

C-C-Bindungsknüpfung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201909852
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201909852

Lewis Säure-katalysierte Transferhydromethallylierung für den Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren

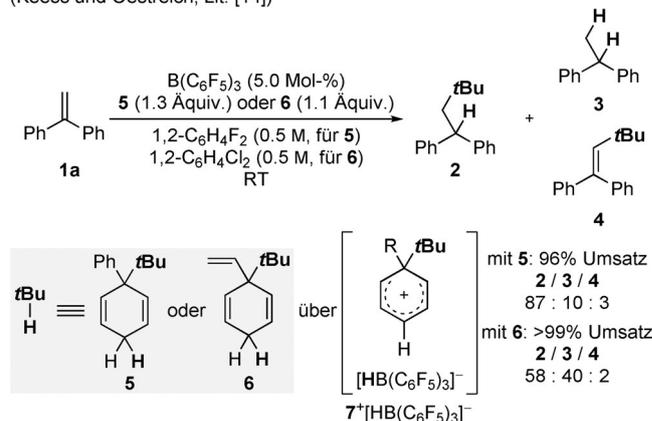
Johannes C. L. Walker und Martin Oestreich*

Abstract: Das Design und die Synthese im Grammaßstab eines cyclohexa-1,4-dienbasierten Surrogats für Isobutengas wird beschrieben. Unter Verwendung der stark elektronenarmen Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ wurde die Hydromethallylierung elektronenreicher Styrolderivate zum Aufbau sterisch überfrachteter quartärer Kohlenstoffzentren erreicht. Die Reaktion verläuft unter $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungsknüpfung an einem tertiären Carbeniumion, das selbst durch eine Alkenprotonierung erzeugt wird. Die Möglichkeit zweier gleichzeitig ablaufender Mechanismen wird auf der Grundlage mechanistischer Experimente mit einem deuterierten Surrogat vorgeschlagen.

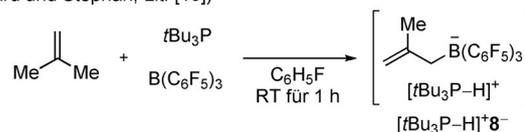
Die katalytische Darstellung von quartären Kohlenstoffzentren durch $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungsknüpfungsreaktionen ist eine Schlüsselreaktion in der organischen Synthese.^[1] Jüngste Fortschritte auf diesem Gebiet konzentrierten sich hauptsächlich auf übergangsmetallkatalysierte Umsetzungen,^[2–4] während metallfreie Ansätze weitaus weniger verbreitet sind.^[5,6] Eine Strategie, solche $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindungsknüpfungen zu bewerkstelligen, ist der Angriff eines Kohlenstoffnucleophils an ein tertiäres Carbeniumion.^[7,8] Obwohl dieser Ansatz bereits im Rahmen der Erzeugung von Carbeniumionen durch Dehydratisierung tertiärer Alkohole mit katalytischen Mengen an starker Säure ausgenutzt worden ist,^[5,6,9] ist der komplementäre Verlauf durch katalytische Protonierung von Alkenen weit weniger gut erforscht.^[10,11]

Wir untersuchen seit geraumer Zeit Cyclohexa-1,4-dienbasierte Surrogate schwer handhabbarer Verbindungen für metallfreie Transferreaktionen.^[12–15] Als Teil dieses Programms haben wir zuvor die Cyclohexa-1,4-diene **5** und **6** als Surrogate für Isobutengas entwickelt und über deren Einsatz in der Transferhydro-*tert*-butylierung von Alkenen unter Verwendung der starken Bor-Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ berichtet (Schema 1, oben).^[14,16] Eine Hydridabstraktion von der bisallylischen Position des Surrogats führte zur Bildung der *tert*-

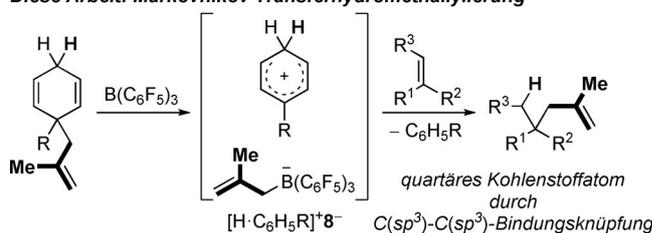
Vorherige Arbeit: anti-Markovnikov Transferhydro-*tert*-butylierung (Keess und Oestreich, Lit. [14])



C-H-Aktivierung von Isobuten mit einem frustrierten Lewis-Paar (Ménard und Stephan, Lit. [18])



Diese Arbeit: Markovnikov Transferhydromethallylierung



Schema 1. Cyclohexa-1,4-dienbasierte Surrogate für Isobutan- und Isobutengas zur metallfreien Transferhydroalkylierung bzw. -allylierung.

butylsubstituierten Wheland-Zwischenstufe **7+** und einer Übertragung der elektrofugalen *tert*-Butylgruppe auf das Ende des 1,1-diarylsubstituierten Alkens. Die Borhydridaddition an das entstandene benzyliche tertiäre Carbeniumion lieferte formal das anti-Markovnikov Alkylierungsprodukt, z. B. **2**. Dieser Ablauf war allerdings durch Nebenreaktionen, die **3** und **4** ergaben, gekennzeichnet, und die Substratbreite war recht eingeschränkt.

Wir stellten uns die Frage, ob ein in geeigneter Weise substituiertes Cyclohexa-1,4-dien die Abstraktion einer nukleofugalen Kohlenwasserstoffgruppe begünstigt und damit zur entsprechenden Markovnikov Hydroalkylierung führen könnte.^[17] Bei der Suche nach einer sinnvollen Kohlenwasserstoffgruppe weckte ein Bericht von Ménard und Stephan unser Interesse; diese hatten die stöchiometrische C-H-Aktivierung von Isobuten mit dem frustrierten Lewis-Paar $tBu_3P/B(C_6F_5)_3$ beschrieben (Schema 1, Mitte).^[18] Das gebil-

[*] Dr. J. C. L. Walker, 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>

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201909852> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

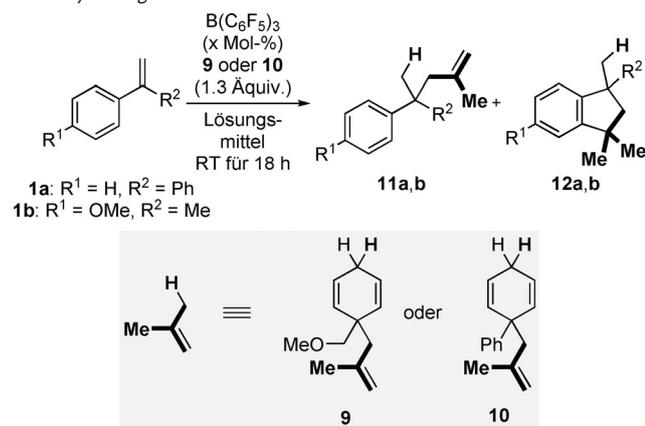
dete Methallylborat **8**⁻ stellt eine mögliche nukleophile Quelle der Methallylgruppe dar.^[19,20] Wir hofften, dass ein Cyclohexa-1,4-diensurrogat von Isobutengas entwickelt werden könnte, von dem das Methallylnucleofug von B-(C₆F₅)₃ abstrahiert wird, wodurch es zur Bildung von **8**⁻ und einer Brønsted-sauren Wheland-Zwischenstufe kommt. Das Abfangen dieses Komplexes durch ein Alken könnte anschließend die Transferhydromethallylierung und den Aufbau eines quartären Kohlenstoffzentrums über eine C(sp³)-C(sp³)-Bindungsknüpfung ermöglichen (Schema 1, unten).^[19b,21–23]

Für das benötigte Surrogat ist wahrscheinlich ein quartäres Zentrum neben der Methallylgruppe vonnöten, um unerwünschte Nebenreaktionen, beispielsweise eine Transferhydrierung,^[24] zu unterbinden, sowie zur Stabilisierung der positiv geladenen Wheland-Zwischenstufe beizutragen. Die Surrogate **9** und **10** erfüllen diese Randbedingung und waren über eine Birch-Alkylierung ausgehend von Benzoesäure bzw. Biphenyl leicht zugänglich (experimentelle Details in den Hintergrundinformationen). Wir setzten die Surrogate dann in einer Modellreaktion mit 1,1-Diphenylethen (**1a**) und 10 Mol-% B(C₆F₅)₃ in CH₂Cl₂ ein (Tabelle 1, Nr. 1). Das benzyletherbasierte Surrogat **9** ergab kein gewünschtes Hydromethallylierungsprodukt **11a**, sondern führte zu Indan **12a** in 6% Ausbeute; **12a** ist vermutlich das Ergebnis einer

intramolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung von **11a**.^[25] Das biphenylbasierte Surrogat **10** war reaktiver und bildete das angestrebte Produkt **11a** in 3% und Indan **12a** in 40% Ausbeute (Nr. 2). Ein Lösungsmittelwechsel zu Toluol verbesserte die Selektivität zugunsten von **11a** (Nr. 3). Wir stellten letztlich fest, dass elektronenreiche Styrollderivate vollständige Umsätze sicherstellen, und wir konnten den Ringschluss zu den Indanen **12** durch Abwandlung der sterischen Gegebenheiten am Alken unterdrücken. Mit dem *para*-anisylsubstituierten Alken **1b** erhielten wir sofort **11b** in 82% Ausbeute, und das Indan **12b** wurde gar nicht beobachtet (Nr. 4). Die Beladung mit Surrogat **10** und auch B(C₆F₅)₃ konnte ohne Ausbeuteeinbußen verringert werden, und **11b** wurde dann in 82% Ausbeute isoliert (Nr. 5). Die Reaktion gelang auch im 1.00-mmol-Maßstab (Nr. 6). Keine Reaktion fand in Abwesenheit des Katalysators statt (Nr. 7), aber B-(C₆F₅)₃ war bemerkenswerterweise in der Lage, das Surrogat **10** in Abwesenheit des Alkenausgangsmaterials teilweise zu Biphenyl zu zersetzen (Nr. 8).

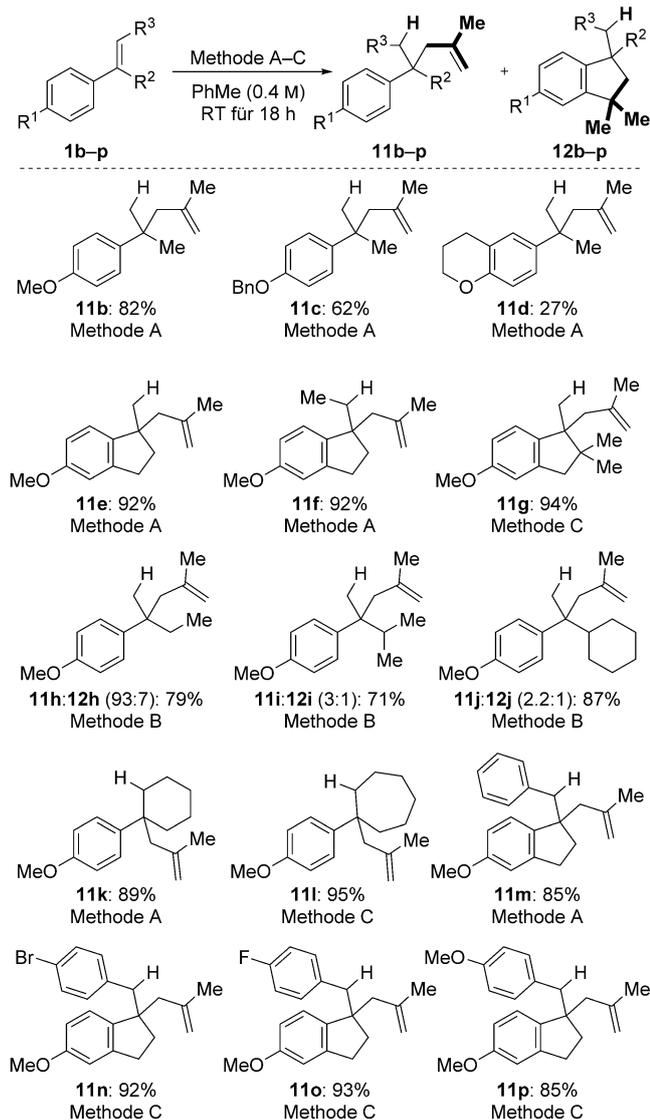
Wir fuhren mit der Untersuchung der Substratbreite unter den optimierten Bedingungen fort (Schema 2). Eine Reihe elektronenreicher, α -substituierter Styrole konnten eingesetzt werden, und ein Benzylether wie in **11c** und ein cyclischer Ether wie in **11d** wurden gleichermaßen toleriert. Das indanbasierte Alken **11e** wurde in 92% Ausbeute dargestellt und auch ein exocyclisches, trisubstituiertes Alken auf der Grundlage des gleichen Gerüsts konnte unter Bildung von **11f** in 92% Ausbeute zur Reaktion gebracht werden. Tetrasubstituierte Alkene waren nicht hinreichend reaktiv, was jedoch schon für andere Transferreaktionen gefunden wurde.^[12,13] Produkte mit benachbarten quartären Kohlenstoffzentren waren ebenfalls zugänglich, und so wurde **11g** in 94% Ausbeute gebildet. Um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen, waren hier etwas höhere Beladungen an B-(C₆F₅)₃ und Surrogat **10** erforderlich. Diese Bedingungen wurden ebenfalls bei anderen, weniger reaktiven Substraten angewendet. Größerer Raumanspruch in der α -Position des Styrols wie in **11h–j** war ebenso erlaubt, obschon die Cyclisierung zu den Indanen **12h–j** in diesen Fällen nicht komplett ausgeblendet werden konnte; der Anteil der Indane **12h–j** nahm mit der Größe des α -Substituenten zu. Die Durchführung der Reaktion mit zwei Äquivalenten des Surrogats **10** half, das Ausmaß der Cyclisierung zu mindern; **11h** und **12h** wurden jedoch als eine 3:1-Mischung mit 1.3 Äquiv. des Surrogats **10** gebildet. Ein Substrat, das eine sperrige *tert*-Butylgruppe in der α -Position trug, war unreaktiv. Cyclische Alkane mit quartären Kohlenstoffzentren konnten mit diesem Verfahren ebenfalls synthetisiert werden; Cyclohexan **11k** und Cycloheptan **11l** fielen in 89% bzw. 95% Ausbeute an. Abschließend wurden einige Verbindungen mit einer zusätzlichen Arylgruppe hergestellt. Das phenylsubstituierte **11m** wurde in 85% Ausbeute gebildet, und sowohl die Produkte mit Halogensubstituenten wie in **11n** und **11o** als auch das mit einem elektronenschiebenden Methoxysubstituenten wie in **11p** konnten zugänglich gemacht werden. Um die Nützlichkeit dieser Produkte zu illustrieren, wurde eine Auswahl dieser Verbindungen weiter derivatisiert (Details in den Hintergrundinformationen).

Tabelle 1: Optimierung der B(C₆F₅)₃-katalysierten Transferhydromethallylierung.^[a]



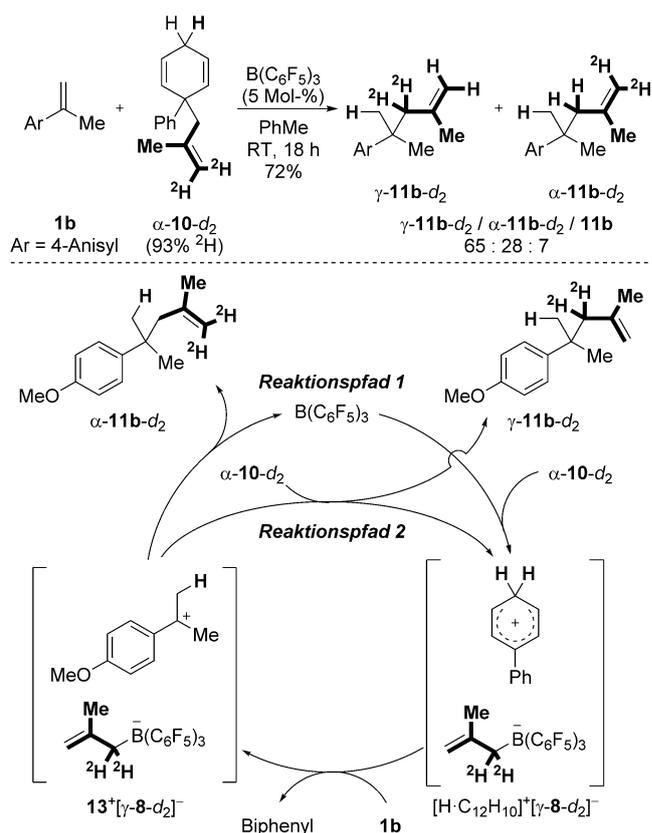
Nr.	Alken	Surrogat	B(C ₆ F ₅) ₃ [Mol-%]	Lösungsmittel	Ausbeute an 11 [%] ^[b]	Ausbeute an 12 [%] ^[b]
1	1a	9	10	CH ₂ Cl ₂	< 1	6
2	1a	10	10	CH ₂ Cl ₂	3	40
3	1a	10	10	PhMe	32	11
4	1b	10 ^[c]	10	PhMe	82	< 1
5	1b	10	5.0	PhMe	85 (82) ^[d]	< 1
6 ^[e]	1b	10	5.0	PhMe	74 ^[d]	< 1
7	1b	10	–	PhMe	< 1	< 1
8 ^[f]	1b	10	5.0	PhMe	< 1 ^[f]	< 1

[a] Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen im 0.10-mmol-Maßstab mit 1.3 Äquiv. **9** oder **10** in 0.25 mL (0.4 M) des angegebenen Lösungsmittels durchgeführt. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch Zugabe von 1,2-Dibrommethan als internen Standard. [c] 1.5 Äquiv. von Surrogat **10** verwendet. [d] Isolierte Ausbeute. [e] 1.0-mmol-Maßstab. [f] Ohne Zugabe des Alkens **1b**. 22% Umsatz des Surrogats **10** zu Biphenyl.



Scheme 2. Anwendungsbreite der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Transferhydro-methallylierung von Alkenen. Methode A: $B(C_6F_5)_3$ (5.0 Mol-%), Surrogat **10** (1.3 Äquiv.); Methode B: $B(C_6F_5)_3$ (5.0 Mol-%), Surrogat **10** (2.0 Äquiv.); Methode C: $B(C_6F_5)_3$ (7.5 Mol-%), Surrogat **10** (2.0 Äquiv.).

Um Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen, stellten wir das deuterierte Surrogat α -**10**- d_2 her (Schema 3; experimentelle Details in den Hintergrundinformationen). Obwohl dieses Surrogat ausschließlich am Allylende (= γ -Position) deuteriert ist, lieferte dessen Reaktion mit dem Alken **1b** markiertes γ -**11b**- d_2 mit Deuteriumeinbau in beiden (α und γ) Positionen. Das legt das Vorliegen von mindestens zwei gleichzeitig ablaufenden Mechanismen nahe (siehe Hintergrundinformationen für ausformulierte Katalysecyclen). Zuerst schlagen wir mit Blick auf die Arbeit von Ménard und Stephan^[18] vor, dass ein Angriff des terminalen Alkens vom Surrogat α -**10**- d_2 an $B(C_6F_5)_3$ in der Abstraktion der Methallylgruppe und Bildung des α -deuterierten Methallylboratkomplexes $[\gamma$ -**8**- d_2]⁻ zusammen mit protoniertem Biphenyl $[H-C_{12}H_{10}]^+$ resultiert (Schema 3, Reaktionspfad 1).



Scheme 3. Mechanistisches Experiment mit deuteriertem Surrogat und vorgeschlagener Mechanismus.

Die Protonierung des Alkens **1b** durch den Brønsted-sauren Wheland-Komplex ergibt das tertiäre Carbeniumion 13^+ begleitet von der Aromatisierung des Surrogatkerns zu Biphenyl. Die Übertragung der Methallylgruppe vom Methallylborat $[\gamma$ -**8**- d_2]⁻ auf 13^+ führt dann zum γ -deuterierten Alken α -**11b**- d_2 unter Knüpfung einer $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Bindung. Ebenso wäre auch die direkte Übertragung des Methallylfragments von α -**10**- d_2 auf das Carbeniumion 13^+ denkbar, was die Bildung des Regioisomers γ -**11b**- d_2 mit Deuterierung in der α -Stellung zur Folge hätte (Reaktionspfad 2). Bei diesem Ablauf fungiert $B(C_6F_5)_3$ als Initiator und das Methallylborat $[\gamma$ -**8**- d_2]⁻ als unbeteiligtes Gegenanion. Die Doppelrolle von $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator und Initiator in Transferreaktionen ist bereits auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen diskutiert worden.^[26] Eine weitere Möglichkeit, zu γ -**11b**- d_2 zu gelangen, ist der Austausch der Methallylgruppe zwischen zwei Borzentren (siehe Reaktionspfad 3 in den Hintergrundinformationen). Das ergäbe γ -deuteriertes α -**8**- d_2 , und der Angriff der Methallylgruppe an das Carbeniumion 13^+ liefert dann γ -**11b**- d_2 . Es ist bislang nicht möglich gewesen, zwischen den beiden Reaktionspfaden zur Bildung von γ -**11b**- d_2 zu unterscheiden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein cyclohexa-1,4-dienbasiertes Surrogat für Isobutengas entwickelt wurde und in der Transferhydro-methallylierung elektronenreicher Styrollderivate zum Einsatz kam. Die Methode bietet die Möglichkeit des katalytischen Aufbaus sterisch über-

frachteter quartärer Kohlenstoffatome und ist ein seltenes Beispiel für die Knüpfung einer C(sp³)-C(sp³)-Bindung mit Carbeniumionen, die aus der Protonierung eines Alkens hervorgegangen sind. Eine Reihe verschiedener Kohlenstoffgerüste konnte eingebaut werden und die Nützlichkeit der Produkte wurde anhand ihrer Derivatisierung aufgezeigt.

Danksagung

J.C.L.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Theodor-Heuss-Stipendium (2018–2019). M.O. ist der Einstein Stiftung Berlin für eine Stiftungsprofessur zu Dank verpflichtet.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Bor · Carbokationen · C-C-Bindungsknüpfung · Lewis-Säuren · Übertragungsreaktionen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, –
Angew. Chem. **2019**, *131*, –

- [1] D. C. Blakemore, L. Castro, I. Churcher, D. C. Rees, A. W. Thomas, D. M. Wilson, A. Wood, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 383–394.
- [2] Einschlägige Aufsätze: a) S. P. Pitre, N. A. Weires, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2800–2813; b) J. Choi, G. C. Fu, *Science* **2017**, *356*, eaaf7230; c) J. Feng, M. Holmes, M. J. Krische, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12564–12580; d) K. W. Quasdorf, L. E. Overman, *Nature* **2014**, *516*, 181–191.
- [3] Neuere Beispiele an Reaktionen zum Aufbau von quartären Kohlenstoffzentren durch C(sp³)-C(sp³)-Bindungsknüpfung mittels Übergangsmetallkatalyse: a) Lit. [2b] und zit. Lit.; b) T. Qin, L. R. Malins, J. T. Edwards, R. R. Merchant, A. J. E. Novak, J. Z. Zhong, R. B. Mills, M. Yan, C. Yuan, M. D. Eastgate, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 260–265; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 266–271; c) H. Chen, X. Jia, Y. Yu, Q. Qian, H. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13103–13106; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13283–13286; d) Z. Wang, H. Yin, G. C. Fu, *Nature* **2018**, *563*, 379–383; e) Y. Ye, H. Chen, J. L. Sessler, H. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 820–824; f) S. A. Green, T. R. Huffman, R. O. McCourt, V. van der Puyl, R. A. Shenvi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7709–7714.
- [4] Neuere Beispiele des Aufbaus arylierter quartärer Kohlenstoffzentren durch C(sp²)-C(sp³)-Bindungsknüpfung mittels Übergangsmetallkatalyse: a) A. Joshi-Pangu, C.-Y. Wang, M. R. Biscoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8478–8481; b) C. Lohre, T. Dröge, C. Wang, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6052–6055; c) S. L. Zultanski, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 624–627; d) X. Wang, S. Wang, W. Xue, H. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11562–11565; e) Q. Zhou, K. M. Cobb, T. Tan, M. P. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12057–12060; f) D. N. Primer, G. A. Molander, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9847–9850; g) P. Liu, C. Chen, X. Cong, J. Tang, X. Zeng, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4637–4644; h) S. A. Green, S. Vásquez-Céspedes, R. A. Shenvi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11317–11324; i) T.-G. Chen, H. Zhang, P. K. Mykhailiuk, R. R. Merchant, C. A. Smith, T. Qin, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2454–2458; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 2476–2480.
- [5] Beispielsweise: a) Lit. [2c]; b) L. Chen, X.-P. Yin, C.-H. Wang, J. Zhou, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6033–6048; c) A. Gualandi, G. Rodeghiero, P. G. Cozzi, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1957–1981.
- [6] A. E. Wendlandt, P. Vangal, E. N. Jacobsen, *Nature* **2018**, *556*, 447–451.
- [7] Übersichten zur Chemie von Carbokationen: a) R. R. Naredla, D. A. Klumpp, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6905–6948; b) *Carbocation Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, G. K. Surya Prakash), Wiley, Hoboken, **2004**.
- [8] Untersuchung der Reaktivität von Carbeniumionen gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen: H. Mayr, G. Lang, A. R. Ofial, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4076–4083.
- [9] M. Braun, W. Kotter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 514–517; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 520–523.
- [10] Beispiele zur katalytischen Protonierung von Alkenen zur Bildung von C(sp²)-C(sp³)-Bindungen und quartären Kohlenstoffzentren: a) T. P. Pathak, J. G. Osiak, R. M. Vaden, B. E. Welm, M. S. Sigman, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5203–5208; b) G. Li, H. Liu, Y. Wang, S. Zhang, S. Lai, L. Tang, J. Zhao, Z. Tang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2304–2306; c) C. D.-T. Nielsen, A. J. P. White, D. Sale, J. Bures, A. C. Spivey, *ChemRxiv preprint* **2019**, <http://doi.org/10.26434/chemrxiv.8052623.v1>.
- [11] Beispiel einer katalytischen Protonierung von Alkenen zur Bildung von C(sp³)-C(sp³)-Bindungen und tertiären Kohlenstoffzentren: B. Das, M. Krishnaiah, K. Laxminarayana, K. Damodar, D. N. Kumar, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 42–43.
- [12] Zusammenfassungen früher Beiträge: a) S. Keess, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4688–4695; b) M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 494–499; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 504–509.
- [13] Schlüsselpublikationen: a) A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12121–12124; b) A. Simonneau, M. Oestreich, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 816–822; c) I. Chatterjee, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12158–12162; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12326–12330; d) W. Chen, J. C. L. Walker, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1135–1140.
- [14] S. Keess, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5925–5928.
- [15] P. Orecchia, W. Yuan, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3579–3583; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3617–3621.
- [16] Allgemeine Übersichten zur Chemie vermittelt von B(C₆F₅)₃ und verwandten Lewis-Säuren: a) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8627–8643; b) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220; c) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; d) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1–76.
- [17] Für ein kürzlich erschienenen Beispiel einer Übergangsmetallkatalysierten Markovnikov Hydroalkylierung von Alkenen siehe Lit. [3f].
- [18] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4409–4412; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4485–4488.
- [19] Beispiele zum Einsatz von allylboratartigen Spezies in Verbindung mit Übergangsmetallkatalyse zum Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren: a) P. Zhang, H. Le, R. E. Kyne, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9716–9719; b) J. S. Marcum, T. N. Cervarich, R. S. Manan, C. C. Roberts, S. J. Meek, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5881–5889.
- [20] Darstellung und Reaktivität von Allylborreagenzien mit B(C₆F₅)₃: a) M. M. Hansmann, R. L. Melen, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 777–782; b) L. C. Wilkins, J. R. Lawson, P. Wieneke, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, M. M. Hansmann, R. L. Melen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14618–14624.
- [21] Über die katalytische Hydroallylierung von Alkenen mit nucleophilen Allylreagenzien unter Übergangsmetallkatalysierten Bedingungen ist zuvor berichtet worden. Y. Huang, C. Ma, Y. X.

- Lee, R.-Z. Huang, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13696–13700; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13900–13904.
- [22] Von der katalytischen Hydroallylierung von Alkenen unter radikalischen Bedingungen wurde bereits berichtet. a) A.-P. Schaffner, P. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2658–2660; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2762–2764; b) J. Qi, J. Zheng, S. Cui, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1355–1358.
- [23] Beispiele metallfreier Allylierungen von Carbeniumionen ausgehend von tertiären Alkoholderivaten: a) J. A. Cella, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2125–2130; b) M. Murakami, T. Kato, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 1167–1170; c) G. Kaur, M. Kaushik, S. Trehan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2521–2524; d) M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2705–2707; e) T. Ishikawa, M. Okano, T. Aikawa, S. Saito, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4635–4642; f) S.-S. Weng, K.-Y. Hsieh, Z.-J. Zeng, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2549–2554; g) T. Lebleu, J.-F. Paquin, *Tetrahedron* **2017**, *58*, 442–444.
- [24] Das wurde bereits bei anderen cyclohexa-1,4-dienbasierten Surrogaten beobachtet. Siehe Lit. [13d,15].
- [25] Über die Cyclisierung von Systemen ähnlich wie **11a** zu Indanen unter Brønsted und Lewis Säure-Katalyse wurde schon berichtet. Ausgewählte Beispiele: a) W.-F. Chen, H.-Y. Lin, S. A. Dai, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2341–2343; b) C. Peppe, E. S. Lang, F. M. de Andrade, L. B. de Castro, *Synlett* **2004**, 1723–1726; c) S. A. Bonderoff, F. G. West, M. Tremblay, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4600–4603; d) B. V. Ramulu, L. Mahendar, G. Satyanarayana, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 207–212.
- [26] S. Banerjee, K. Vanka, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6163–6176.

Manuskript erhalten: 4. August 2019

Akzeptierte Fassung online: 26. August 2019

Endgültige Fassung online: 23. September 2019