

Defunktionalisierung

Reduktive Desaminierung mit Hydrosilanen katalysiert durch $B(C_6F_5)_3$

Huaquan Fang und Martin Oestreich*

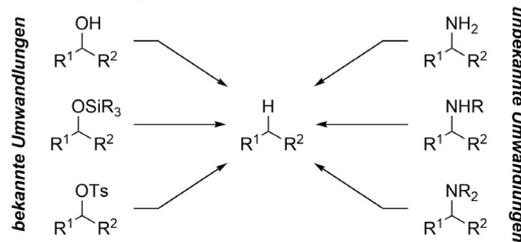
Abstract: Es ist bekannt, dass die starke Bor-Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ die dehydrierende Kupplung von bestimmten Aminen und Hydrosilanen bei erhöhten Temperaturen katalysiert. Bei noch höheren Temperaturen konkurriert der Reaktionspfad der Dehydrierung mit dem Bruch der C-N-Bindung, was in Defunktionalisierung mündet. Genau das lässt sich zu einer nützlichen Methode für die übergangsmetallfreie, reduktive Desaminierung einer breiten Palette an Aminen sowie Heterocumulenen, z. B. einem Isocyanat und einem Isothiocyanat, ausbauen.

Die selektive Defunktionalisierung von Syntheseintermediaten gehört zu den Schlüsselstrategien in der organischen Synthese.^[1] Die reduktive Desoxygenierung von Alkoholen ist ein wichtiges Beispiel dafür^[2] und lässt sich durch die Reaktion von Alkoholen oder deren Derivaten und Hydrosilanen in Gegenwart katalytischer Mengen an $B(C_6F_5)_3$ bewerkstelligen (Schema 1, oben links).^[3] Der ionische Mechanismus beinhaltet die thermodynamisch günstige Bildung von Si-O-Bindungen und $[HB(C_6F_5)_3]^-$,^[4] und diese Reaktionen sind letzten Endes Borhydridreduktionen. Anhand der Verwendung verschiedener Bor-Lewis-Säure/Hydrosilan-Kombinationen brachte Gagné die eindrucksvolle Chemo- und Regioselektivität dieser Methodologie in der Anwendung auf komplizierte Moleküle zur Geltung.^[5] Morandi^[6] und unsere Arbeitsgruppe^[7] trugen ebenfalls zu diesem Gebiet bei. Wir stellten uns die Frage, ob reduktive Desaminierungen von 1°, 2° und 3° Aminen auf dieselbe Art und Weise möglich wären (Schema 1, oben rechts). Vor dem Hintergrund eines 45 Jahre alten Berichts über die reduktive Spaltung von Disulfonimiden mit $NaBH_4$ ^[8] erhofften wir uns, dass die lokale Erzeugung von Disilazanen durch dehydrierende Si-N-Kupplung^[9] gefolgt von einer weiteren Reaktion mit einem $B(C_6F_5)_3$ /Hydrosilan-Paar auch auf die Verdrängung der Aminogruppe hinausläuft (Schema 1, unten). Vorhandene Reaktionsvorschriften zur reduktiven Desaminierung stützen sich entweder auf eine vorgeschaltete Umwandlung der Aminogruppe in eine bessere Abgangsgruppe mit anschließender Substitu-

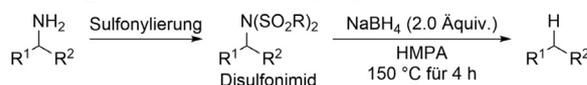
tion durch Hydrid^[8,10] oder auf eine übergangsmetallkatalysierte Hydrogenolyse.^[11] Wir stellen hier eine Alternative zu diesen Methoden vor und erweitern damit zugleich das Anwendungsportfolio der Chemie von $B(C_6F_5)_3$.^[12]

Wir begannen unsere Untersuchung mit der Optimierung der reduktiven Desaminierung von 1-(Naphthalen-2-yl)ethan-1-amin (**1aa**→**2a**; Tabelle 1). Die Reaktion von **1aa** mit 4.0 Äquiv. an $PhSiH_3$ in Gegenwart von 20 Mol-% an $B(C_6F_5)_3$ in Benzol bei 120 °C lieferte β -Ethyl-naphthalin (**2a**) in 48 % Ausbeute nach 24 h (Nr. 1). Aus einem Screening mehrerer Lösungsmittel ging 1,2- $C_6H_4F_2$ als Optimum hervor (Nr. 2–8). Die hohe Reaktionstemperatur von 120 °C war erforderlich, denn bei 80 °C gab es kaum Umsatz (Nr. 9). Niedrigere Katalysatorbeladungen wirkten sich nicht negativ aus, und 5.0 Mol-% an $B(C_6F_5)_3$ waren genug, um eine quantitative Ausbeute zu erreichen (Nr. 10–12). Dafür war eine Reaktionszeit von 24 h vonnöten; eine Analyse der Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionszeit findet sich in den Hintergrundinformationen. Weniger $PhSiH_3$ führte zu einer niedrigeren Ausbeute (Nr. 13). Der Einsatz von $MePhSiH_2$ oder Me_2PhSiH an Stelle von $PhSiH_3$ als Reduktionsmittel ergab ebenso ausgezeichnete Ausbeuten (Nr. 14 und 15). Andere tertiäre Hydrosilane waren jedoch zu unreaktiv unter diesen Reaktionsbedingungen (Details in den Hintergrundinformationen). Im Fall von Me_2PhSiH wurde das Nebenprodukt Bis(dimethyl(phenyl)silyl)amin in 65 % Ausbeute nachgewiesen, was das Vorhandensein des oben erwähnten Disilazans nahelegt.

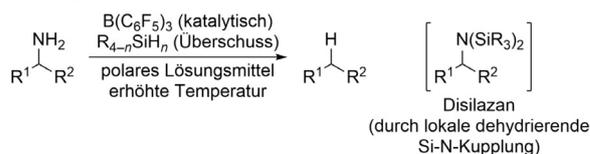
Bor-Lewis-Säure/Hydrosilan-Kombinationen zur Defunktionalisierung



zweistufige Methode von Hutchins (1975)



einstufige Methode (diese Arbeit)

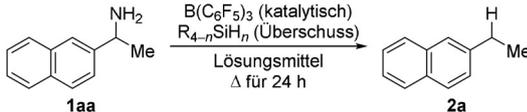


Schema 1. $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte, reduktive Defunktionalisierung mit Hydrosilanen. R^1 , R^2 und R = Alkyl oder Aryl; n = 1–3. HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

[*] Dr. H. Fang, 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.202004651> zu finden.

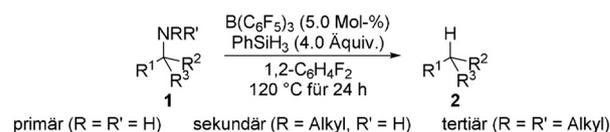
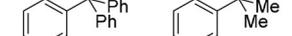
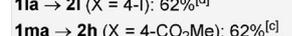
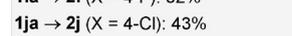
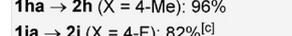
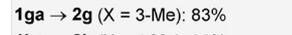
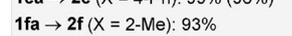
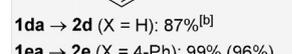
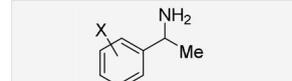
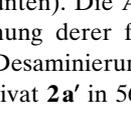
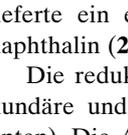
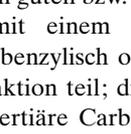
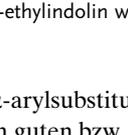
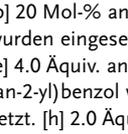
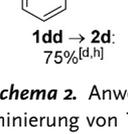
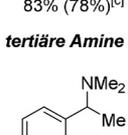
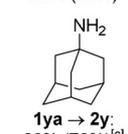
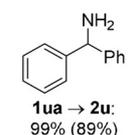
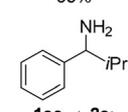
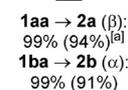
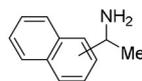
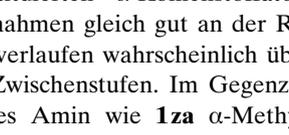
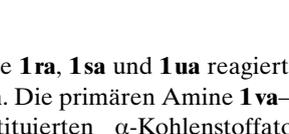
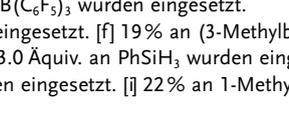
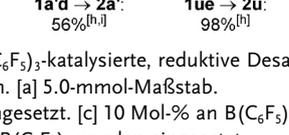
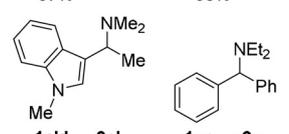
© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

Tabelle 1: Auszug aus der Optimierung der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten, reduktiven Desaminierung.^[a]


Nr.	$B(C_6F_5)_3$ [Mol-%]	Hydrosilan [Äquiv.]	Lösungsmittel	T [°C]	Ausbeute [%] ^[b]
1	20	PhSiH ₃ (4.0)	Benzol	120	48
2	20	PhSiH ₃ (4.0)	Toluol	120	47
3	20	PhSiH ₃ (4.0)	1,4-Xylol	120	52
4	20	PhSiH ₃ (4.0)	C ₆ H ₅ CF ₃	120	57
5	20	PhSiH ₃ (4.0)	C ₆ H ₅ F	120	58
6	20	PhSiH ₃ (4.0)	C ₆ H ₅ Cl	120	59
7	20	PhSiH ₃ (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂	120	91
8	20	PhSiH ₃ (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	120	98
9	20	PhSiH ₃ (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	80	1
10	10	PhSiH ₃ (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	120	98
11	5.0	PhSiH ₃ (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	120	99 (92)
12	2.5	PhSiH ₃ (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	120	89
13	5.0	PhSiH ₃ (2.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	120	58
14	20	MePhSiH ₂ (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	120	99
15	20	Me ₂ PhSiH (4.0)	1,2-C ₆ H ₄ F ₂	120	96

[a] Alle Reaktionen wurden im 0.10- bis 0.20-mmol-Maßstab in einem geschlossenen Reaktionsrohr durchgeführt. [b] Die Ausbeuten wurden NMR-spektroskopisch mit Mesitylen als internem Standard bestimmt; isolierte Ausbeute in Klammern.

Die optimierten Bedingungen wurden dann vorwiegend auf Benzylaminderivate angewendet (Schema 2). Abgesehen von der Modellverbindung **1aa** mit einer β -Naphthylgruppe, gelang die Reaktion auch mit einem α -Naphthyl- und einem Benzofuran-5-ylsubstituenten am Reaktionszentrum wie in **1ba** und **1ca**. Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurde an 1-Phenylethan-1-aminderivaten **1da–oa** mit unterschiedlichen elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten an der Arylgruppe verdeutlicht (grauer Kasten). Die Ausbeuten waren weitgehend moderat bis gut, und alle Halogensubstituenten waren mit den Reaktionsbedingungen vereinbar (**1ia–la**). Substrat **1ma** mit einem Methylester erbrachte unter erschöpfender Defunktionalisierung **2h** und nicht **2m**; die Carboxygruppe wurde also vollständig zum Methylsubstituenten reduziert. Gleichermäßen führte die Desaminierung von **1na**, welches einen Methylether enthält, zu Demethylierung.^[3b] Wenn aber Me₂PhSiH an Stelle von PhSiH₃ zum Einsatz kam, blieb die Methoxygruppe intakt; **2n** wurde in 94% Ausbeute zusammen mit 4-Methoxystyrol in 6% Ausbeute (β -Eliminierung) gebildet. Das trifluormethylsubstituierte Substrat **1oa** war wiederum zu unreaktiv, und **2o** sowie **2h** wurden in Ausbeuten von 3% bzw. 5% erhalten. Die gegenläufigen Reaktivitäten von **1na** (X = 4-OMe) und **1oa** (X = 4-CF₃) deuten bereits an, dass diese reduktive Desaminierung über benzyliche Carbokationen als Zwischenstufen verläuft. Das wurde durch eine weitere Beobachtung bekräftigt. Das Benzylamin **1ta** mit einer α -*tert*-Butylgruppe ergab den erwarteten Kohlenwasserstoff **2t** in 48% Ausbeute; allerdings bildete sich auch ein umgelagertes Produkt in 19% Ausbeute, das auf eine [1,2]-Wanderung einer der Methylgruppen des *tert*-Butylrestes zum vermuteten benzylichen Carbokation zurückgeht. Weitere α -alkyl- und

**primäre Amine****sekundäre Amine****Schema 2.** Anwendungsbreite I: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte, reduktive Desaminierung von 1°, 2° und 3° Aminen. [a] 5.0-mmol-Maßstab.

[b] 20 Mol-% an $B(C_6F_5)_3$ wurden eingesetzt. [c] 10 Mol-% an $B(C_6F_5)_3$ wurden eingesetzt. [d] 30 Mol-% an $B(C_6F_5)_3$ wurden eingesetzt.

[e] 4.0 Äquiv. an Me₂PhSiH wurden eingesetzt. [f] 19% an (3-Methylbutan-2-yl)benzol wurden gebildet. [g] 3.0 Äquiv. an PhSiH₃ wurden eingesetzt. [h] 2.0 Äquiv. an PhSiH₃ wurden eingesetzt. [i] 22% an 1-Methyl-3-ethylindolin wurden gebildet.

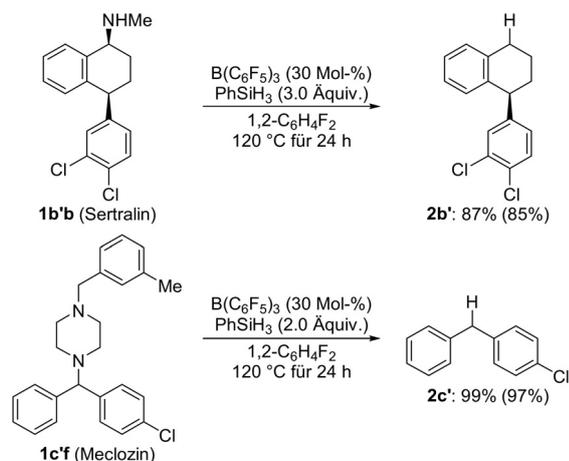
α -arylsubstituierte Benzylamine **1ra**, **1sa** und **1ua** reagierten in guten bzw. hohen Ausbeuten. Die primären Amine **1va–ya** mit einem vollständig substituierten α -Kohlenstoffatom (benzylich oder aliphatisch) nahmen gleich gut an der Reaktion teil; die Umsetzungen verlaufen wahrscheinlich über tertiäre Carbeniumionen als Zwischenstufen. Im Gegenzug lieferte ein einfaches primäres Amin wie **1za** α -Methylnaphthalin (**2z**) in mäßiger Ausbeute.

Die reduktive Desaminierung wurde erfolgreich auf sekundäre und tertiäre Benzylamine ausgedehnt (Schema 2, unten). Die Ausbeuten waren gemeinhin in der Größenordnung derer für die entsprechenden primären Amine. Die Desaminierung von **1a'd** erbrachte das gewünschte Indolderivat **2a'** in 56% Ausbeute, allerdings wurde auch das dazu

gehörige Indolin in 22% Ausbeute gebildet. Zwei Arzneimittelmoleküle wurden der reduktiven Desaminierung unterworfen (Schema 3): Das Antidepressivum Sertralin (**1b'**) wurde zum Tetralin **2b'** in 87% Ausbeute abgebaut und das Antihistamin Meclozin (**1c'**) lieferte 1-Benzyl-4-chlorbenzol (**2c'**) in 99% Ausbeute.

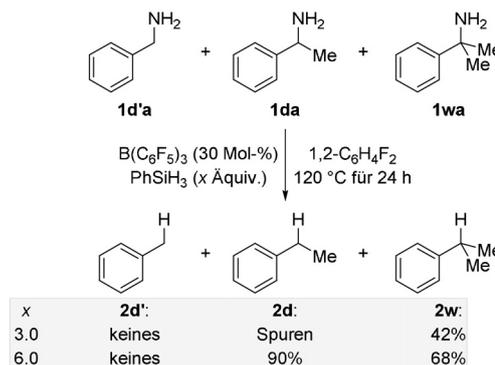
Zur Beurteilung der relativen Reaktivität der unterschiedlichen Typen der Amine führten wir mehrere Konkurrenzexperimente in Gegenwart von 30 Mol-% an $B(C_6F_5)_3$ durch (Schema 4). Wir brachten 1.0 Äquiv. einer äquimolaren Mischung von Benzylaminen mit verschiedenen Substitutionsgraden am α -Kohlenstoffatom mit 3.0 und 6.0 Äquiv. an $PhSiH_3$ zur Reaktion (oben). Mit 3.0 Äquiv. bildete sich ausschließlich Cumol (**2w**) in 42% Ausbeute; wenn die Menge an Trihydrosilan auf 6.0 Äquiv. erhöht wurde, wurde **2w** neben Ethylbenzol (**2d**) in Ausbeuten von 68% bzw. 90% gebildet. Die Bildung von Toluol (**2d'**) wurde nicht nachgewiesen. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein primäres Amin mit einer tertiären Alkylgruppe reaktiver ist als jene mit sekundären und primären Alkylgruppen. Dieser Trend steht im Einklang mit der Stabilität ihrer entsprechenden benzyli-schen Carbokationen.^[13] Die Reaktionen wurden routinemäßig bei 120°C durchgeführt (vgl. Tabelle 1), wo der Umsatz lediglich geringfügig von der Anzahl an Substituenten an den Stickstoffatomen in den Benzylaminderivaten **1d** abhing (unten). Hingegen war die reduktive Desaminierung recht chemoselektiv zugunsten des sekundären Amins **1db**, wenn die gleiche Reihe an Reaktionen bei 80°C durchgeführt wurde. Folglich ist **1db** reaktiver als das tertiäre Amin **1dd** und die Stammverbindung **1da** in der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten, reduktiven Desaminierung.

Um weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erlangen, wurden mehrere stöchiometrische Experimente durchgeführt (Schema 5).^[14] Im Zuge der Reaktionsoptimierung hatten wir bereits herausgefunden, dass 24 h für einen vollständigen Umsatz des primären Amins **1aa** benötigt werden. Das Mischen dieses Amins und $B(C_6F_5)_3$ in einem äquimolaren Verhältnis führte innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur zur quantitativen Bildung des Lewis-Addukts **3aa** (oben links). Die anschließende Reaktion von **3aa**

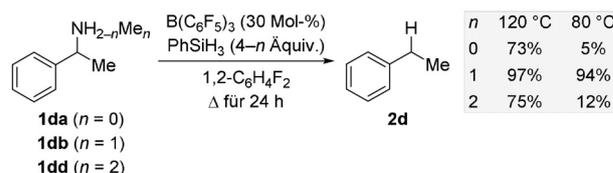


Schema 3. Anwendungsbreite II: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte, reduktive Desaminierung zum Abbau von Arzneimittelmolekülen.

α -Substitution: Konkurrenzexperimente

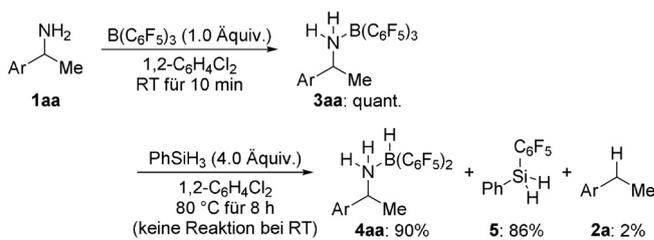


1° gegenüber 2° gegenüber 3°: Abschätzung der Reaktivität

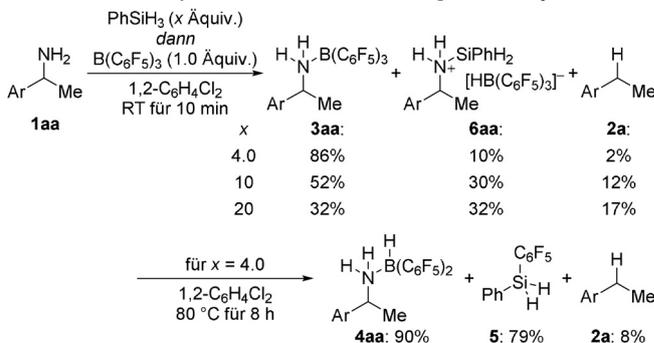


Schema 4. Reaktivitätsstudie.

stöchiometrische Experimente mit stufenweiser Zugabe: $B(C_6F_5)_3$ zuerst



stöchiometrische Experimente mit stufenweiser Zugabe: $PhSiH_3$ zuerst

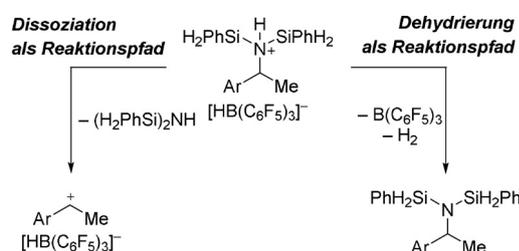


Schema 5. Stöchiometrische Experimente mit stufenweiser Zugabe der Reaktanden (Ar = β -Naphthyl).

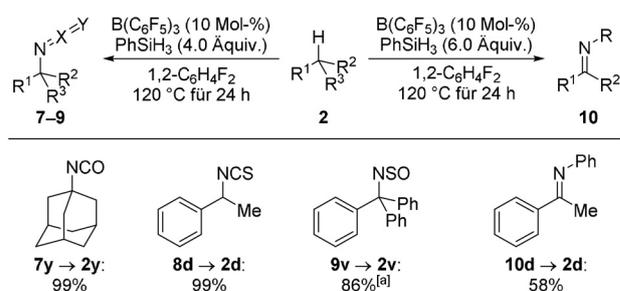
mit $PhSiH_3$ (4.0 Äquiv.) bei 80°C generierte nach 8 h ein neues Lewis-Paar **4aa** in 90% Ausbeute; es fand keine weitere Reaktion von **3aa** und $PhSiH_3$ bei Raumtemperatur statt (oben rechts). **4aa** setzt sich formal aus dem Amin **1aa** und Piers-Boran $HB(C_6F_5)_2$ zusammen und lässt sich auch durch die Reaktion von **1aa** und 1.0 Äquiv. an $HB(C_6F_5)_2$ innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute darstellen (nicht gezeigt). $B(C_6F_5)_3$ und $PhSiH_3$ waren offensichtlich den bekannten Substituentenaustausch eingegangen,^[15] und die Bildung von $C_6F_5(Ph)SiH_2$ (**5**) wurde

spektroskopisch bestätigt; die 86% Ausbeute an **5** wurde mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie abgeschätzt (Details in den Hintergrundinformationen). Das desaminierte Produkt **2a** wurde nur in 2% Ausbeute gebildet, und wir zeigten, dass 20 Mol-% an Piers-Boran die Desaminierung von **1aa** bei 120°C mit 4.0 Äquiv. PhSiH_3 als das Reduktionsmittel nicht vorantreiben können (nicht gezeigt). Die Zersetzung des vorherrschenden Lewis-Paars **1aa**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch den Überschuss an Trihydrosilan zu katalytisch inaktivem **1aa**- $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ verursacht also die Desaktivierung des Katalysators und erklärt damit zum Teil die langen Reaktionszeiten bei recht hohen Katalysatorbeladungen von 5.0 Mol-% oder mehr. Ein Vormischen von **1aa** und 4.0 Äquiv. an PhSiH_3 und die anschließende Zugabe von 1.0 Äquiv. an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ergaben wieder das Lewis-Paar **3aa** in 86% Ausbeute zusammen mit seinem FLP-artigen Addukt mit PhSiH_3 in circa 10% Ausbeute (unten). Solche Silylammoniumborhydride wie **6aa** sind kinetisch stabil und setzen nicht schnell Diwasserstoff frei,^[9a,16] was zur hohen Reaktionstemperatur passt. Ein Erwärmen dieser Reaktionsmischung auf 80°C für 8 h führt zum gleichen Ergebnis wie die umgekehrte Reihenfolge der Zugabe. Wir glauben in der Tat, dass die dehydrierende Si-N-Kupplung der Bissilylammoniumborhydridzwischenstufe in Konkurrenz mit deren Dissoziation in das entsprechende benzyliche Carbokation und Disilazan steht (Schema 6).^[17] Das Carbokation wird dann vom Borhydrid unter Bildung des defunktionalisierten Produktes abgefangen.^[18] Die Hydridquelle lässt sich jedoch nicht mit Sicherheit benennen, weil das Trihydrosilan auch in der Lage ist, eines seiner hydridischen Wasserstoffatome zu übertragen, wie anhand eines Kontroll-experiments überprüft. Die reduktive Desaminierung kann mit dem Tritylkation eingeleitet werden; 20 Mol-% an $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ überführten beispielsweise das Amin **1aa** in den Kohlenwasserstoff **2a** in 42% Ausbeute unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen (4.0 Äquiv. an PhSiH_3 in 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ bei 120°C für 24 h; nicht gezeigt).

Zusammenfassend gelang es uns, eine $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte, effiziente reduktive Desaminierung von 1° , 2° und 3° überwiegend benzylichen Aminen mit Hydrosilanen als stöchiometrischen Reduktionsmitteln zu entwickeln. Die Methode umfasst weitere C-N-Bindungen, und es wurde gezeigt, dass ein Isocyanat, ein Isothiocyanat und ein Thionylimid wie **7–9** die Defunktionalisierung mit derselben Standardreaktionsvorschrift eingehen (Schema 7, links). Ein Imin



Schema 6. Vorschlag zum Reaktionsmechanismus für Disilazan als Abgangsgruppe (Monosilazan der Übersichtlichkeit halber weggelassen und Trisilazan aus sterischen Gründen nicht betrachtet): konkurrierende Reaktionspfade der Dehydrierung (rechts) und Dissoziation (links).



Schema 7. Anwendungsweite III: $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte, reduktive C-N-Bindungsspaltung in Heterocumulenen und in einem Imin. [a] 20 Mol-% an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden eingesetzt.

wie **10** reagiert ebenfalls (Schema 7, rechts). Die Anwendung dieser Methodik in der organischen Synthese wird derzeit von uns untersucht.

Danksagung

H.F. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium (2018–2020) und M.O. der Einstein Stiftung Berlin für eine Stiftungsprofessur.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Amine · Bor · Defunktionalisierung · Reduktion · Silane

- [1] a) S. W. McCombie in *Comprehensive Organic Synthesis*, Bd. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 811–833; b) A. Modak, D. Maiti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 21–35.
- [2] Aufsätze: a) P. J. Deuss, K. Barta, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 510–532; b) J. M. Herrmann, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7017–7027; c) W. Hartwig, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2609–2645.
- [3] a) V. Gevorgyan, J.-X. Liu, M. Rubin, S. Benson, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919–8922; b) V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179–6186; c) R. D. Nimmagadda, C. McRae, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5755–5758; d) W. Yang, L. Gao, J. Lu, Z. Song, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4834–4837.
- [4] a) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; c) K. Sakata, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12505–12512; d) A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988; e) T. Fallon, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12488–12491; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12666–12670.
- [5] a) L. L. Adduci, T. A. Bender, J. A. Dabrowski, M. R. Gagné, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 576–581; b) T. A. Bender, J. A. Dabrowski, M. R. Gagné, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8399–8403; c) T. A. Bender, P. R. Payne, M. R. Gagné, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 85–90; d) Y. Seo, M. R. Gagné, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 81–85.
- [6] a) N. Drosos, B. Morandi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8814–8818; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8938–8942; b) N. Drosos, G.-J.

- Cheng, E. Ozkal, B. Cacherat, W. Thiel, B. Morandi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13377–13381; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13562–13566; c) G.-J. Cheng, N. Drosos, B. Morandi, W. Thiel, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1697–1702.
- [7] a) I. Chatterjee, D. Porwal, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3389–3391; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3438–3441; siehe auch: b) S. C. Richter, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8508–8512.
- [8] R. O. Hutchins, F. Cistone, B. Goldsmith, P. Heuman, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2018–2020.
- [9] a) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546; siehe auch: b) L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320 (Anilinderivate und Stickstoffheterocyclen).
- [10] Für ausgewählte Beispiele, bei denen die Aminogruppe vor der Substitution mit Hydrid in eine bessere Abgangsgruppe überführt wird siehe: a) A. Nickon, A. Sinz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 753–754; b) C. L. Bumgardner, K. J. Martin, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 97–99; c) A. Nickon, A. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1152–1158; d) G. Doldouras, J. Kollonitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 341–342; e) A. R. Katritzky, K. Horvath, B. Plau, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2554–2560; f) C. L. Bumgardner, V. R. Desai, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *36*, 307–312; eine kurze Zusammenfassung: g) T. Wirth, C. Rüchardt, *Chimia* **1988**, *42*, 230–231.
- [11] Für ausgewählte Beispiele an Übergangsmetallkatalysierten Hydrogenolysen siehe: a) W. F. Maier, P. Grubmüller, I. Thies, P. M. Stein, M. A. McKervey, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 939–940; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1004–1005; b) M. J. Guttieri, W. F. Maier, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2875–2880; c) S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, J. P. Genêt, J.-M. Bernard, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1267–1270; d) M. Kanai, M. Yasumoto, Y. Kuriyama, K. Inomiya, Y. Katsuhara, K. Higashiyama, A. Ishii, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1007–1010; e) T. C. Nugent, D. E. Negru, M. El-Shazly, D. Hu, A. Sadiq, A. Bibi, M. N. Umar, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2085–2092; f) A. J. Yap, B. Chan, A. K. L. Yuen, A. J. Ward, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1496–1502.
- [12] a) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220; siehe auch: b) D. Weber, M. R. Gagné in *Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions* (Hrsg.: T. Hiyama, M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2019**, S. 33–85.
- [13] Diese Reaktivitätsabfolge ist überhaupt umgekehrt zu der der Desoxygenierung, bei der tertiäre Alkohole nicht reagieren^[3b] oder nicht vollständig zum Kohlenwasserstoff umgesetzt werden.^[3c,d] Allerdings ging Tritelalkohol die Desoxygenierung glatt ein,^[3b] aller Wahrscheinlichkeit nach einem S_N1-Mechanismus folgend. Die Bildung von stabilisierten Carbeniumionen als Zwischenstufen ist bei der Desaminierung entscheidend, weil Disilazane schlechtere Abgangsgruppen als Disiloxane sind. Daher können niedriger substituierte Oxoniumionen auch S_N2-Reaktionen mit dem Borhydrid eingehen, während das für die verwandten Ammoniumionen noch nicht einmal bei 120 °C gilt.
- [14] 1,2-C₆D₄Cl₂ wurde an Stelle von 1,2-C₆D₄F₂ verwendet, da wir keinen Zugang zu diesem deuterierten Lösungsmittel hatten.
- [15] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503.
- [16] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092.
- [17] Si-N-Kupplung wird bei Substraten, bei denen die Bildung eines Carbeniumions weniger wahrscheinlich ist, beobachtet.^[13] So fanden wir beispielsweise das entsprechende Bissilylamin als Hauptprodukt in der Reaktion von 1-Cyclohexylethan-1-amin und PhSiH₃ (vgl. Lit. [9a]).
- [18] I. Chatterjee, Z.-W. Qu, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12158–12162; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12326–12330.

Manuskript erhalten: 30. März 2020

Veränderte Fassung erhalten: 19. April 2020

Akzeptierte Fassung online: 20. April 2020

Endgültige Fassung online: 8. Mai 2020