

This is an Open Access document downloaded from ORCA, Cardiff University's institutional repository: <https://orca.cardiff.ac.uk/id/eprint/104655/>

This is the author's version of a work that was submitted to / accepted for publication.

Citation for final published version:

Soltani, Yashar, Wilkins, Lewis C. and Melen, Rebecca L. 2017. Stöchiometrische und katalytische C-C- und C-H-Bindungsbildung mit $B(C_6F_5)_3$ über kationische Zwischenstufen. *Angewandte Chemie* 129 (39), pp. 12157-12161. 10.1002/ange.201704789

Publishers page: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201704789>

Please note:

Changes made as a result of publishing processes such as copy-editing, formatting and page numbers may not be reflected in this version. For the definitive version of this publication, please refer to the published source. You are advised to consult the publisher's version if you wish to cite this paper.

This version is being made available in accordance with publisher policies. See <http://orca.cf.ac.uk/policies.html> for usage policies. Copyright and moral rights for publications made available in ORCA are retained by the copyright holders.



Stöchiometrische und katalytische C-C- und C-H-Bindungsbildung mit $B(C_6F_5)_3$ über kationische Zwischenstufen

Yashar Soltani[†], Lewis C. Wilkins[†], und Rebecca L. Melen^{*}

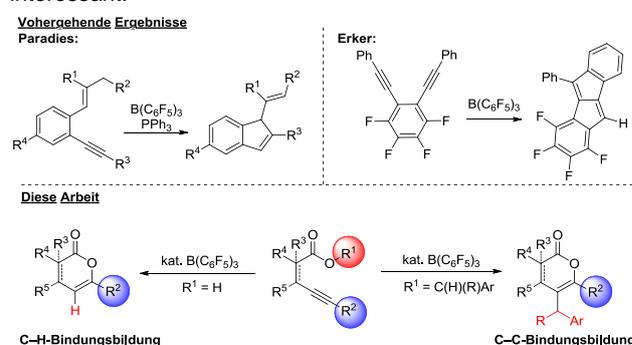
In memoriam Bernd Wrackmeyer.

Abstract: Diese Arbeit beschreibt eine neuartige katalytische Cyclisierung unter Verwendung eines stark Lewis-sauren Borans mit einhergehender C-H- oder C-C-Bindungsbildung. Die Aktivierung von Molekülen mit C-C-Dreifachbindungen unter Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ ermöglicht erstmals eine entsprechende Lewis-Säure-katalysierte, intramolekulare Cyclisierung von Carbonsäuren. Darüber hinaus zeigen die Ester dieser Carbonsäuren mit katalytischen Mengen $B(C_6F_5)_3$ eine formale 1,5-Migration der Estergruppen unter Knüpfung einer C-C-Bindung. Unter Verwendung dieser neuen metallfreien Methode konnten anspruchsvolle Dihydropyrone und Isocumarine in hohen Ausbeuten unter milden Bedingungen sowie mit hoher Atomökonomie synthetisiert werden.

Frustrierte Lewis-Paare (FLPs) sind eine der bedeutendsten Entdeckungen im Bereich der neueren Hauptgruppenchemie.^[1] Sie aktivieren kleine Moleküle in einer kooperativen Reaktion – im Falle des Wasserstoffs verwenden sie diesen für metallfreie katalytische Hydrierungen. FLP-Chemie hat zum besseren Verständnis von Lewis-Azidität und -Basizität geführt und ermöglicht viele neue Möglichkeiten zur praktischen Anwendung.^[2] Dennoch steht dieses Forschungsgebiet erst am Anfang. $B(C_6F_5)_3$ ist eine Lewis-Säure, die in diesem Feld an Bedeutung gewonnen hat.^[3] Es wurde gezeigt, dass diese Elektronenmangelverbindungen als harte Lewis-Säuren fungieren und sehr oxophil sind. Sie haben auch die Tendenz weichere Lewis-Basen wie Alkine und Alkane^[4] zu aktivieren. Diese Eigenschaft haben sie gemeinsam mit weichen Übergangsmetallkatalysatoren wie Gold,^[5] Palladium^[6] und Platin.^[7] Arbeiten von Erker, Oestreich, Paradies, Piers, Melen und anderen zeigen ein weites Spektrum chemischer Transformationen mit $B(C_6F_5)_3$, wie 1,*n*-Carborborierung,^[8] Benzannulierung,^[9] Cyclisierung^[3a,10] und Hydrosilylierung^[11] (Schema 1, oben).

Wir konnten zeigen, dass $B(C_6F_5)_3$ die Umlagerung von Alkylcarbonsäuren und -estern zu 3,4-Dihydropyronen und Isocumarinen unter relativ milden Bedingungen mit hohen Ausbeuten katalysiert (Schema 1, unten). Dihydropyrone sind ein wiederkehrendes Strukturmotiv in zahlreichen biologisch aktiven Verbindungen,^[12] die Verwendung als Entzündungshemmer,

Antidiabetika und antimikrobielle Wirkstoffe finden.^[13] Ferner sind Dihydropyrone hilfreiche Zwischenstufen zur Synthese sauerstoffhaltiger Heterocyclen wie Pyridone und γ -Lactone.^[14] Obwohl viele Synthesewege hin zu Pyronen existieren,^[15] verwendet man dabei häufig Schwer- oder Edelmetalle in den letzten Reaktionsstufen. Dies macht diese Heterocyclen für pharmazeutische und industrielle Verwendungen weniger interessant.^[16]



Schema 1. Beispiele für $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Reaktionen.

Zunächst wurden die Alkylcarbonsäuren **1a–k** und -estern **2a–u** synthetisiert (Abbildung 1).^[16a] Die stöchiometrische Reaktion der elektronreichen Säuren (**1a–c**) mit $B(C_6F_5)_3$ in $CDCl_3$ wurde in situ per NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Lactone **3a–c** wurden quantitativ in 30 Minuten erzeugt, wobei die Produkte mit hervorragenden Ausbeuten von über 90 % isoliert werden konnten. Ersetzt man das aliphatische durch ein aromatisches Kohlenstoffrückgrat (**1 i, j**), fallen die Ausbeuten an isoliertem Produkt auf 45% (**3e**) und 52% (**3d**; Schema 2). Die Produkte **3a** und **3d, e** konnten aus einer gesättigten Hexan/ CH_2Cl_2 Lösung bei $-40^\circ C$ umkristallisiert werden. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mithilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen).

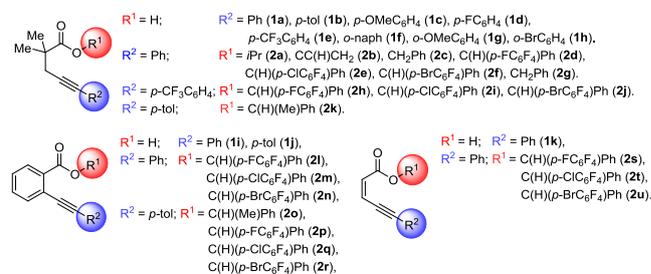


Abbildung 1. Verbindungen **1** und **2**, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Diese Ergebnisse sind insofern überraschend, als Carbonsäuren üblicherweise nicht in $B(C_6F_5)_3$ -Reaktionen toleriert werden. Die wenigen Literaturbeispiele zu diesem Thema

[*] Mr. Y. Soltani, Mr. L. C. Wilkins, Dr. R. L. Melen
School of Chemistry, Cardiff University
Main Building, Park Place, Cardiff, CF10 3AT, Cymru/Wales, U.K.
E-Mail: MelenR@cardiff.ac.uk

[*] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen

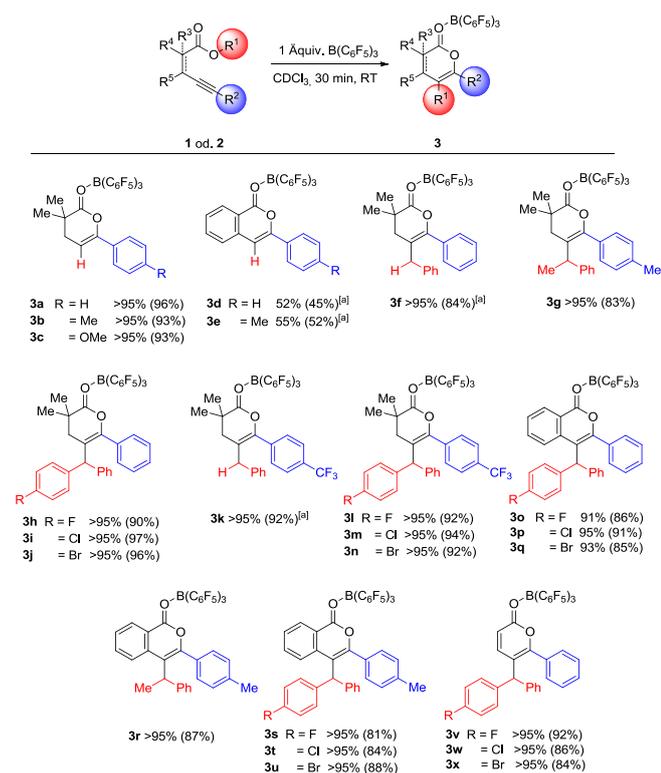
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) der Autoren sind unter:

<https://doi.org/10.1002/ange.201704789> zu finden.

befassen sich meist mit der Struktur von Koordinationsverbindungen oder mit $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Desoxygenierungen.^[17] Elektronenarme oder sterisch anspruchsvolle *ortho*-substituierte Alkine (**1d–h**) weisen eine verminderte Reaktivität auf. Hier zeigten Multikern-NMR-Spektren mehrere parallel entstandene Produkte, wobei das gewünschte Zielmolekül nur ein Nebenprodukt darstellte.

Der begrenzte Substratumfang und die Neigung der freien Carbonsäuren in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ zu unerwünschten Nebenreaktionen ermutigte uns, die entsprechenden Ester zu untersuchen. Dies führte wiederum auch zu einer Zunahme der Komplexität der resultierenden Lactone (Schema 2). Reaktionen des Isopropyl- und Allylestere zeigten keine erkennbare Bildung des cyclisierten Dihydropyrone. Die Ester des Benzylalkohols und Benzhydrols cyclisieren jedoch analog zu den Carbonsäuren und geben γ -funktionalisierte 3,4-Dihydropyrone oder Isocumarine **3** als Boran-Addukt durch eine C-C-Bindungsbildung.

Hervorzuheben ist, dass Verbindungen **3g–j** und **3l–x** in nur 30 min bei Raumtemperatur mit ausgezeichneten Ausbeuten (>90% Umsatz, isoliert in 81–97% Ausbeute) gebildet wurden. Die Bildung von **3f** und **3k** in ähnlichen Ausbeuten (91% bzw. 92%) benötigte jedoch längere Reaktionszeiten (24 Stunden).



Schema 2. Substratumfang der Cyclisierung von **1** mit $B(C_6F_5)_3$. In-situ-NMR-Umsatz (Ausbeute an isoliertem Produkt). [a] 24 Stunden Reaktionszeit.

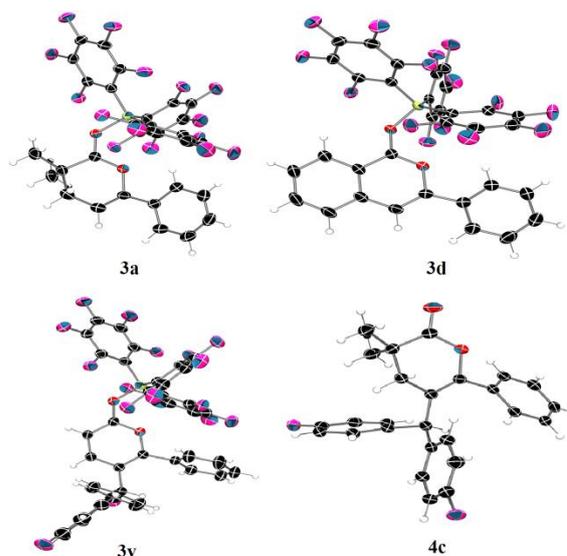


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3a**, **3d**, **3v** und **4c** im Kristall. Fehlgeordnetes F-Atom modelliert über beide Phenylringe (**3v** und **4c**). Anisotropieellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit wiedergegeben.

Röntgenstrukturanalysen für **3h,i**, **3m** und **3v** bestätigten die Konnektivität der Atome (Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen).

Im cyclisierten Lacton **3** wird das Boran als O-B-Addukt gebunden. Falls die Bor-Sauerstoff-Bindung temperaturlabil ist, sollte ein katalytischer Umsatz zu Verbindung **4** möglich sein (Schema 3). Tatsächlich konnte unter Verwendung von **2d** als Modells substrat mit 10 Mol-% $B(C_6F_5)_3$ nach 6 Stunden bei 70 °C in [D]Chloroform ein Umsatz von >95% nachgewiesen werden. Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen hinsichtlich des Borans, des Lösungsmittels und der Katalysatormenge optimiert (Tabelle 1).

Bei weniger Lewis-aziden Boranen wie BPh_3 und anderen fluorinierten Arylboranen BR_3 [R = (2,6-F₂C₆H₃) oder (2,4,6-F₃C₆H₂)]^[18] konnte nach 24 Stunden bei 70 °C kein Produkt nachgewiesen werden (Tabelle 1, Nr. 1-3).

Tabelle 1: Optimierung der katalytischen Cyclisierung.

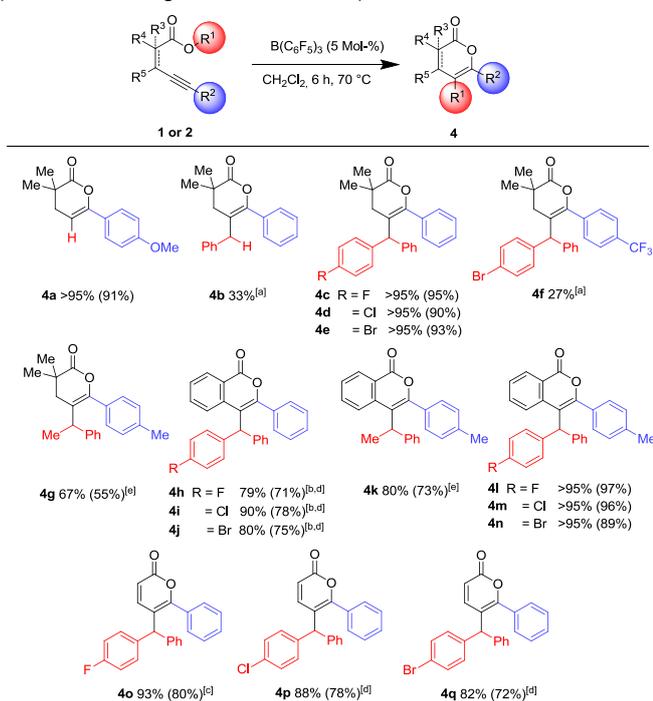
Nr.	Katalysator	Mol-%	Lösungsmittel 1	Umsatz [%] ^[a]	Produkt
1	BPh_3	10	$CDCl_3$	<5	4c
2	(2,6-F ₂ C ₆ H ₃) ₃ B	10	$CDCl_3$	<5	4c
3	(2,4,6-F ₃ C ₆ H ₂) ₃ B	10	$CDCl_3$	<5	4c
4	$BF_3 \cdot OEt_2$	10	$CDCl_3$	7	4c
5	$B(C_6F_5)_3$	10	$CDCl_3$	>95	4c
6	$B(C_6F_5)_3$	5	$CDCl_3$	>95	4c
7	$B(C_6F_5)_3$	1	$CDCl_3$	>95	4c
8	$B(C_6F_5)_3$	10	THF	52	4c
9	$B(C_6F_5)_3$	10	1,4-Dioxan	54	4c
10	$B(C_6F_5)_3$	10	Toluol	>95	4c
11	$B(C_6F_5)_3$	10	Et_2O	>95	4c
12	$B(C_6F_5)_3$	10	CH_2Cl_2	>95	4c
13	$B(C_6F_5)_3$	5	$CDCl_3$	>95	4a
14	CF_3CO_2H	5	$CDCl_3$	0	4a
15	CF_3SO_3H	5	$CDCl_3$	Spuren ^[b]	4a

[a] In-situ-NMR-Umsatz nach 6 Stunden bei 70 °C. [b] Diverse Produkte beobachtet.

Auch sterisch weniger anspruchsvolle Borane wie $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zeigten keinen nennenswerten Umsatz, obwohl die Lewis-Azidität von Bortrifluoridetherats nur geringfügig schwächer ist als die von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Tabelle 1, Nr. 4).^[19]

Eine weitere Verringerung der Katalysatormenge wirkte sich nicht negativ auf die katalytische Wirksamkeit aus. Selbst mit nur 1 Mol-% Katalysator konnte ein ausgezeichneter Umsatz beobachtet werden. Dennoch wurde im Hinblick auf katalytische Tandemreaktionen eine Katalysatormenge von 5 Mol-% gewählt (Tabelle 1, Nr. 5-7).

Es konnte gezeigt werden, dass diese katalytische Reaktion schnell mit hohen Ausbeuten (>95%) in einer großen Auswahl an Lösungsmitteln (CDCl_3 , CH_2Cl_2 , Et_2O und Toluol) abläuft. Die stärker koordinierenden Lösungsmittel THF und 1,4-Dioxan (Tabelle 1, Nr. 5, 8-12) inhibieren wahrscheinlich den Katalysator durch Bildung eines Lösungsmittel-Boran-Adduktes, was zu einer verminderten Reaktivität führt. Unter den optimierten Bedingungen konnte ein quantitativer Umsatz der elektronenreichen Carbonsäure **1c** zu **4a** beobachtet werden. (Tabelle 1, Nr. 13). Zur Überprüfung, ob es sich um eine Protonvermittelte Cyclisierung handelt, wurde eine Reaktion mit 5 Mol-% Trifluoressigsäure bei 70 °C für 6 Stunden in situ mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt, unter diesen Bedingungen konnte kein Umsatz festgestellt werden. Trifluormethansulfonsäure lieferte unter selbigen Bedingungen eine Vielzahl von Produkten, die nicht dem gewünschten Zielprodukt zugeordnet werden konnten (siehe die Hintergrundinformationen).

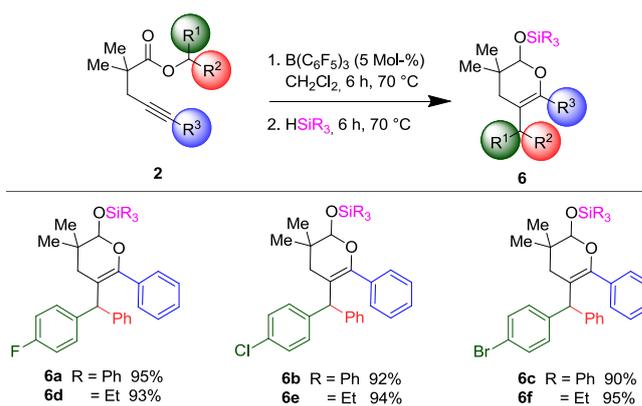


Schema 3. Katalytische Bildung von **4** mithilfe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. In-situ-NMR-Umsatz (Ausbeute an isoliertem Produkt). [a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach 120 Stunden [b] 10 Mol-% Katalysator. [c] 16 Stunden Reaktionszeit. [d] 24 Stunden Reaktionszeit. [e] 48 Stunden Reaktionszeit.

Anschließend wurden die Alkynylcarbonsäuren und -ester in den optimierten, Boran-katalysierten Umlagerungen getestet. Während die elektronenreichste Alkynylcarbonsäure das

Dihydropyron **4a** in ausgezeichneter Ausbeute liefert, zeigen die weniger aktivierten Carbonsäuren unter den verwendeten Reaktionsbedingungen stark verringerte Reaktivitäten. Für die überwiegende Mehrheit der cyclisierten Lactone konnte hingegen positive Resultate verzeichnet werden, wobei viele der Produkte in Ausbeuten über 90% isoliert wurden (**4c-e**, **4l,m**, Schema 3). Ein geringerer Umsatz wurde bei den Produkten **4b** und **4f** beobachtet (isoliert in 33% und 27% Ausbeute). Um **4h-j** in guten Ausbeuten (71-78%) zu erhalten, wurden 10 Mol-% Katalysator verwendet und die Reaktionszeit auf 24 Stunden erhöht (Schema 3). Für **4a**, **4c** und **4f** konnten farblose Kristalle aus gesättigten Lösungen von Hexan/ CH_2Cl_2 bei -40 °C erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (siehe Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen). Eine anschließende Funktionalisierung des *para*-Brom-Derivates **4e** mithilfe einer Suzuki-Miyaura Kupplung zeigte, dass sich diese Verbindung als hervorragender Baustein für folgende Derivatisierungen und zur Verwendung in organischen Synthesen eignet (siehe die Hintergrundinformationen, Verbindung **5**).

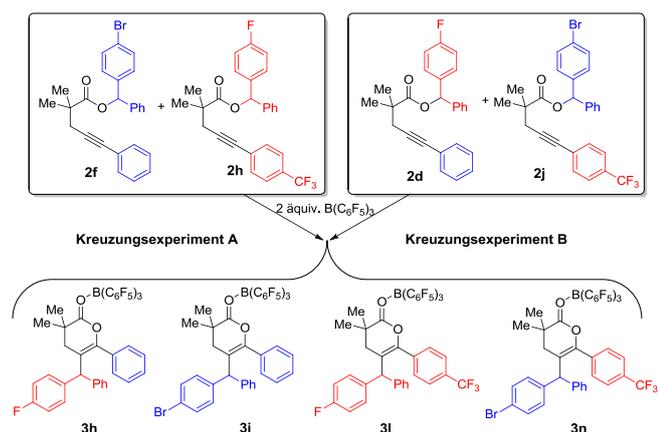
In zusätzlichen Experimenten wurde versucht, eine Tandem-Umlagerung-Reduktion in einem Eintopfansatz durchzuführen, um ausgehend von **2** γ -funktionalisierte cyclische Silylacetale zu erhalten (Schema 4). Zunächst wurde die Reduktion mit einer gekoppelten FLP-Hydrierung anstelle einer Hydrosilylierung unter Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Katalysator getestet. Leider lieferte diese Reaktion unter Verwendung von 10 Mol-% Boran und einem Druck von 5 atm Wasserstoff-Gas nicht das gewünschte Ergebnis. Hingegen zeigte die bereits ausgiebig in der Literatur beschriebene $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Hydrosilylierung^[11] vielversprechende Resultate. Der einfache Zusatz von HSiPh_3 oder HSiEt_3 nach erfolgter Cyclisierung resultierte nach 6 Stunden bei 70 °C in quantitativer Umsetzung und lieferte die hydrosilylierten Produkte **6a-f** in ausgezeichneten Ausbeuten (90-95%). Kristalle von **6a** konnten aus einer gesättigten CH_2Cl_2 /Hexan-Lösung bei -40 °C erhalten und somit mittels Röntgenstrukturanalyse die Struktur des Produkts bestätigt werden (siehe die Hintergrundinformationen).



Schema 4. Tandem-Cyclisierung-Hydrosilylierung zur Synthese von **6**.

Die 1,5-Verschiebung, die das Benzylfragment in dieser Reaktion vollzieht, wurde mit mehreren Kreuzungsexperimenten untersucht (Schema 5). Unter Verwendung einer 1:1-Mischung von **2f** und **2h** wurde überprüft, ob es bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu einem Austausch zwischen den

wandernden $[\text{Ar}^1\text{C}(\text{H})\text{Ar}^2]^+$ -Resten kommt. Um festzustellen, ob die Reaktion über einen inter- oder intramolekular abläuft, wurde sie mit **2d** und **2j** durchgeführt. In beiden Fällen konnte ein Austausch der Estergruppen beobachtet werden, was zu einer Mischung aus **3h**, **3j**, **3i** und **3n** führte. Dies spricht für den postulierten intermolekularen Reaktionspfad mit der Erzeugung eines Carbenium-Ions im Laufe der Reaktion. Bei weiteren Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass das NMR-Spektrum von Kreuzungsexperiment A Signale für alle vier erwarteten Produkte in ähnlicher Intensität aufweist. Bei Kreuzungsexperiment B konnte eine bevorzugte Bildung von **3h** gegenüber **3j**, **3i** und **3n** beobachtet werden.



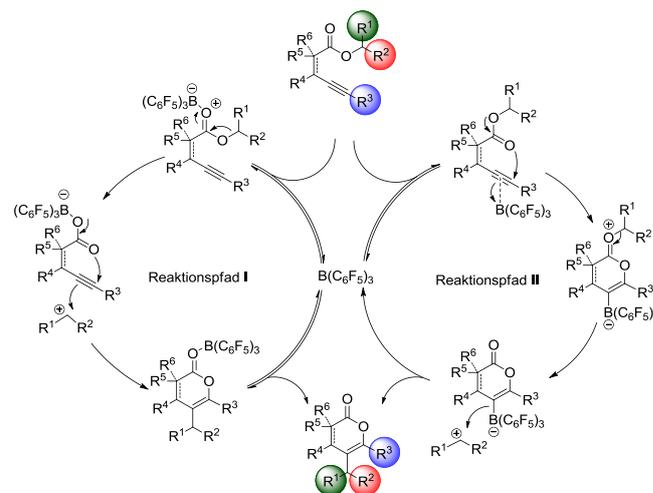
Schema 5. Kreuzungsexperimente A und B.

Dies ist wahrscheinlich der Tatsache geschuldet, dass das CF_3 -substituierte Phenylacetylen elektronenärmer und somit weniger reaktiv ist. Dies erklärt auch die verringerte Reaktivität der CF_3 -substituierten Ausgangsverbindungen **2h–j** in den zuvor beschriebenen katalytischen Reaktionen. Zusätzlich bilden die *para*-Fluor-Benzhydrolester stabilere Carbenium-Ionen als die *para*-Brom-Derivate (Hammett-Konstante σ_p für *p*-F > *p*-Br).

Mechanistisch kommen zwei mögliche Reaktionspfade in Frage. Zum einen kann es zunächst zu einer Aktivierung der Carbonylfunktion durch das Boran kommen, gefolgt von einer 6-*endo*-dig-Cyclisierung (Reaktionspfad I, Schema 6). Alternativ kann es zur Aktivierung der Dreifachbindung kommen, die eine 1,2-*trans*-Oxyborierung einleitet und mit einer Proto- oder Carbodeborylierung anschließt (Reaktionspfad II, Schema 6). Beide Reaktionspfade konnten in Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ beobachtet werden. Unsere Gruppe führte mit katalytischen Mengen des Borans eine Boc-Entschützung durch, die mechanistisch an Reaktionspfad I erinnert.^[20] Jedoch auch der zweite Reaktionspfad II wurde von unserer^[20,21] und anderen^[10b,22] Gruppen in der Synthese von Oxazolen, Dioxaborininen, Pyrium-Salzen und Lactonen bereits beobachtet.

Reaktionspfad I lässt sich durch die Oxophilie des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erklären, da der Sauerstoff nach dem HSAB-Prinzip die bevorzugte Koordinationsstelle der verwendeten Alkylcarbonsäuren und -estern sein sollte. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte ein Signal bei ca. 40 ppm beobachtet werden, das diese Annahme bestätigt. Ein weiteres scharfes Signal bei ca. –15 ppm, das der Verschiebung eines Vinyl-Borates zugeordnet werden kann, wurde ebenfalls in den ^{11}B -NMR-Spektren

beobachtet. Die verminderte Reaktivität und Selektivität der *ortho*-substituierten Carbonsäuren (**1f** und **1g**) und die zuvor diskutierten Annahmen sprechen für Pfad II. Obwohl gezeigt wurde, dass diese elektronenreichen Gruppen Alkin-Fragmente aktivieren, könnte der erhöhte sterische Anspruch die Annäherung des selbst sterisch anspruchsvollen Borans verhindern. Beide postulierten Reaktionsmechanismen verlaufen über ein Carbenium-Ion als Intermediat. Dies erklärt, dass sowohl **3a** als auch **3b** eine geringere Reaktivität und Aktivität zeigen. Im Vergleich zu den Diaryl- und Ethylphenyl-substituierten Estergruppen, sind die Carbokationen der Isopropyl- und Allylgruppe weniger stabil. Hinzu kommt, dass die Kontrollreaktion mit **1c** und katalytischen Mengen der Trifluoressigsäure bei erhöhter Temperatur nach 6 Stunden keine Reaktivität zeigte (siehe die Hintergrundinformationen). Mit 5 Mol-% der stärkeren Trifluormethansulfonsäure konnte eine teilweise Umsetzung des Startmaterials **1c** beobachtet werden, jedoch in situ keines der ^1H -NMR-Signale dem Zielmolekül zugeordnet werden. Dies wurde mit Verbindung **1a** und 5 Mol-% sowie stöchiometrischen Mengen an Säure wiederholt. In keinem der beiden Fälle konnte eine Reaktion im In-situ- ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Aufgrund der kurzen Reaktionszeiten und dem Ausbleiben jeglicher Reaktion bei Verwendung einer direkten Protonenquelle, kann auf einen Reaktionsmechanismus nach Pfad II geschlossen werden. Weitere mechanistische Studien werden in unserer Gruppe ausgeführt.



Schema 6. Postulierter Mechanismus.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit, dass die starke Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein effizienter Katalysator für die gezeigte Cyclisierung ist und liefert somit einen neuen wirksamen Reaktionspfad zur C-H- und C-C-Bindungsbildung für die Synthese von strukturell anspruchsvollen Pyronen und Isocumarinen. Bei den meisten der stöchiometrischen Reaktion eine quantitative Umsetzung bereits nach 30 Minuten bei Raumtemperatur erreicht werden. Bei der katalytischen Variante wurde hingegen eine erhöhte Reaktionstemperatur (70 °C) benötigt, um gute bis hervorragende Ausbeuten zu erzielen. Zusätzlich ließen sich mithilfe der gezeigten Tandem-Cyclisierung-Hydrosilylierung komplexe cyclische Silylacetale in

exzellenten Ausbeuten und mit hoher Atomeffizienz herstellen. Weitere Untersuchungen hinsichtlich katalytischer C-C-Bindungen und zu B(C₆F₅)₃-katalysierten Tandemreaktion finden derzeit in unserer Gruppe statt.

Danksagung

Wir bedanken uns bei Dr. Niklaas Buurma für seine Unterstützung in den Kreuzungsexperimenten und dem EPSRC UK National Crystallography Service für das Vermessen der eingesendeten Kristalle. Des Weiteren gilt unser Dank Dr. Tamara Beisel und Theresa Kircher für ihre Hilfe in der Übersetzung.

Interessenkonflikt

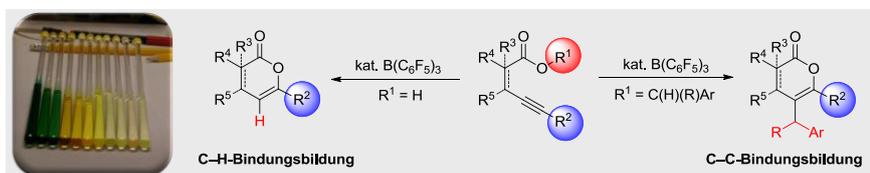
Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Bor • Cyclisierungen • Homogene Katalyse • Lewis-Säuren • Tris(pentafluorophenyl)boran

- [1] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, doi: 10.1126/science.aaf7229.
- [2] a) Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810-6813; b) K. Chernichenko, Á. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718-723; c) M. A. Legare, M. A. Courtemanche, E. Rochette, F. G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513-516.
- [3] a) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345-354; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883-1890; c) R. L. Melen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1161-1174.
- [4] a) Y. Guo, S. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2501-2505; b) X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12448-12450.
- [5] D. Zuccaccia, L. Belpassi, L. Rocchigiani, F. Tarantelli, A. Macchioni, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3080-3082.
- [6] P. Maitlis, *Metal Complexes: The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. 1, Elsevier, **2012**.
- [7] R. Rajeev, R. B. Sunoj, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8430-8440.
- [8] G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 56-65 und enthaltene Quellen.
- [9] a) C. Chen, M. Harhausen, R. Liedtke, K. Bussmann, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, J. L. Petersen, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5992-5996; b) R. Liedtke, F. Tenberge, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2240-2248.
- [10] a) T. Mahdi, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11134-11142; b) S. Tamke, Z.-W. Qu, N. A. Sitte, U. Flörke, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4336-4339; c) D. J. Faizi, A. Issaian, A. J. Davis, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2126-2129; d) K. Yuan, S. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1462-1465; e) S. Tussing, M. Ohland, G. Wicker, U. Flörke, J. Paradies, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 1539-1545; f) A. J. Warner, A. Churn, J. S. McGough, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 354-358.
- [11] Für einen ausführlichen Überblick über die Hydrosilylierungs-Reaktion, siehe: M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202-2220.
- [12] a) Y.-M. Yu, J.-S. Yang, C.-Z. Peng, V. Caer, P.-Z. Cong, Z.-M. Zou, Y. Lu, S.-Y. Yang, Y.-C. Gu, *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 921-924; b) C.-M. Cui, X.-M. Li, C.-S. Li, P. Proksch, B.-G. Wang, *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 729-733.
- [13] a) A. Parveen, A. Chakraborty, A. K. Konreddy, H. Chakravarty, A. Sharon, V. Trivedi, C. Bal, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *70*, 607-612; b) Y. Kim, H. Ogura, K. Akasaka, T. Oikawa, N. Matsuura, C. Imada, H. Yasuda, Y. Igarashi, *Mar. Drugs* **2014**, *12*, 4110-4125.
- [14] a) D. Rosenthal, P. Grabowich, E. F. Sabo, J. Fried, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3971-3979; b) A. K. Mandal, D. G. Jawalkar, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2364-2369; c) F.-Y. Zhang, E. J. Corey, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1097-1100.
- [15] a) M. He, G. J. Uc, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15088-15089; b) X. Zhao, K. E. Ruhl, T. Rovis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12330-12333; c) D. Sinha, S. Perera, J. C.-G. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6976-6979.
- [16] a) K. Komeyama, K. Takahashi, K. Takaki, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 5119-5122; b) K. Komeyama, K. Takahashi, K. Takaki, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 602-603; c) S. Mochida, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6295-6298; d) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212-11222; e) T. Fujihara, Y. Tsuji, *Heterocycles* **2014**, *89*, 1343-1367; f) M. Al-Amin, J. S. Johnson, S. A. Blum, *Organometallics* **2014**, *33*, 5448-5456.
- [17] a) V. Gevorgyan, M. Rubin, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672-1675; b) S. Mitu, M. C. Baird, *Organometallics* **2006**, *25*, 4888-4896; c) D. Bézier, S. Park, M. Brookhart, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 496-499.
- [18] J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11016-11020.
- [19] J. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724-1735.
- [20] L.C. Wilkins, P. Wieneke, P. D. Newman, B. M. Kariuki, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, M. M. Hansmann, R. L. Melen, *Organometallics* **2015**, *34*, 5298.
- [21] a) L. C. Wilkins, H. B. Hamilton, B. M. Kariuki, A. S. K. Hashmi, M. M. Hansmann, R. L. Melen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5929-5932; b) L. C. Wilkins, B. A. R. Günther, M. Walther, J. R. Lawson, T. Wirth, R. L. Melen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11292-11295.
- [22] K. N. Tu, J. J. Hirner, S. A. Blum, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 480-483.

Table of Contents

COMMUNICATION



Lewis-Säure-vermittelte Aktivierung von Alkinen führt zu einer intramolekularen Cyclisierung von Carbonsäuren. Die analogen Carbonsäure-Ester konnten unter C-C-Bindungsbildung mit katalytischen Mengen an $B(C_6F_5)_3$ intramolekular cyclisiert werden. Dabei kommt es zu einer 1,5-Verschiebung der Estergruppe und zur Bildung eines ungesättigten Kohlenstoffgerütes, wobei ausgezeichnete Ausbeuten erzielt werden.

Yashar Soltani,^{‡[a]} Lewis C. Wilkins^{‡[a]}
und Rebecca L. Melen^{*[a]}

**Stöchiometrische und katalytische
C-C- und C-H-Bindungsbildung mit
 $B(C_6F_5)_3$ über kationische
Zwischenstufen**