

Metallfreie Katalyse

Triarylboran-katalysierte Alkenylierungen von Arylestern mit Diazoverbindungen

Ayan Dasgupta⁺, Katarína Stefkova⁺, Rasool Babaahmadi, Lukas Gierlichs, Alireza Ariafard* und Rebecca L. Melen*

Abstract: Wir berichten hier von einer einfachen und milden Reaktion zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Abwesenheit von Übergangsmetallkatalysatoren. Wir zeigen, dass die metallfreie Alkenylierungsreaktion von Arylestern mit α -Diazoestern zu hochfunktionalisierten Eninprodukten führt. Es werden katalytische Mengen an Tris(pentafluorphenyl)boran (10–20 Mol-%) eingesetzt, um die C=C-gekoppelten Produkte (31 Beispiele) in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten (36–87%) zu erhalten. DFT-Studien wurden zur Aufklärung des Mechanismus dieser Alkenylierungsreaktion durchgeführt.

Diazoverbindungen haben eine Vielzahl von Anwendungen in der Synthesechemie gefunden und sind vielseitige Zwischenprodukte, die organische Verbindungen in einem einzigen Schritt schnell funktionalisieren können.^[1,2] Insbesondere Diazoverbindungen und *N*-Tosylhydrazone als Diazovorläufer haben als Carbonyläquivalente für den Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[3] Übergangsmetallkatalysatoren wie Palladium werden typischerweise in Reaktionen mit Diazoverbindungen zur Synthese von Doppelbindungen verwendet.^[4] Zwei mechanistische Ansätze werden allgemein akzeptiert: i) die migratorische Insertion einer Palladium-carbenspezies (erzeugt aus der Diazoverbindung), gefolgt von β -Hydrid-Eliminierung oder ii) ein nukleophiler Angriff einer Diazoverbindung auf eine Übergangsmetall-Carben-Spezies, gefolgt von β -Eliminierung (Abbildung 1 a). In jüngster Zeit wurden häufig Metalle der ersten Übergangsmetallperiode wie Kupfer oder Eisen mit Diazoverbindungen eingesetzt.^[5,6] Von besonderer Bedeutung ist ein aktueller Bericht über die FeCl_2 -katalysierte Alkenylierung von benzylicchen $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -

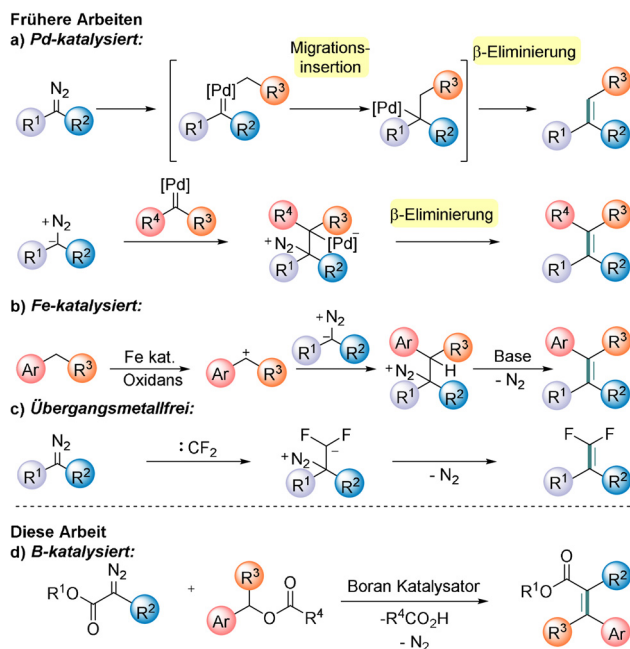


Abbildung 1. Allgemeine Darstellung der Benzylalkenylierung.

Bindungen mit Diazoestern in Gegenwart von Oxidationsmitteln (Abbildung 1 b). Metallfreie Ansätze sind jedoch vergleichsweise selten. 2015 wurde über die erste Übergangsmetallfreie Difluoro-Olefinierung von Diazoacetaten mit Difluorcarben-Reagenzien berichtet (Abbildung 1 c).^[7] Wir untersuchen hier die Alkenylierung von benzylicchen sp^3 -Zentren unter Verwendung von Tris(pentafluorphenyl)boran $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ als Katalysator (Abbildung 1 d) als neuen Weg zur Erzeugung konjugierter organischer Verbindungen. In den letzten zehn Jahren hat die Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sowie verwandter Triarylborane als Katalysatoren für eine Reihe von Umwandlungen an Beliebtheit gewonnen.^[8] Die bei der Reaktion erzeugten estersubstituierten Enin- und Dienprodukte werden üblicherweise durch metallkatalysierte Sonogashira-Kreuzkupplungen hergestellt.^[9] Diese Verbindungen sind übliche Ausgangsmaterialien für die Synthese von Heterocyclen wie Pyran-2-on durch eine einfache Metall- oder Boran-katalysierte Cyclisierungsreaktion.^[10,11] Solche Pyran-2-one sind in vielen bioaktiven Naturstoffen allgegenwärtig, die unter anderem antimikrobielle, Anti-HIV- und Antitumoraktivität aufweisen.^[12]

Zunächst reagierten wir Dimethyl-2-diazomalonat (**1a**) mit 1-(4-Fluorphenyl)-3-(trimethylsilyl)prop-2-in-1-yl-4-fluorbenzoat (**2a**) in einem Verhältnis von 1:1.1 im Lösungs-

[*] Dr. A. Dasgupta,^[‡] K. Stefkova,^[‡] L. Gierlichs, Dr. R. L. Melen Cardiff Catalysis Institute, School of Chemistry, Cardiff University Main Building, Park Place, Cardiff, CF10 3AT, Cymru/Wales (UK) E-Mail: MelenR@cardiff.ac.uk

R. Babaahmadi, Prof. A. Ariafard School of Natural Sciences-Chemistry, University of Tasmania Private Bag 75, Hobart, Tasmania 7001 (Australien) E-Mail: alirezaa@utas.edu.au

[‡] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern

(ORCID) der Autoren sind unter:

<https://doi.org/10.1002/ange.202007176> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

mittel Trifluortoluol (TFT; Tabelle 1). In Abwesenheit eines Borankatalysators konnte nach 22 h bei 65 °C keine Reaktion festgestellt werden (Tabelle 1, Nr. 1). Die Zugabe von 20 Mol-% eines fluorierten Triarylborans führte jedoch zum Verlust von N₂ aus **1a** und zur Benzylalkenylierung des Arylalkinylesters **2a** unter Verlust von 4-Fluorbenzoesäure unter Bildung des C=C-gekoppelten Eninprodukts Dimethyl-2-(1-(4-fluorphenyl)-3-(trimethylsilyl)prop-2-in-1-yliden)malonat (**3a**). Eine Reihe von Borankatalysatoren wurde in der Reaktion getestet, einschließlich B(2,4,6-F₃C₆H₂)₃, B(3,4,5-F₃C₆H₂)₃ und B(C₆F₅)₃, was bei Verwendung einer Katalysatorbeladung von 20 Mol-% zu isolierten Produktausbeuten von 41 %, 25 % und 78 % führte (Tabelle 1, Nr. 2–4). Andere Lewis-Säuren wie BF₃·OEt₂ zeigten dagegen nach 18 h bei 65 °C keine Reaktion (Tabelle 1, Nr. 5). Ebenso ergab die Brønsted-Säure TSS (*p*-Toluolsulfonsäure) kein gewünschtes Produkt (Tabelle 1, Nr. 6). Eine Verringerung der katalytischen Beladung auf 10 Mol-% ergab das Produkt in immer noch hohen Ausbeuten (81 % nach 22 h), während eine weitere Verringerung des Katalysators auf 5 Mol-% nach 22 h nur eine Ausbeute von 42 % ergab (Tabelle 1, Nr. 7–8).

Das Erhöhen der Temperatur auf 100 °C unter Verwendung von 10 und 5 Mol-% B(C₆F₅)₃ führte zu Nebenprodukten und geringeren isolierten Ausbeuten des Produkts **3a**, während das Verringern der Temperatur auf Raumtemperatur auch zu geringeren Ausbeuten bei Verwendung von 20 Mol-% B(C₆F₅)₃ führte (Tabelle 1, Einträge 9–11). TFT erwies sich als das beste Lösungsmittel für die Reaktion, während Toluol, Dichlormethan und Hexan eine niedrigere Ausbeute des Produkts zeigten und THF dazu führte, dass kein gewünschtes Produkt gebildet wurde (Tabelle 1, Nr. 12–15). Schließlich untersuchten wir die Wirkung verschiedener Abgangsgruppen R¹ auf den Ester (Tabelle 1), einschließlich

4-FC₆H₄, CF₃, Me, Ph und ^tBu. Die Reaktion verlief außer für R = ^tBu in allen Fällen erfolgreich. Die Reaktionsgeschwindigkeit war jedoch bei elektronenziehenden Gruppen schneller, daher entschieden wir uns für die Verwendung von Estern **2** mit R¹ = 4-FC₆H₄ oder CF₃.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen (10 Mol-% B(C₆F₅)₃, 65 °C, 18–22 h, Lösungsmittel: TFT) wurde der Umfang der Reaktion untersucht. Reaktionen verschiedener 2-Diazomalonate (**1a–c**) mit Arylalkinylestern (**2a–g**) ergaben die Produkte **3a–n** in guten bis sehr guten isolierten Ausbeuten (63–87 %) (Schema 1). Die Reaktion funktionierte mit mehreren symmetrischen Diazoestern **1** sowie *p*-F-, *p*-Cl-, *p*-Br- und *p*-CF₃-Substituenten an der Arylgruppe des Arylalkinylesters **2** gut. Zusätzlich konnten Trimethylsilyl-(TMS) und Phenylsubstituenten an dem Alkin **2** toleriert werden. Reaktionen mit elektronenschiebenden (*p*-OMe) oder stark elektronenziehenden (2,6-F₂) Substituenten an der Arylgruppe von **2h** und **2i** waren erfolglos und ergaben eine komplexe Mischung untrennbarer Produkte. Ebenso war die Reaktion mit Di-*tert*-butyl-2-diazomalonat (**1d**) erfolglos und zeigte nur eine Zersetzung der Diazoverbindung. Einkristalle von **3a** und **3n**, die für die Röntgenbeugung geeignet sind, konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung gezüchtet werden (Abbildung 2).

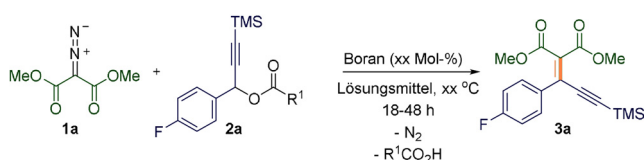
Wir haben die Anwendungsbreite dieser Methode bei Reaktionen mit den unsymmetrischen α-Aryldiazoestern Methyl-2-(4-chlorphenyl)-2-diazoacetat (**1e**) und Methyl-2-diazo-2-phenylacetat (**1f**) mit **2a** und **2e** weiter untersucht. Die Produkte **3o–q** wurden alle in geringeren Ausbeuten (36–46 %) als die der symmetrischen Diazoester isoliert.

Alle Produkte wurden in einem Diastereoisomerenverhältnis von 1:0.4 (*E*:*Z*) gebildet, was mittels ¹H-NMR-Spektroskopie des rohen Reaktionsgemisches bestimmt wurde.

Ein Grund für die niedrigere Ausbeute des C=C-gekoppelten Produkts war die Beobachtung, dass neue Nebenprodukte **4a–b** etwa im Verhältnis 1:1 mit dem gewünschten Produkt **3** gebildet wurden. Wir führen die Erzeugung der Nebenprodukte auf die erhöhte Reaktivität der α-Aryldiazoester **1e** und **1f** zurück, die schnell mit der bei der Reaktion erzeugten 4-Fluorbenzoesäure (**5**) reagieren. Es ist zu beachten, dass bei Verwendung von Diphenyldiazomethan nur eine Homokupplung der Diazoverbindung beobachtet wurde. Reaktionen mit dem Arylalkinylester **2j** erwiesen sich ebenfalls als möglich, wobei die Dienprodukte **3r** und **3s** in 71 % bzw. 77 % Ausbeute erhalten wurden.

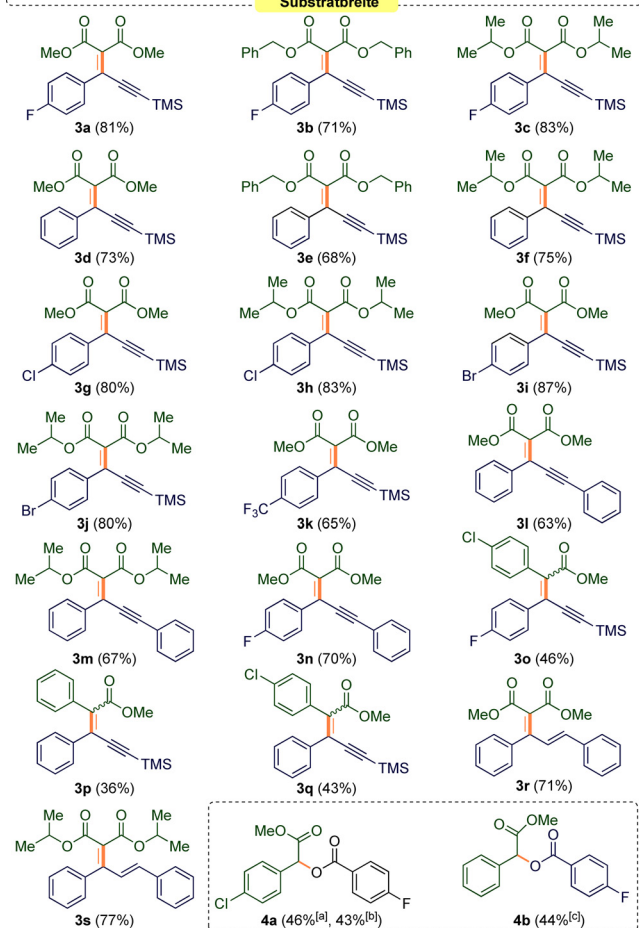
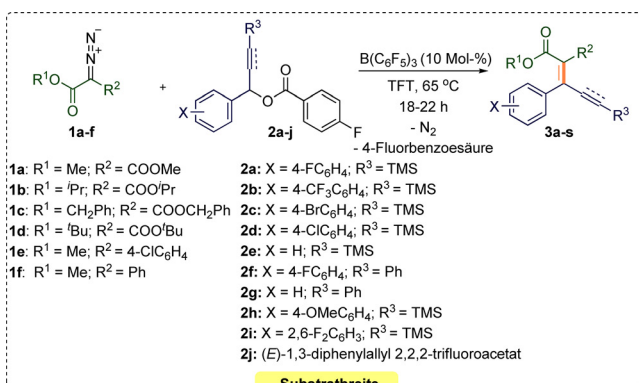
Das zufriedenstellende Ergebnis dieser Reaktionen veranlasste uns, unsere Arbeit zu erweitern, um einen breiteren Substratbereich für dieses Protokoll aufzuzeigen. An-

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Alkenylierung von α-Diazoester **1a** mit Arylester **2a**.



Nr.	BAR ₃	Katalytische Beladung (Mol-%)	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Ausbeute (%) ^[a]
1	Kein Katalysator	–	TFT	65	22	–
2	B(C ₆ F ₅) ₃	20	TFT	65	18	78
3	B(2,4,6-F ₃ C ₆ H ₂) ₃	20	TFT	65	18	41
4	B(3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂) ₃	20	TFT	65	18	25
5	BF ₃ ·OEt	20	TFT	65	18	–
6	PTSA	10	TFT	65	22	–
7	B(C ₆ F ₅) ₃	10	TFT	65	22	81
8	B(C ₆ F ₅) ₃	5	TFT	65	22	42
9	B(C ₆ F ₅) ₃	10	TFT	100	22	48
10	B(C ₆ F ₅) ₃	5	TFT	100	22	30
11	B(C ₆ F ₅) ₃	20	TFT	RT	48	30
12	B(C ₆ F ₅) ₃	10	Toluol	65	22	68
13	B(C ₆ F ₅) ₃	10	CH ₂ Cl ₂	65	22	52
14	B(C ₆ F ₅) ₃	10	Hexan	65	22	45
15	B(C ₆ F ₅) ₃	10	THF	65	22	–

[a] Isolierte Ausbeute.



Schema 1. Alkylierung von Arylalkynyl- und Arylalkenylestern unter Verwendung von Diazomalonaten. Der Einschub zeigt die Strukturen der Nebenprodukte **4a** und **4b**. [a] Ausbeute an Nebenprodukt, das bei der Synthese von **4a** und **4b** gebildet wird. [b] Ausbeute an Nebenprodukt, das bei der Synthese von **3o** gebildet wird. [c] Ausbeute an Nebenprodukt, das bei der Synthese von **3q** gebildet wird. [d] Ausbeute an Nebenprodukt, das bei der Synthese von **3p** gebildet wird.

stelle von Alkynyl- oder Alkenylestern wurden Diarylester in den Alkylierungsreaktionen untersucht. Unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen reagierten die Diarylester **2k-o** mit den Diazoestern **1a-c** und ergaben die Doppelbindungsprodukte **6a-l** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten von 67–87% (Schema 2). Diese Reaktionen erwiesen sich mit symmetrischen Diarylestern, die sowohl elektronenziehende (*p*-F) als auch elektronschiebende (*p*-OMe) Funktionalitäten am Arylring enthielten, als erfolg-

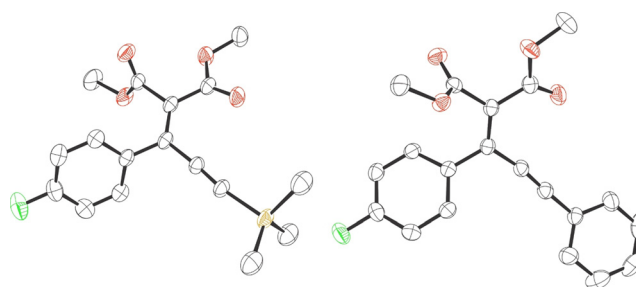
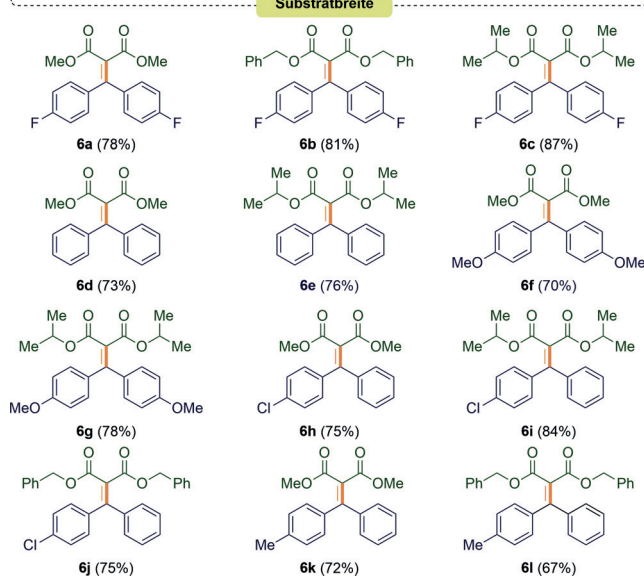
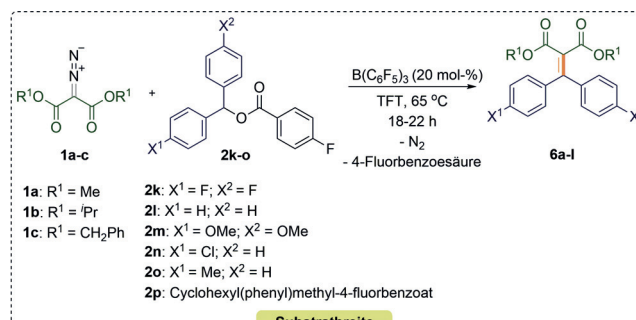


Abbildung 2. Festkörperstrukturen der Verbindungen **3a** (links) und **3n** (rechts). Thermische Ellipsoide gezeigt mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Kohlenstoff: schwarz; Sauerstoff: rot; Fluor: grün; Silizium: gelb.



Schema 2. Benzylalkenylierung von Diarylestern unter Verwendung von Diazomalonaten.

reich. Darüber hinaus waren diese Reaktionen auch mit asymmetrischen Diarylestern **2n** und **2o** möglich.

Zu den Einschränkungen gehörte die Reaktion von Estern mit einer Cyclohexylgruppe wie Cyclohexyl(phenyl)methyl-4-fluorbenzoat (**2p**). In diesem Fall war auch nach 32 h keine Reaktion zu verzeichnen. Verbindung **6e** wurde durch Dampfdiffusion unter Verwendung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ als Lösungsmittel kristallisiert und die Kristalle wurden durch Röntgenbeugung gemessen (Abbildung 3).

Basierend auf dem Präzedenzfall in der Literatur glauben wir, dass es zwei Möglichkeiten für die Substrataktivierung

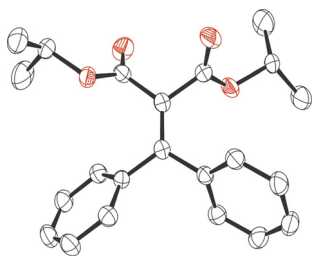


Abbildung 3. Festkörperstruktur der Verbindung **6e**. Thermische Ellipsoide gezeigt mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Kohlenstoff: schwarz; Sauerstoff: rot.

durch den Borankatalysator gibt, entweder i) die Aktivierung der Carbonylgruppe am Ester **2**, was zur Erzeugung eines Carbeniumions führt^[10] oder ii) die Aktivierung der Diazo-Verbindung **1** durch das Boran.^[13,14]

Um festzustellen, wie das Substrat aktiviert wird, und um den gesamten Reaktionsmechanismus zu untersuchen, führten wir DFT-Berechnungen unter Verwendung der Methodik SMD/M06-2X-D3/def2-TZVP//CPCM/B3LYP/6-31G(d) mit Toluol als Lösungsmittel durch. Abbildung 4 zeigt den durch die DFT-Berechnungen vorgeschlagenen Katalysezyklus für den in Abbildung 5 gezeigten Reaktionsweg. Es wurde gefunden, dass die Koordination des Borans an den Ester **2** der erste Schritt der Reaktion ist, um das Addukt **II** über einen 3.6 kcal mol⁻¹ hohen Übergangszustand zu ergeben (**TS₁**). Es wurde berechnet, dass dies ein um 13.0 kcal mol⁻¹ niedrigerer

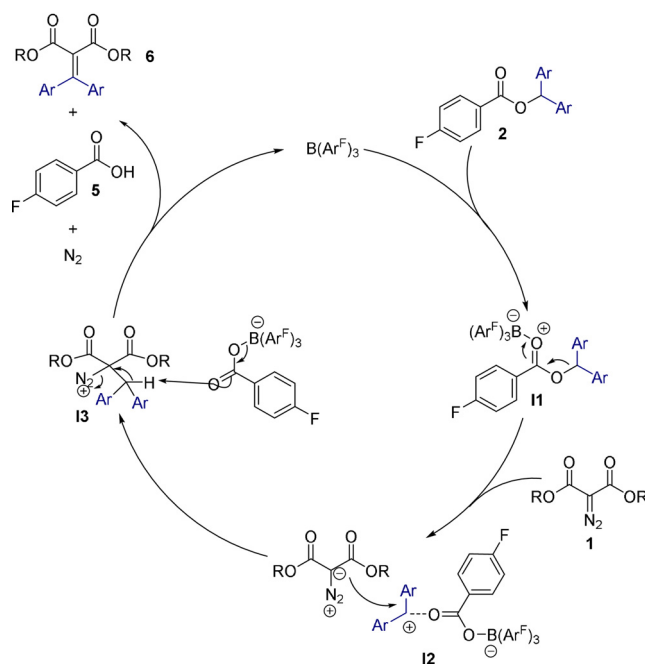


Abbildung 4. Durch DFT-Berechnungen vorgeschlagener Katalysezyklus.

Energiepfad ist als die Koordination des Borans an die Diazoverbindung, eine Umwandlung, die um etwa 13.6 kcal mol⁻¹ endergonisch berechnet wurde (Hintergrundinforma-

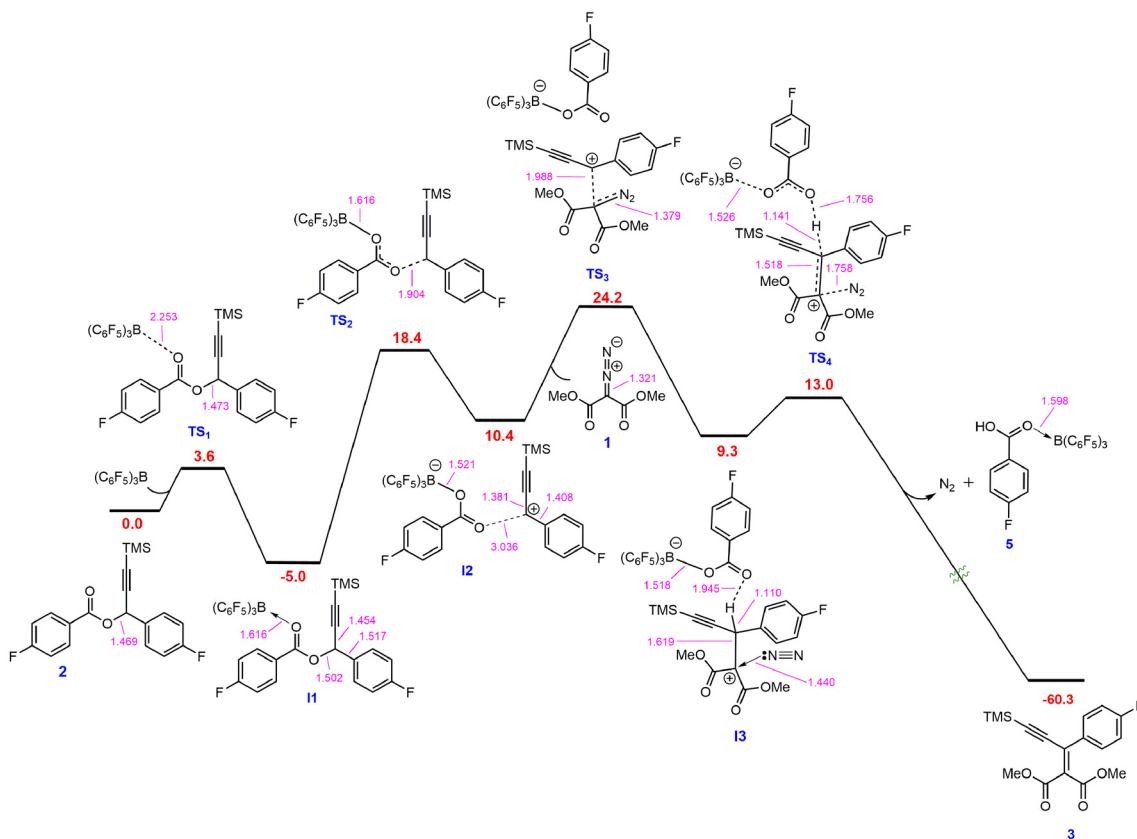


Abbildung 5. Durch DFT berechnetes Energieprofil der Reaktion. Die relativen freien Energien sind in kcal mol⁻¹ und die ausgewählten Bindungsabstände (in rosa) in Å angegeben.

tionen, Abbildung S144). Es wurde gefunden, dass **11** eine verlängerte CO-Bindungslänge von 1.502 Å aufweist, was zur Spaltung der Bindung und zur Bildung eines elektrophilen Carbeniumions in Salz **12** führt, das mit einer Aktivierungsbarriere von 13.4 kcal mol⁻¹ über **TS**₂ auftritt. Die Erzeugung des Carbeniumions bestätigt die Beobachtung, dass Ester, die eine positive Ladung wie **2p** weniger stabilisieren können, bei diesen Reaktionen nicht erfolgreich waren. **12** liegt als enges Ionenpaar vor und reagiert mit dem Diazosubstrat **1** als Nucleophil über **TS**₃ (Aktivierungsbarriere: 13.8 kcal mol⁻¹) zum Salz **13**. Die Reaktion zwischen **12** und **1** führt dazu, dass die CN-π-Bindung im Diazosubstrat gebrochen wird, was durch die verlängerte CN-Bindung in **13** belegt wird. Das resultierende Intermediat (**13**) liegt auch als enges Ionenpaar mit einem kurzen OH-Kontakt (1.945 Å) vor.

Schließlich setzt eine E2-Eliminierungsreaktion durch **TS**₄ mit einer Aktivierungsbarriere von nur 3.7 kcal mol⁻¹ Distickstoff und 4-Fluorbenzoesäure (**5**) als Boranaddukt frei, um das C=C-Doppelbindungsprodukt **3** zu erzeugen.

Zusammenfassend haben wir ein einfaches, mildes Reaktionsprotokoll für die Propargyl-, Allyl- und Benzylalkenylierung unter Bildung hochfunktionalisierter C=C-gebundener Produkte in Abwesenheit eines Metallkatalysators etabliert. Es wurde gefunden, dass B(C₆F₅)₃ der effektivste Katalysator für die Reaktion ist, wobei das Doppelbindungsprodukt in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten wird. Umfassende DFT-Studien wurden verwendet, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Dieser hebt hervor, dass die Schlüsselrolle des Katalysators darin besteht, den Arylester anstelle des Diazomalons zu aktivieren. Wichtig ist, dass durch diese einfache Reaktion komplexe estersubstituierte Enin- und Dienprodukte in einem einzigen Schritt erzeugt werden können. Insbesondere sind die erzeugten Produkte wichtige Vorläufer zur Herstellung biologisch aktiver heterocyclischer Moleküle.^[15]

Danksagung

A.D., K.S., und R.L.M. bedanken sich bei EPSRC für ein Early Career Fellowship zur Finanzierung (EP/R026912/1). A.A. und R.B. danken dem Australian Research Council (ARC) für die Projektfinanzierung (DP180100904) sowie der Australian National Computational Infrastructure und der University of Tasmania für die großzügige Zuweisung von Rechenzeit.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Alkenylierung · Diazoester · metallfreie Katalyse · Tris(pentafluorphenyl)boran

[1] Für Review-Artikel, siehe: a) D. Zhu, L. Chen, H. Fan, Q. Yao, S. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 908–950; b) Q.-Q. Cheng, Y.

- Deng, M. Lankelma, M. P. Doyle, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5425–5443; c) A. Ford, H. Miel, A. Ring, C. N. Slattery, A. R. Maguire, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9981–10080; d) H. M. L. Davies, J. R. Denton, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3061–3071; e) D. M. Hodgson, F. Y. T. M. Pierard, P. A. Stupple, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 50–61; f) T. Ye, A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091–1160.
- [2] Für Beispiele, siehe: a) X. Huang, R. D. Webster, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12636–12642; b) M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern catalytic methods for organic synthesis with diazo compounds: from cyclopropanes to ylides*, Wiley, Hoboken, **1998**.
- [3] Für Review-Artikel, siehe: a) Z. Shao, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 560–572. For selected examples see: b) H. Jangra, Q. Chen, E. Fuks, I. Zenz, P. Mayer, A. R. Ofial, H. Zipse, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16758–16772; c) J. Barluenga, C. Valdés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7486–7500; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7626–7640; d) J. A. Fulton, V. K. Aggarwal, J. de Vicente, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1479–1492; e) T. Bug, M. Hartnagel, C. Schlierf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4068–4076; f) G. A. Olah, M. Alemayehu, A. Wu, O. Farooq, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8042–8045; g) J. Wang, I. Chataigner, *Stereoselective alkene synthesis*, Springer, Heidelberg, New York, **2012**.
- [4] a) C. Zhu, G. Xu, D. Ding, L. Qiu, J. Sun, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4244–4247; b) F. Hu, J. Yang, Y. Xia, C. Ma, H. Xia, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1450–1456; c) D. Zhang, G. Xu, D. Ding, C. Zhu, J. Li, J. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11070–11074; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11250–11254; d) Q. Xiao, Y. Zhang, J. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 236–247; e) Y. Xia, P. Qu, Z. Liu, R. Ge, Q. Xiao, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2543–2546; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2603–2606; f) J. H. Hansen, B. T. Parr, P. Pelphrey, Q. Jin, J. Autschbach, H. M. L. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2544–2548; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2592–2596; g) Q. Xiao, J. Ma, Y. Yang, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4732–4735; h) S. Chen, J. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 4198–4200; i) K. L. Greenman, D. S. Carter, D. L. Van Vranken, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5219–5225; j) J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392–3394; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495–3497.
- [5] M. Hu, Z. He, B. Gao, L. Li, C. Ni, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17302–17305.
- [6] J.-L. Shi, Q. Luo, W. Yu, B. Wang, Z.-J. Shi, J. Wang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4047–4050.
- [7] a) M. Hu, C. Ni, L. Li, Y. Han, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14496–14501; Also see: b) Q. Wang, C. Ni, M. Hu, Q. Xie, Q. Liu, S. Pan, J. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8507–8511; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8585–8589.
- [8] Für Review-Artikel zu halogenierten Triarylboranen in der Katalyse, siehe: a) J. L. Carden, A. Dasgupta, R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1706–1725; b) K. Matsumoto, S. Shimada, K. Sato, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 920–928; c) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8627–8643; d) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220; e) R. L. Melen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1161–1174; f) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345–354.
- [9] Für Beispiele, siehe: a) T. Yata, Y. Kita, Y. Nishimoto, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14330–14341; b) Y. Zhu, Z. Shena, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3515–351; c) C. G. Bates, P. Saejueng, D. Venkataraman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1441–1444.
- [10] Y. Soltani, L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11995–11999; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12157–12161.
- [11] D. J. Faizi, A. Issaian, A. J. Davis, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2126–2129.

- [12] S. Fang, L. Chen, M. Yu, B. Cheng, Y. Lin, S. L. Morris-Natschke, Q. Gu, J. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4714–4726.
- [13] M. Santi, D. M. C. Ould, J. Wenz, Y. Soltani, R. L. Melen, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7861–7865; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 7943–7947.
- [14] a) H. H. San, S.-J. Wang, M. Jiang, X.-Y. Tang, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4672–4676; b) C. Tang, Q. Liang, A. R. Jupp, T. C. Johnstone, R. C. Neu, D. Song, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16588–16592; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16815–16819; c) R. C. Neu, C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 726–736; d) R. C. Neu, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 46–49; e) R. L. Melen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 880–882; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 890–892.
- [15] Information about the data that underpins the results presented in this article, including how to access them, can be found in the Cardiff University data catalogue at <http://doi.org/10.17035/d.2020.0109448471>.

Manuskript erhalten: 18. Mai 2020
Akzeptierte Fassung online: 2. Juni 2020
Endgültige Fassung online: 15. Juli 2020