kcal mol⁻¹ exergon und erlaubte die Charakterisierung dieses Intermediats durch NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur inklusive der Ionenpaarung durch Diwasserstoffbrücken. Eine Temperaturerhöhung auf 90 °C gewährleistet die nahezu energieneutrale Freisetzung des Indolins **1a**, molekularen Wasserstoffs und des Borans **2** über eine moderate Barriere von 18.5 kcal mol⁻¹. Diese Reaktion sollte bei erhöhten Temperaturen durch Entropiebeiträge favorisiert werden. Die katalytische Gesamtreaktion ist -3.8 kcal mol⁻¹ exergon mit einer Energiebarriere von 18.5 kcal mol⁻¹ für die Proto-

nen-Hydrid-Rekombination als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dieser Wert liegt im akzeptablen Bereich im Vergleich mit der Eyring-Aktivierungsenergie von 25.7 ± 6 kcal mol⁻¹. Der vorgeschlagene Mechanismus impliziert, dass die Aktivierungsbarriere der H₂-Freisetzung reduziert werden kann, wenn entweder die Brønsted-Acidität des Ammoniumions oder der hydridische Charakter des Hydridoborates erhöht wird. Die Lewis-Acidität der Borane in aktiven FLPs besitzt immensen Einfluss auf die Reversibilität der H₂-Aktivierung^[9a,12b,19] und auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.^[12a,20] Die Lewis-Acidität des partiell fluorierten Borans **5** ist um 15 % im Vergleich zu **2** reduziert^[12a,21] und könnte zu einer Absenkung der Aktivierungsbarriere für die H₂-Freisetzung aus dem entsprechenden Ammoniumhydridoborat aufgrund erhöhter Hydrid-Donorfähigkeit resultieren.^[21a]

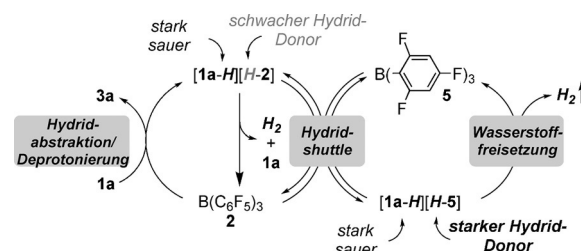
Das Boran **5** war völlig unreaktiv in der dehydrierenden Oxidation von **1a** als Resultat der verminderten Lewis-Acidität (Schema 2). Nichtsdestotrotz kann **5** als Hydrid-Shuttle



Schema 2. Geschwindigkeitserhöhung der Indolinoxidation durch die schwächere Lewis-Säure **5** als Hydrid-Shuttle.

fungieren, da Borane schnelle Hydridaustauschreaktionen im Gleichgewicht eingehen.^[22] Tatsächlich wurde eine beträchtliche Geschwindigkeitserhöhung um den Faktor $k_{\text{rel}} = 2.28$ der Dehydrierung von **1a** beobachtet, wenn das katalytisch aktive Boran **2** und das katalytisch inaktive Boran **5** im Verhältnis von 1:1 (jeweils 5 Mol-%) eingesetzt wird (Schema 2).

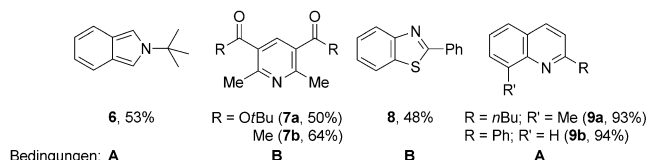
Dieser Geschwindigkeitszuwachs kann durch den Hydridaustausch zwischen [**H-2**] und **5** im Gleichgewicht erklärt werden. Das Hydridatom ist bevorzugt am Zentrum der stärkeren Lewis-Säure lokalisiert, jedoch sind geringe Mengen des stärkeren Hydriddonors [**H-5**] in Lösung verfügbar (Schema 3). Dies führt zu dem transient gebildeten Ionenpaar [**1a-H**][**H-5**],^[23] (rechter Zyklus) was nun im Vergleich zu dem schwächeren Hydriddonor [**H-2**] bereitwilliger H₂ abspalten sollte. Zudem ist das im Gleichgewicht freige-



Schema 3. Vorgeschlagene Funktion des Borans **5** in der Geschwindigkeitserhöhung der Dehydrierung durch einen Hydrid-Shuttlemechanismus.

setzte Boran **2** erneut aktiv in der Hydridabstraktion von **1a**. Der signifikante Geschwindigkeitszuwachs um den Faktor 2.28 ist einerseits der H₂-Freisetzung aus [1a-H][H-2] und andererseits der Funktion von **5** als Hydrid-Shuttle geschuldet.

Neben der Indolinoxidation ist die Methode ebenfalls für die Oxidation weiterer Heterocyklen anwendbar (Schema 4). Alle Substrate konnten durch die akzeptorfreie



Schema 4. Oxidation von weiteren Heterocyklen (Bedingungen: A: 0.2 M, Kat. B(C₆F₅)₃ (10 Mol-%), Mesitylen, 165 °C; B: 0.2 M, kat. B(C₆F₅)₃ (5 Mol-%), Toluol, 120 °C).

FLP-katalysierte Dehydrierung zu den ungesättigten Heterocyklen umgesetzt werden. Sowohl die Pyridinderivate **7a** und **7b** als auch das Thiazol **8** wurden aus den entsprechenden 1,4-Dihydropyridinen oder dem Thiazolin in 48 % bis 64 % Ausbeute erhalten. Die Oxidation des Isoindolins und der beiden 1,2-Dihydrochinoline bei erhöhten Temperaturen lieferte das *N*-*tert*-Butylisoindol (**6**) in 53 % Ausbeute und die 2-substituierten Chinoline **9a** und **9b** in exzellenten 93 % und 94 % Ausbeute.

Wir haben die FLP-katalysierte akzeptorfreie Dehydrierung von N-geschützten Indolinen in exzellenten Ausbeuten entwickelt. Die Methode konnte auf weitere Heterocyklenklassen wie Isoindoline, 1,4-Dihydropyridine, Thiazole und 1,2-Dihydrochinoline erweitert werden. Die Dehydrierung erfolgt durch die Boran-induzierte Hydridabstraktion vom C2 des Indolins. Das transient gebildete 3*H*-Indolium wird rasch durch ein weiteres Indolinmolekül deprotoniert. Das somit generierte Ammoniumhydridoborat-Intermediat wurde durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Proton-Hydrid-Rekombination zur H₂-Freisetzung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion. Dieser Schritt wurde durch die Funktion einer schwächeren Lewis-Säure als Hydrid-Shuttle beschleunigt.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung des Projekts (PA 1562/6-1 an J.P. und SFB 813 an Z.-W.Q. und S.G.).

Stichwörter: 1,2-Dihydroquinolin · 1,4-Dihydropyridin · Akzeptorfreie Dehydrierung · Frustrierte Lewis-Paare · Indolin

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12219–12223
Angew. Chem. **2016**, 128, 12407–12411

- [1] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2329–2363.
- [2] A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3328–3435.
- [3] O. A. Wong, Y. Shi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3958–3987.
- [4] K. Weissmermel, H.-J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [5] a) G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 681–703; b) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1761–1779.
- [6] a) M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H. J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3596–3600; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3708–3712; b) A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8153–8156; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8301–8304; c) R. Yamaguchi, C. Ikeda, Y. Takahashi, K.-i. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8410–8412; d) P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Y. Zhang, C. B. Musgrave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2201–2205; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2235–2239; e) H. A. Ho, K. Manna, A. D. Sadow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8607–8610; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8735–8738; f) E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H. J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14162–14166; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14412–14416; g) J. J. Wu, D. Talwar, S. Johnston, M. Yan, J. L. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6983–6987; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7121–7125.
- [7] a) I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1965–1968; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 1988–1991; b) I. Chatterjee, Z. W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12158–12162; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 12326–12330.
- [8] a) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 746–749; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 760–763; b) D. W. Himmelberger, C. W. Yoon, M. E. Bluhm, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14101–14110; c) C. Appelt, J. C. Sloatweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4256–4259; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4350–4353; d) H. A. Kalvir, F. Gartner, G. Ye, I. Korobkov, R. T. Baker, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 618–624; e) Z. P. Lu, L. Schweighauser, H. Hausmann, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15556–15559; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15777–15780.
- [9] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880–1881; c) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6400–6441; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6498–6541.
- [10] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 5740–5746; b) J. Paradies, *Synlett* **2013**, 777–780; c) J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3552–3557; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3624–3629; d) T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15809–15812; e) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15813–15816.
- [11] a) J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, 30, 4497–4500; b) N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3328–3335.
- [12] a) S. Tussing, L. Greb, S. Tamke, B. Schirmer, C. Muhle-Goll, B. Luy, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8056–8059; b) L. Greb, C. G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5876–5879; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5989–5992.
- [13] a) Bruker (2002). SMART (Version 5.63), SAINT (Version 6.02). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122; c) für weitere Informationen siehe SI. CCDC 1489310 ([1j-H][H-2]) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser

Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

- [14] R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963–1980.
- [15] Die entsprechenden Turnoverzahlen für 3 Mol-% und 2 Mol-% sind 29.7 bzw. 27.4.
- [16] Die Oxidation erfolgt nicht mit *N*-Cbz-geschütztem Indolin aufgrund mangelnder Stabilisierung der positiven Ladung.
- [17] a) TURBOMOLE V7.0 2015, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und dem Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; erhältlich von <http://www.turbomole.com>. b) S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107; c) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799; d) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; e) P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103; f) S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955; g) F. Eckert, A. Klamt, in COSMOtherm, Version C3.0, Release 14.01, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Germany, **2013**; h) F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, *48*, 369; i) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; j) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656; k) A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829; l) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152; m) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [18] Die Reaktion des 3*H*-Indoliniums und des Hydridoborats unter H₂-Freisetzung ist um $-4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergonisch mit einer moderaten Energiebarriere von $18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [19] a) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53; b) L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320; c) L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Ona-Burgos, K. Kaupmees, M. Lokov, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2788–2796.
- [20] L. Greb, P. Ona-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164–10168; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311–10315.
- [21] a) S. Tussing, K. Kaupmees, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7422–7426; b) S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799.
- [22] a) Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818–1827; b) R. E. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 198–204; c) W. S. Koski, *Adv. Chem. Ser.* **1961**, *32*, 78–87.
- [23] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11306–11309; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11488–11491.

Eingegangen am 2. Juli 2016,
veränderte Fassung am 2. August 2016
Online veröffentlicht am 5. September 2016