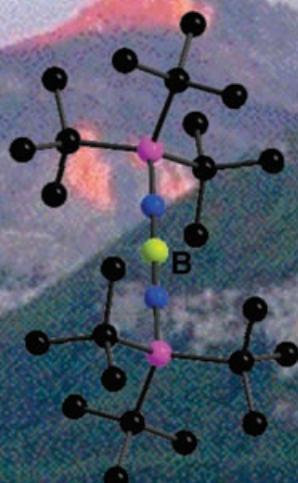
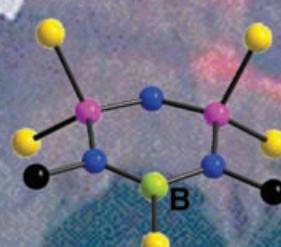
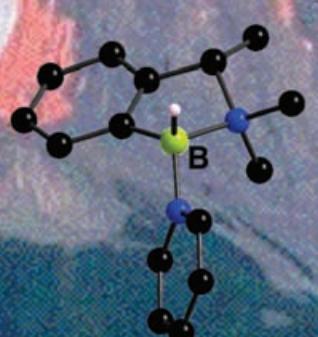
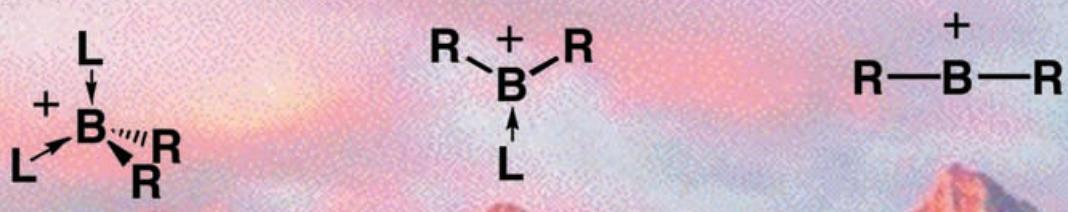


Borinium-, Borenium- und Boroniumionen: Synthese, Reaktivität, Anwendung**

Warren E. Piers,* Sara C. Bourke und Korey D. Conroy

Stichwörter:

Bor · Gasphasenstudien · Homogene
Katalyse · Kationen · Lewis-Säuren



Kationische Borverbindungen sind instabile und hoch elektrophile Spezies, die eine Schlüsselrolle in der Chemie des Bors einnehmen. Obwohl man sich schon sehr früh für die Chemie dieser Verbindungen interessierte, blieben die meisten bis in die jüngste Zeit hinein chemische Kuriositäten. Allerdings summierten sich auch allmählich die Hinweise auf ihr Potenzial als starke Elektrophile, und die Entwicklungen im Bereich der schwach koordinierenden Anionen ließen es lohnend erscheinen, dieses Teilgebiet der Borchemie genauer zu erforschen. Seit der letzten umfassenden Übersicht über kationische Borverbindungen sind fast 20 Jahre vergangen; die seit damals erzielten Fortschritte werden in diesem Aufsatz zusammengefasst.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	5143
2. Synthesen und Strukturen von Borkationen	5144
3. Reaktivitäten von Borkationen	5156
4. Zusammenfassung und Ausblick	5161

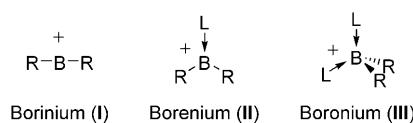
1. Einführung

Die Chemie der Borgruppenelemente ist durch deren außergewöhnliche Lewis-Acidität geprägt. Ursache ist ein charakteristisches Elektronendefizit, das die Bindungsmöglichkeiten dieser Elemente diktiert, wie auch ihre Neigung, durch chemische Reaktion ihre Koordinationssphäre und/oder Valenzschale aufzufüllen. Als Beispiel dienen die neutralen, dreifach koordinierten Verbindungen der Borgruppenelemente, die unter Bildung vierfach koordinierter Anionen leicht Hydrid- und Halogenidionen sowie Alkyl- und Arylgruppen aus Substraten abstrahieren und in der Olefinpolymerisation als Co-Katalysatoren eingesetzt werden.^[1] Zeigen schon die neutralen Verbindungen der Borgruppenelemente einen bemerkenswerten elektrophilen Charakter, so sind die entsprechenden kationischen Spezies noch weit reaktiver, da sie ein noch größeres Elektronendefizit aufweisen und zuweilen auch noch koordinativ ungesättigt sind. Die Kationenchemie der schwereren Borgruppenelemente (Al, Ga, In und Tl) wurde erst kürzlich umfassend beschrieben,^[2] hingegen datiert die letzte systematische Behandlung niedrig koordinierter kationischer Borverbindungen aus dem Jahr 1985,^[3] vierfach koordinierte Analoga wurden gar 1975 letztmals zusammengefasst^[4,5] – und das obwohl Lewis-Säuren von Hauptgruppenelementen als Katalysatoren sehr gefragt sind und man stets auf der Suche nach immer stärkeren Lewis-Säuren ist.^[6]

Kationische Borverbindungen können anhand der Koordinationszahl des Bors in drei Kategorien gefasst werden: Boriniumkationen (**I**) sind zweifach koordiniert und tragen

dien zur Untersuchung dieser Spezies durchgesetzt. Boreniumkationen (**II**) sind dreifach koordinierte Spezies, die zwei σ-gebundene Substituenten enthalten und in der dritten Koordinationsstelle eine dative Wechselwirkung mit einem weiteren Liganden eingehen, der das Elektronendefizit am Bor verringert. Wenngleich die Valenzschale des Bors nicht voll besetzt ist, verleiht der Donorligand genügend Stabilität, um Boreniumkationen in Lösung meist gut untersuchen zu können. Die dritte, am weitesten verbreitete Klasse sind die Boroniumkationen (**III**), in denen das Bor vierfach tetraedrisch koordiniert vorliegt, wobei zwei σ-gebundene Substituenten durch zwei dativ gebundene neutrale Liganden ergänzt werden. Die hohe Stabilität der Boroniumkationen – aufgrund der gefüllten Koordinationssphäre und der von den Liganden eingespeisten Elektronendichte – spiegelt sich in einer Vielzahl an Publikationen wider, die sich mit der Erzeugung dieser Spezies oder ihrem Auftreten als Zwischenstufen bei zahlreichen chemischen Reaktionen befassten.

Die Donorliganden in **II** und **III** gleichen die positive Ladung am Boratom teilweise aus, weshalb sich in der Literatur auch häufig Formelbilder mit Formalladungen am Liganden finden (oder an dem direkt am Bor gebundenen Atom, z.B. N oder O). Angesichts der Tatsache, dass 1) Bor elektropositiver ist als die meisten direkt am Bor gebundenen Ligandenatome, 2) quantenchemische Rechnungen signifikante positive Ladungen am Boratom vorhersagen und 3) diese Verbindungen sich in Reaktionen wie Borkationen verhalten, bevorzugen wir eine Formelschreibweise mit der positiven Ladung am Bor und betrachten die Bor-Ligand-Bindungen als dativ. Fraglos tragen auch Resonanzstrukturen



üblicherweise zwei Substituenten, die das Elektronendefizit des Bors durch π-Rückbindung durch freie Elektronenpaare ausgleichen. Boriniumkationen sind hochreakтив, und ihre Charakterisierung in kondensierter Phase wird durch beträchtliche Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel oder dem Gegenion behindert. Folglich haben sich Gasphasenstu-

[*] Prof. W. E. Piers, Dr. S. C. Bourke, K. D. Conroy
Department of Chemistry
University of Calgary
2500 University Drive NW, Calgary, AB, T2N 1N4 (Kanada)
E-mail: wpiers@ucalgary.ca

[**] Der Vortitel zeigt die berühmte Gipfelgruppe der Drei Schwestern, die in den kanadischen Rocky Mountains nahe Canmore gelegen ist. Mit abgebildet sind die drei Geschwister der Borkationenchemie (Boronium-, Borenium- und Boriniumionen), die zunehmende Anforderungen an die Synthesechemie stellen – etwa so, wie die Gipfel der Drei Schwestern das Können des Bergsteigers herausfordern.

mit geladenen Liganden und „kovalenteren“ Bindungen zur Bindungssituation bei, dennoch wollen wir uns auf eine Beschreibung als „kationisches Bor“ festlegen, um vor allem auch die Reaktivität dieser Verbindungen als borhaltige Lewis-Säuren herauszustellen.^[*]

Wegen ihrer hohen Reaktivität, besonders in kondensierter Phase, gelten Borkationen als schwierig zu charakterisieren. In den meisten Fällen war man durch NMR- und IR-Spektroskopie erfolgreich, aber auch einige massenspektrometrische und wenige röntgenstrukturanalytische Untersuchungen sind beschrieben. Die chemischen Verschiebungen in den ¹¹B-NMR-Spektren sind charakteristisch und gegenüber den neutralen dreifach koordinierten Analoga und Vorstufen gewöhnlich deutlich tieffeldverschoben. Chemische Verschiebungen im Bereich von $\delta = 30$ bis 38 ppm sind typisch für Bis(dialkylamido)boriniumkationen (ohne nennenswerten Einfluss des Gegenions), während für die analogen Boreniumsalze mit einem zusätzlichen Aminliganden etwas kleinere Werte ($\delta = 25$ –30 ppm) gefunden werden. Die Boroniumverbindungen zeigen einen breiteren Resonanzbereich, und typische Signale liegen zwischen $\delta = 0$ und 15 ppm. Allgemein gilt, dass eine höhere positive Ladungsdichte am Borzentrum und eine geringere elektronische Stabilisierung zu einer stärkeren Tieffeldverschiebung führen. Zum Beispiel liegen die Resonanzen von alkylsubstituierten Boriniumsalzen **I** bei etwa $\delta = 60$ ppm,^[7] während alkoxy-substituierte Analoga bei ca. 23 ppm detektiert wurden.^[8] In Einzelfällen, in denen ein Cyclopentadienylring η^5 an das Borzentrum koordiniert, tritt wegen der besonderen elektronischen Eigenschaften solcher Liganden eine anomale Hochfeldverschiebung von ca. $\delta = -40$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum auf (siehe Abschnitt 2.2.4). Ein typisches Merkmal in den ¹¹B-NMR-Spektren von Boriniumionen ist zudem eine markante Linienvbreiterung, die mit einem steileren Feldgradienten und einer entsprechend schnelleren Relaxation zusammenhängt.^[3]

Die meisten Borkomplexe sind mit stickstoffhaltigen Liganden beschrieben, weswegen sich in der Literatur häufig Angaben zu den IR-spektroskopisch beobachteten B-N-Streckschwingungen finden. Diese fehlen allerdings in manchen Fällen aufgrund der Molekülsymmetrie. Ein viel-

[*] Der Einfachheit halber wollen wir kationische Borspezies deshalb in diesem Aufsatz auch kurz „Borkationen“ nennen.



Warren Piers erwarb den B.Sc. (1984) und den Ph.D. (1988) an der University of British Columbia. Nach einem Forschungsaufenthalt als NSERC- und Killam-Postdoc am California Institute of Technology bei Prof. John Bercaw wurde er 1990 Assistant Professor an der Universität Guelph und folgte 1995 einem Ruf als Associate Professor an das Chemie-Institut der Universität Calgary. Seit Juli 2000 hat er die von Nova Chemicals gestiftete S. Robert Blair-Professur für Polymerisationskatalyse und Polymersynthese inne. Seine Forschungen umfassen die Chemie von Perfluorarylboranen und die Entwicklung von metallorganischen Materialien auf Borbasis.

leicht aussagekräftigeres Verfahren besteht darin, die hypsochrome Verschiebung im UV/Vis-Spektrum zu verfolgen, wenn man vom Stammboran zum entsprechenden Borkation übergeht.

Eine leistungsfähige Charakterisierungsmethode ist die Massenspektrometrie, die aber nur bei Gasphasenstudien routinemäßig eingesetzt wird. Kristallstrukturanalysen geben zwar detaillierte Auskunft über die Molekülkonformationen in kondensierter Phase, hängen jedoch entscheidend davon ab, ob die Kristalle intakt bleiben und die betreffende Spezies in kondensierter Phase stabil ist. In der Tat waren bis zum Übersichtsartikel von Nöth aus dem Jahre 1985 nur fünf kristallographisch charakterisierte Borinium- und Borenium-verbindungen bekannt.^[3,7,9,10]

Die zurückliegenden Übersichten zu Borkationen^[3–5,11] behandelten vornehmlich die Synthese und Stoffcharakterisierung. Viele der zwischenzeitlich ausgeführten Studien befassten sich hingegen mit der Gasphasenreakтивität von Boriniumionen, wenngleich auch präparative Fortschritte zu verzeichnen waren, darunter viele einzigartige Synthesewege zu hoch stabilisierten Spezies. Daneben liegen auch vielversprechende Ergebnisse von Untersuchungen in kondensierter Phase vor. Dementsprechend befassen wir uns in diesem Aufsatz zum einen mit den Fortschritten in der Synthese neuer Borkationen in kondensierter Phase und legen zum anderen einen Schwerpunkt auf Reaktivitätsstudien in der Gas- und kondensierten Phase. Berücksichtigt sind die Entwicklungen der letzten zwei Jahrzehnte, und wie wir erkennen werden, kristallisieren sich immer mehr Anwendungsbereiche für Borkationen heraus.

2. Synthesen und Strukturen von Borkationen

Bei allen drei Klassen von Borkationen sind die leeren p-Orbitale des Bors entweder durch π -Rückbindung von kovalent gebundenen Substituenten (z.B. **I**) oder durch dative Wechselwirkungen mit freien Elektronenpaaren eines Donorliganden (z. B. **II** und **III**) partiell gefüllt. In der Reihe **I**, **II**, **III** steigt durch die hinzukommenden Liganden der p-Charakter der hybridisierten σ -bindenden Orbitale am Bor. Rechnungen^[7,12] und auch die wenigen strukturell charakterisierten Beispiele von Boriniumkationen (**I**)^[7,9,13] belegen eine annähernd lineare R-B-R-Bindung und damit eine sp-



Korey Conroy, gebürtig 1980 in New Brunswick (Kanada), erwarb 2002 seinen B.Sc. an der Dalhousie University bei Prof. Neil Burford. Seit September 2002 promoviert er mit NSERC- und AIF-Stipendien an der Universität Calgary unter der Anleitung von Prof. Warren Piers. Seine Forschungsinteressen gelten der Organometallchemie kationischer Scandiumgruppenverbindungen.

Hybridisierung, während für Boroniumkationen (**III**) Bindungswinkel um 109.5° (tetraedrische Geometrie, sp^3 -Hybridisierung) erwartet und beobachtet werden (siehe Abschnitt 2.2.3).

Die lineare Struktur in **I** ist ein energetisches Minimum und ermöglicht eine optimale Überlappung zwischen den leeren p-Orbitalen des Bors und den freien Elektronenpaaren der π -Donorsubstituenten. Diese Spezies nehmen daher zur Allenstruktur analoge Strukturen an (Abbildung 1a); die

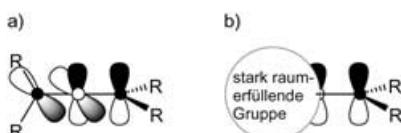


Abbildung 1. Schematische Darstellung der zur Stabilisierung koordinativ ungesättigter Boriniumkationen (**I**) erforderlichen Geometrien: a) zwei sperrige/p-Donor-Substituenten; b) ein sperriger/p-Donor-Substituent und ein stark raumerfüllender Substituent (○: Bor, ●: π -Donor-Atom (z.B. N), R: große Alkyl- oder Arylgruppen).

Substituenten sind in beiden Fällen um 90° gegeneinander verdreht, um die π -Rückbindung zu maximieren und die sterische Abstoßung zu minimieren. Dies trifft insbesondere auf Boriniumkationen in kondensierter Phase zu, da hier üblicherweise Liganden erforderlich sind, die sowohl einen großen Raumspruch als auch eine zur π -Rückbindung befähigte funktionelle Gruppe vorweisen. Der Raumspruch kann durch Einführen großer Alkyl- oder Arylgruppen realisiert werden, die Fähigkeit zur π -Rückbindung ergibt sich üblicherweise daraus, dass der Ligand ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthält, die die Elektronendichte ihrer freien Elektronenpaare in die leeren p-Orbitale des Bors verschieben können. Andere Borkationen des Typs **I**, in denen nur ein Substituent zur π -Rückbindung fähig ist, benötigen extrem sperrige Liganden, um das elektronendefizitäre Borzentrum weiträumig abzuschirmen (Abbildung 1b).

In dem Maße, in dem diese spezifischen Ligandeneigenschaften die Isolierung und Charakterisierung von Boriniumionen in kondensierter Phase zulassen, verhindern die sterische Abschirmung und niedrigere Ladungsdichte am Boratom einen nucleophilen Angriff und mindern die Reaktivität.



Sara Bourke, gebürtig in Ottawa (Kanada), erwarb 1997 ihren B.Sc. an der Queen's University bei Prof. Michael C. Baird mit einem Forschungsprojekt zur Derivatisierung von C_{60} mit Metallen. Anschließend erlangte sie ihren M.Sc. (2000) und promovierte 2004 unter der Anleitung von Prof. Ian Manners an der Universität Toronto mit einer Studie zur Reaktivität gespannter siliciumhaltiger Ringverbindungen. Neben ihrer Lehrtätigkeit an der Universität Calgary gilt ihr Interesse derzeit dem wissenschaftlichen Schreiben.

Daher konnte man dazu übergehen, reaktive Boriniumionen (**I**) ohne störende Einflüsse des Lösungsmittel oder durch Ionenpaarbildung in Gasphasenexperimenten zu untersuchen (siehe Abschnitt 3.1).

Bei den höher koordinierten Borkationen der Typen **II** und **III** ist eine Stabilisierung durch die π -Rückbindung weniger entscheidend, da die freien Elektronenpaare der Liganden zusätzliche σ -Elektronendichte zur Verfügung stellen. Dreifach koordinierte Boreniumionen ($R_2B \cdot L^+$, **II**) können als Analoga von Boranen (R_2BR') aufgefasst werden, in denen ein anionischer Substituent (R') durch einen neutralen (L) ersetzt wurde. Wie die Borane sind auch die Boreniumionen sp^2 -hybridisiert und zeigen eine trigonal-planare Geometrie. Aufgrund des geringeren Elektronendefizits am Borzentrum ist eine geringere Donorstärke der σ - und π -Substituenten erforderlich.^[12] Die elektrostatischen und sterischen Eigenschaften des neutralen Donorliganden L bestimmen die Stärke der Wechselwirkung mit dem Boriniumfragment R_2B^+ , wobei N- und O- σ -Donoren, speziell aromatische Amine, am wirkungsvollsten sind.^[12] Dreifach koordinierte Boreniumionen (**II**) können bereits erhalten werden, wenn eine ausreichende sterische Abschirmung gewährleistet ist.

Im Falle der vierfach koordinierten Boroniumionen (**III**) spielen aufgrund der geringen Größe des Bors zunehmend sterische Faktoren eine Rolle.^[14] Mit zwei neutralen σ -Donor-substituenten (z.B. Aminen), die den Elektronenbedarf des Bors abdecken können, ist leicht die Grenze der sterischen Überfrachtung der Komplexe erreicht. Kleinere Donor-substituenten binden aus sterischen Gründen gut an das Borzentrum, größere hingegen werden leicht aus der Koordinationsphäre verdrängt, häufig durch das Gegenanion. Folglich spielen die Größe der kovalent gebundenen Substituenten wie auch die Größe und Nucleophilie des Anions eine entscheidende Rolle. Die meisten der isolierbaren Boroniumsalze sind feuchtigkeits- und luftstabil und generell stabiler als die zwei- und dreifach koordinierten Verwandten. Was Anwendungen anbelangt herrscht somit vor allem ein Bedarf an Synthesewegen für Boreniumionen (**II**) und, in einem geringeren Ausmaß, für Boriniumionen (**I**); ein möglicher Zugang bietet sich ausgehend von Boroniumionen (**III**) im Dissoziationsgleichgewicht.

2.1. Synthese von Boriniumionen in der Gasphase

In massenspektrometrischen Studien wurde schon früh festgestellt, dass Borane (BR_3) durch Elektronenionisation (EI) in die entsprechenden zweifach substituierten Boriniumkationen (BR_2^+) (z.B. R = H, Me, Et, F, Cl, OR', SME) überführt werden können.^[14,15] Oft finden sich diese unter den häufigsten kationischen Produkten im Massenspektrometer. Die Erzeugung von BH_2^+ -Ionen durch EI von Diboran (B_2H_6) hatten bereits 1948 Dibeler und Mohler beschrieben.^[14] Viele der älteren MS-Studien waren mit der Identifizierung und Bestimmung der relativen Produkthaufigkeiten und Auftrittspotentiale der ionischen Produkte befasst. In jüngerer Zeit geht der Trend hingegen dahin, im Zusammenspiel mit quantenchemischen Rechnungen die Struktur der

Ionen und ihre Reaktivitäten in der Gasphase zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.1).

Um Reaktivitätsstudien durchführen zu können, wurde nach alternativen Verfahren zur Erzeugung von Boriniumionen (**I**) gesucht. Murphy und Beauchamp fanden, dass BMe_2^+ -Ionen außer durch EI auch durch Gasphasenreaktion von BMe_3 mit selbstprotonierenden Gasen G (CH_4 , H_2S , CH_3O) entstehen (unter Freisetzung von Methan) [Gl. (1)].^[16] Die Bildung der BMe_2^+ -Ionen war ein klarer



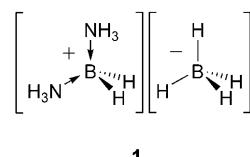
Beleg dafür, dass eine B-Me-Bindung im BMe_3 leicht heterolytisch gespalten wird und dass das kationische Fragment in der Gasphase bei niedrigen Drücken stabil ist. Staley und Mitarbeiter machten sich diese Stabilität zunutze, um die Bildung anderer Ionen als BMe_2^+ unter EI-Bedingungen auf ein Minimum einzuschränken. Durch Verringern der Ionisierungsspannung (von typischen Werten um 50–70 eV auf 15 eV) gelang es ihnen, ausschließlich BMe_3^+ und BMe_2^+ als Ionisierungsprodukte zu erhalten.^[17]

Durch Verwendung anderer Substrate gelang es, mehrere spezielle Kationen besser zugänglich zu machen. Zum Beispiel erwies sich Methylboronsäure ($\text{MeB}(\text{OH})_2$) als eine effektive Vorstufe zur Erzeugung des $\text{B}(\text{OH})_2^+$ -Ions unter Standard-EI-Bedingungen (70 eV), wohingegen die früher verwendete Orthoborsäure problematisch ist, da sie dazu neigt, bereits in der Ionenquelle zu zerfallen.^[18,19] Rechnungen zum $\text{B}(\text{OH})_2^+$ -Ion (G2-Niveau) sagen eine annähernd lineare Geometrie (172°) der O-B-O-Einheit voraus, was mit den erwarteten starken π -Wechselwirkungen konsistent ist.^[18]

Fortschritte bei massenspektrometrischen Methoden ermöglichen die Erzeugung zuvor unzugänglicher Boriniumionen. Trotz der Einfachheit des Systems wurde die Gasphasenchemie des BH_2^+ -Ions erst 1998 im Detail untersucht. Durch Einsatz eines FA-SIFT-Instruments („flowing after glow-selected ion flow tube“) zur Niederflussonisation von Diboran wurde unter Kollisionskühlung in einem Heliumstrom die Bildung größerer Clusterionen (die durch Reaktion des BH_2^+ mit überschüssigem Diboran entstehen) auf ein Minimum reduziert.^[20] Normalerweise dominiert in den EI-Spektren das B_2H_5^+ -Ion.^[21]

2.2. Synthese in kondensierter Phase und strukturelle Charakterisierung

Das erste Borkation in kondensierter Phase, 1955 entdeckt, wurde zunächst fälschlicherweise als „Dimmoniakat des Diborans“ beschrieben. Später wies man ihm die richtige Struktur des Boroniumsalzes **1** zu, bestehend aus zwei



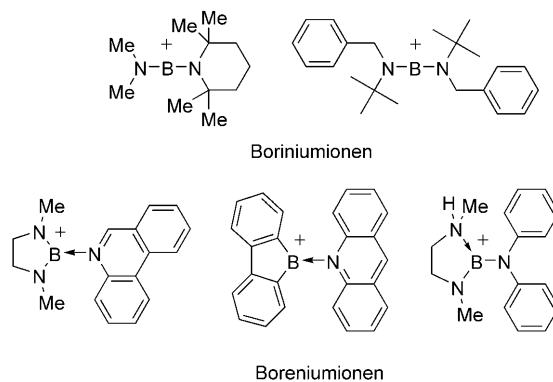
1

vierfach koordinierten Borzentren.^[22,23] Seither wurden vielfältige Synthesewege für Borkationen beschrieben,^[3] wobei die heterolytische Spaltung einer Bor-Halogen-Bindung der häufigste ist. Das Heterolyseverfahren kann zur Erzeugung von Boriniumkationen und, in Gegenwart von Donorliganden, von Boreniumkationen genutzt werden (Tabelle 1, Nr. 1). Andere in Tabelle 1 aufgeführte Synthesemethoden sind: der protische Angriff an einer Bor-Stickstoff-Bindung (Nr. 2), der elektrophile Angriff an B-N-Bindungen (Nr. 3), die nucleophile Substitution (Nr. 4), die Basenaddition an Boriniumionen (Nr. 5) und Metathesen (Nr. 6). Jede der aufgeführten Methoden eignet sich außerdem zur Synthese von Boroniumionen, sofern ein weiteres Äquivalent eines Donorliganden zur Verfügung gestellt wird.

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Methoden ermöglichen zwar eine einfache Erzeugung von Borkationen *in situ*, eine weit größere Herausforderung ist aber die Isolierung von Kristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind – besonders im Falle der niedrig koordinierten Borenium- und Boriniumionen, von deren Salzen bis 1985 erst fünf strukturell untersucht worden waren (Schema 1).^[3,7,9,10] Seitdem wurde nur die Struktur eines einzigen weiteren Boriniumsalzes veröffentlicht (Abschnitt 2.2.1),^[13] hinzu kommen eine Handvoll Boreniumsalze (Abschnitt 2.2.2) und weniger als zehn Strukturen von Boroniumsalzen (Abschnitt 2.2.3). Darüber hinaus ist anzumerken, dass die meisten Borkationen nicht gezielt erzeugt, sondern eher zufällig entdeckt wurden.

Tabelle 1: Allgemeine Synthesewege zu niedrig koordinierten Borkationen in kondensierter Phase.

Nr.	Methode	Reaktionsgleichung
1	heterolytische B-X-Spaltung	$\begin{array}{c} X \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{R}' \end{array} + \text{MX}_n \longrightarrow \left[\begin{array}{c} + \\ \text{R}-\text{B}-\text{R}' \end{array} \right] \text{MX}_{n+1}^-$
		$\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{X}-\text{B}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array} + \text{MX}_n \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{X}-\text{B}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array} \right] \text{MX}_{n+1}^-$
2	protischer Angriff auf eine B-N-Bindung	$\begin{array}{c} \text{NR}'_2 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{R} \end{array} + \text{HX} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{NR}'_2 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array} \right] \text{X}^-$
3	elektrophiler Angriff auf eine B-N-Bindung	$\text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{N}-\text{R}' + \text{Me}_3\text{SiX} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} + \\ \text{R}_2\text{N}-\text{B}-\text{N} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right] \text{SiMe}_3 \text{X}^-$
4	nucleophile Substitution	$\begin{array}{c} X \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{R}' \end{array} + \text{L} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{R}' \end{array} \right] \text{X}^-$
5	Basenaddition an Boriniumionen	$\left[\begin{array}{c} + \\ \text{R}_2\text{N}-\text{B}-\text{NR}'_2 \end{array} \right] \text{X}^- + \text{L} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{R}_2\text{N}-\text{B}-\text{NR}'_2 \end{array} \right] \text{X}^-$
6	Metathese	$\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{X} \\ \\ \text{R}' \end{array} + \text{AgY} \xrightarrow{-\text{AgX}} \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{Y} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]^-$



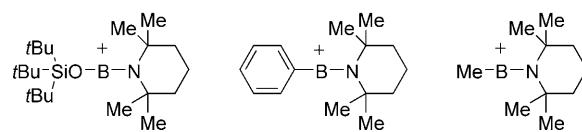
Schema 1. Borinium- und Boreniumionen in Salzen, die bis 1985 röntgenographisch untersucht worden waren.

2.2.1. Boriniumkationen

Es dauerte bis 1982, bevor der erste Bericht über ein in kondensierter Phase stabiles Boriniumkation, das Bis(diisopropylamido)borinium, erschien.^[24] Die erste kristallographisch charakterisierte Verbindung aus dieser Klasse folgte ein Jahr später^[7] in Form des $[\text{AlBr}_4]^-$ -Salzes eines Borkations, dessen Borzentrum durch einen Tetramethylpiperidinliganden geschützt wird (Schema 1). Auf diese Ergebnisse hin wurden etliche Bisamidoboriniumsalze mit diversen Amidosubstituenten und Gegenionen synthetisiert und charakterisiert.^[7,9,25,26] Eine erfolgreiche Röntgenstrukturanalyse gelang jedoch nur im Falle eines Boriniumkations mit dem sehr raumerfüllenden Benzyl-*tert*-butylaminosubstituenten.^[9]

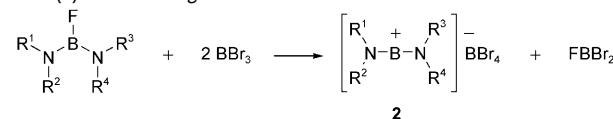
Die Häufigkeit, mit der über solche Verbindungen berichtet wurde, ist im Einklang mit quantenchemischen MP2- und CCSD(T)-Rechnungen, die eine merkliche Stabilisierung von analogen C- und Si-Kationen durch Amidosubstituenten vorhersagen.^[27] In diesen Studien wurde außerdem gefunden, dass die Stabilisierungsenergien von Carbenium- und Silylkationen mit steigender Elektronegativität des π -Donorsubstituenten abnehmen, und zwar in der Reihe: Pnictide > Chalkogene > Halogene. Sehr ähnliche Ligand-Kation-Wechselwirkungen sind auch für Boriniumionen anzunehmen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass nur sehr wenige Berichte über stabile Oxy-substituierte Boroniumionen vorliegen, obschon sicher auch das größere sterische Abschirmungsvermögen der Amidoliganden eine Rolle spielt. Ebenso selten sind Berichte über Alkyl- und Arylsubstituierte Boriniumkationen, da die dort verfügbaren Stabilisierungsmechanismen (z.B. Hyperkonjugation) weniger wirksam sind. Tatsächlich ist keine der drei bekannten Verbindungen (Schema 2) bei Raumtemperatur stabil, und alle benötigen die extrem sperrige Tetramethylpiperidino-Gruppe als zweiten Substituenten.^[7,8]

Eine der Strategien zur Erzeugung von lösungstablen Spezies ist die Derivatisierung des Stickstoffatoms (des Donorliganden) mit der raumerfüllenden Trimethylsilylgruppe (TMS).^[26] Die Umsetzung von Fluor(trimethylsilyl)aminoboranen mit überschüssigem Bortribromid führte zu einer neuen Klasse von Boriniumkationen (**2**), die durch sperrige Aminogruppen stabilisiert werden (Tabelle 2). Da keine



Schema 2. Bekannte, bei Raumtemperatur instabile Boriniumkationen mit Oxy-, Aryl- oder Alkyl-Substituenten.

Tabelle 2: Synthese von trimethylsilylsubstituierten Bisamidoboriniumionen (**2**) durch Halogenidabstraktion.



Produkt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm] ^[a]
2a	tBu	Bz ^[b]	tBu	SiMe ₃	35.8
2b	tBu	SiMe ₃	tBu	SiMe ₃	35.2
2c	tBu	tBu	SiMe ₃	SiMe ₃	32.8
2d	tBu	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	33.3
2e	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	32.8

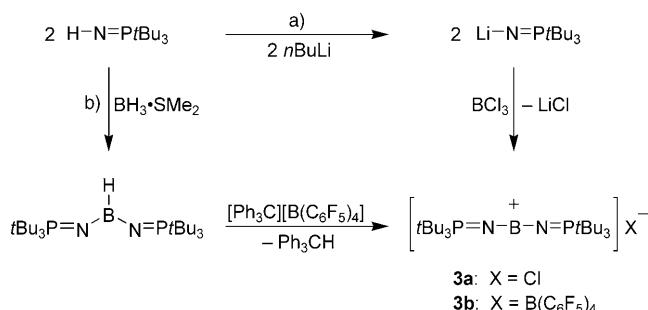
[a] Die chemische Verschiebung des BBr_4^- -Ions beträgt $\delta = -24.5$ ppm.

[b] Bz = Benzoyl.

röntgenkristallographischen Daten zugänglich waren, wurden umfangreiche spektroskopische Untersuchungen vorgenommen, um die Identität der Salze aufzuklären (siehe ^{11}B -NMR-Daten in Tabelle 2). Demnach setzen sich die Salze **2** aus einem Boriniumkation und einem Boratanion zusammen, die im ^{11}B -NMR-Spektrum in klar unterscheidbaren Regionen detektiert werden. In allen Fällen findet man die Boriniumresonanz im erwarteten Bereich zwischen $\delta = 32$ und 36 ppm, während das Boratsignal deutlich hochfeldverschoben bei $\delta = -24.5$ ppm auftritt. Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen charakteristische Banden um 1800 cm^{-1} , die der B-N-Streckschwingung und der N-B-N-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Abgesehen von mehreren Berichten Mitte der 80er Jahre wurden die Forschungen zu Boriniumionen in kondensierter Phase lange vernachlässigt. Stephan und Mitarbeiter publizierten nun kürzlich ein „verlängertes Boriniumion“ **3**,^[13] ein Bis(*tri-tert*-butylphosphanimid)boriniumkation, das auf zwei Wegen hergestellt wurde: a) Durch die Reaktion von zwei Äquivalenten des Lithiumsalzes des Phosphanimidliganden mit Bortrichlorid, die zum Chloridsalz **3a**-Cl führt (Schema 3, Weg a). b) Durch die Reaktion von zwei Äquivalenten des Phosphanimidliganden mit $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$, die in einem ersten Schritt das disubstituierte Boran liefert; die sich anschließende Tritylsalz-induzierte Hydridabstraktion ergibt dann das analoge Borat **3b**-B(C_6F_5)₄ (Schema 3, Weg b). Die B-H-Heterolyse ist zu den bereits beschriebenen Beispielen der BX-Heterolyse analog (vgl. Tabelle 1, Nr. 1).

Diese Boriniumkationen enthalten zwei sehr voluminöse Liganden, die die Koordinationsumgebung und die elektronischen Eigenschaften des Borzentrums festlegen. Die Liganden schirmen das hochgradig Lewis-saure Borzentrum sterisch ab und delokalisieren die positive Ladung auf vier benachbarte Pnictidzentren. Aus der Tatsache, dass zur



Schema 3. Synthesewege zum Bis(tri-tert-butylphosphanimid)boroniumkation **3**.

Bildung von **3a** kein halogenabstrahierendes Reagens benötigt wird, ist zu schließen, dass das Borzentrum bei Anlagerung der Phosphanimidliganden sterisch so stark beansprucht wird, dass das Chlorid nicht länger kovalent gebunden bleiben kann. Eine solche sterisch erzwungene Halogenidfreisetzung zeigte einen neuen Syntheseweg für Borkationen auf.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum des Stammborans tritt eine einzige, breite Resonanz bei $\delta = 24.6$ ppm auf, die gegenüber den Boriniumresonanzen von **3a** ($\delta = -6.1$ ppm) und **3b** ($\delta = 11.1$ ppm) deutlich tieffeldverschoben ist. Die chemischen Verschiebungen der Boriniumkationen sind ein Beleg für das hohe π -Rückbindungsvermögen der Phosphanimidliganden. Der deutliche Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Kationen **3a** und **3b** (trotz sehr ähnlicher Molekülstrukturen) weist auf eine relativ feste Ionenpaarbildung zwischen dem Kation **3a** und dem Cl^- -Ion in unpolaren Lösungsmitteln (C_6D_6) hin, was auch durch theoretische Studien untermauert wird. In **3a**-Cl beträgt der B-Anion-Abstand 7.30 Å und in **3b**- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 10.30 Å.

Abbildung 2 zeigt die Strukturen der Kationen **3a** und **3b** im Kristall. Beide weisen eine lineare Geometrie am Bor auf (**3a**: N-B-N 180.0(4) $^\circ$; **3b**: N-B-N 180.0(3) $^\circ$). Die B-N-Bindungen sind mit 1.258(5) bzw. 1.236(3) Å signifikant

kürzer als im $\text{B}(\text{NPPPh}_3)_3$ ^[28] oder in den Bis(dialkylamido)borationen^[7] und belegen das hohe Rückbindungsvermögen der Phosphanimidliganden. Die N-P-Bindungslängen sind in einem für Phosphanimide typischen Bereich.

Eine letzte Klasse zweifach koordinierter Borverbindungen, die hier Erwähnung finden soll, sind die kationischen endständigen Borylene, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2=\text{BAr}]^+[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂; Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃), die von Aldridge et al. intensiv untersucht wurden.^[29] DFT-Rechnungen und Strukturparameter belegen zum einen den Doppelbindungscharakter der Fe=B-Bindung und zum anderen, dass die Ladung vornehmlich auf dem elektropositiveren Eisen konzentriert ist. Genau genommen sind diese Verbindungen also keine Boriniumionen, und ihre Reaktionen mit weichen Nucleophilen (z. B. Olefinen, CO) verlaufen unter Freisetzung des Borylenliganden. Harte Nucleophile wie Halogenidionen addieren hingegen an das Borzentrum.

2.2.2. Boreniumkationen

Über wohldefinierte dreifach koordinierte Boreniumkationen gibt es kaum mehr Publikationen als über Boriniumspezies. Bis 1985 waren nur drei Strukturen bekannt (Schema 1),^[10] wobei in allen Fällen eine sperrige Hilfsbase verwendet und das Borzentrum in einen fünfgliedrigen Ring eingebunden wurde. Auf diese Weise wurde eine lineare Koordinationsumgebung am Bor verhindert und eine mögliche Stabilisierung eines Boriniumions unterbunden. Auch bis heute sind nur wenige Arbeiten über dreifach koordinierte Boreniumkationen hinzugekommen.

Über die Synthese und Charakterisierung der beiden Boreniumkationen **4a** und **4b** berichteten Jutzi und Mitar-

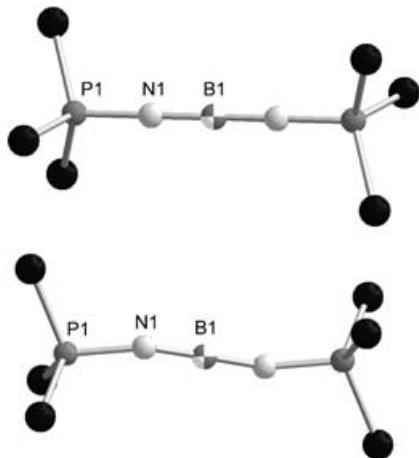
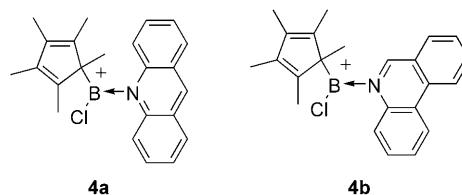
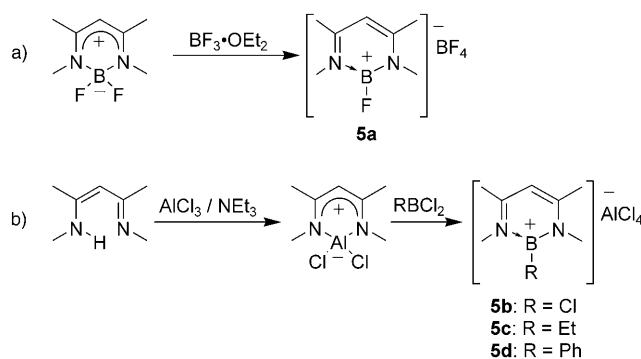


Abbildung 2. Molekülstrukturen der Kationen **3a** (oben) und **3b** (unten), zur besseren Übersicht ohne Methylgruppen des tBu-Restes und Gegenionen.

beiter, die das Substrat Dichlor- η^1 -pentamethylcyclopentadienylboran mit den raumerfüllenden Stickstoffbasen Acridin bzw. Phenanthridin umsetzten.^[30] Die erhaltenen Salze wurden durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie charakterisiert und zeigten breite, tieffeldverschobene Resonanzen bei $\delta = 32.8$ ppm (**4a**, HWB 158 Hz) und $\delta = 30.9$ ppm (**4b**, HWB 155 Hz). Eine kristallographische Charakterisierung war wegen der Solvolyse der Salze in aprotischen polaren Lösungsmitteln nicht möglich.

Kuhn und Mitarbeiter berichteten über eine Reihe von 1,3,2-Diazaboreniumkationen,^[31] die zu Benzol isoelektrisch sind. Die Fluoridabstraktion von einem zwitterionischen sechsgliedrigen β -Diketiminatoborchelat durch die starke Lewis-Säure $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ liefert den 1,3,2-Diazaboreniumheterocyclus **5a**- BF_4^- , der eine positive Formalladung aufweist (Schema 4a). Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta = 23.05$ ppm ($^1J_{\text{C},\text{F}} = 12.3$ Hz), und AM1-Rech-

Kationische Borverbindungen



Schema 4. Synthesen von 1,3,2-Diazaboreniumkationen **5** durch Fluoridabstraktion (a) und über einen intermediären Aluminacyclus (b).

nungen sagen eine ebene Geometrie des sechsgliedrigen Rings voraus, mit B-N-Bindungslängen von 1.468 Å, einem N-B-N-Winkel von 118.6° und π -Wechselwirkungen des Bors mit beiden Stickstoffatomen. Andere Kationen dieses Typs wurden erhalten, indem zuerst der β -Diketiminatoligand („nacnac“) deprotoniert, anschließend Aluminium eingeführt und schließlich mit RBCl₂ (R = Cl, Et, Ph) umgesetzt wurde. Die 1,3,2-Diazaboreniumsalze (**5b-d**)-AlCl₄ wurden auf diese Weise synthetisiert (Schema 4b).

Durch Ersatz der Methylsubstituenten am Stickstoff durch sperrige aromatische Gruppen gelang Cowley und Mitarbeitern die Isolierung eines für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalls (Abbildung 3).^[32] Eine Metathese-

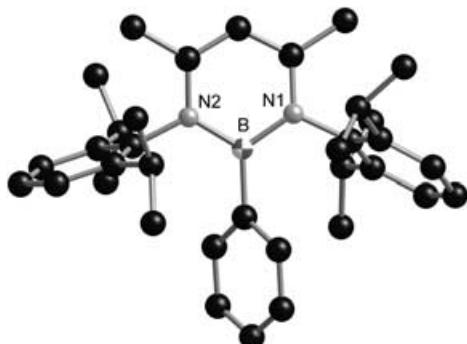
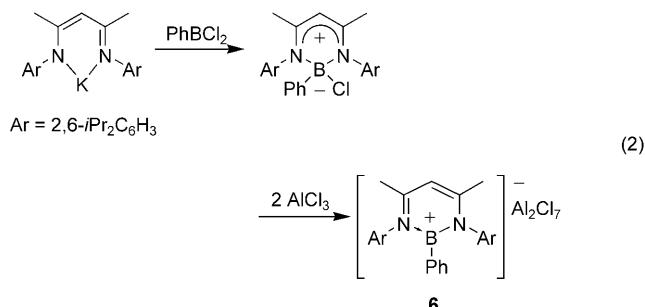


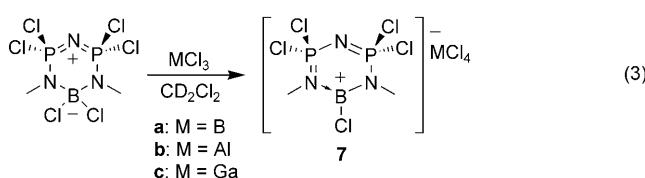
Abbildung 3. Molekülstruktur von **6**, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome.

sereaktion von β -Diketiminatokalium, K[HC(CMe)₂(NAr)₂] (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl), mit PhBCl₂ und anschließende Umsetzung mit AlCl₃ führte nach Gleichung (2) zum Salz **6** · Al₂Cl₇, das eine chemische Verschiebung von δ = 72 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt. Die strukturelle Charakterisierung ergab einen planaren BN₂C₃-Ring, und DFT-Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau liefern Daten für HOMO-6 und HOMO-7, die das Vorliegen einer Bindung mit π -Charakter in der BN₂C₃-Einheit vorhersagen.

Manners und Mitarbeiter zeigten, dass Halogenidionen von einem Boratophosphazhen unter Bildung des Borazin-



Phosphazhen-Hybridkations **7** abstrahiert werden können [Gl. (3)].^[33] Dieses enthält ein PNP-Fragment anstelle der



Ringkohlenstoffatome in **5b**. Strukturelle Untersuchungen an den Boreniumkationen **7-MCl₄** (siehe z.B. Abbildung 4) ergaben, dass die Ringe nur geringfügig von der Planarität abweichen und die B-N-Abstände mit 1.43–1.45 Å gegenüber

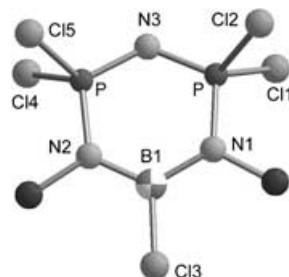
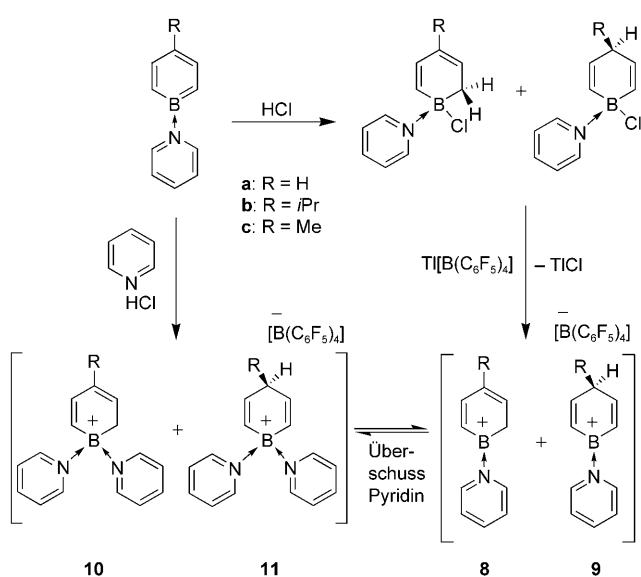


Abbildung 4. Molekülstruktur des Borazin-Phosphazhen-Hybridkations **7a**, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome und Gegenion.

dem Boratophosphazhen verkürzt sind, was einen höheren π -Charakter im Produktmolekül anzeigt. Im Einklang mit dem Vorliegen von dreifach koordiniertem Bor lieferten ¹¹B-NMR-Spektren Signale bei δ = 29.6 ppm (**7b**, M = Al) und 30.2 ppm (**7c**, M = Ga), die gegenüber der Resonanz des Boratophosphazhens (δ = 5.4 ppm) tieffeldverschoben sind. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von gelöstem **7a**-BCl₄ liefert Hinweise auf einen Austauschprozess zwischen freiem **7a** und einer chlorverbrückten Spezies.

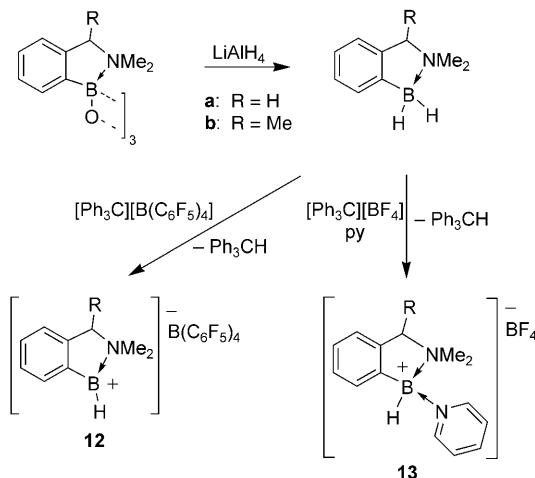
Kürzlich konnte unsere Arbeitsgruppe zeigen, dass ähnliche Borkationen auch ohne Stickstoffatome im Boracyclus erzeugt werden können. Wir erhielten die Pyridin-stabilisierten Boreniumionen **8** (R = H, Me, iPr) und **9** (R = H) durch Chloridabstraktion aus den jeweiligen Pyridin-Boran-Addukten (Schema 5).^[34] ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben Resonanzen bei ca. 56 ppm (**8**) und 46 ppm (**9**).



Schema 5. Synthesewege zu den isomeren Boreniumionen **8** und **9** und ihren Boroniumanaloga **10** und **11**.

Interessant ist, dass die Chlorboran-Vorstufen in Gegenwart von überschüssigem Pyridin offenbar im Gleichgewicht mit den Boroniumchloriden **10** und **11** vorliegen. Diese sind auch durch elektrophilen Angriff von Pyridiniumchlorid auf die neutralen Borabenzol-Pyridin-Addukte zugänglich (siehe Abschnitt 2.2.3).

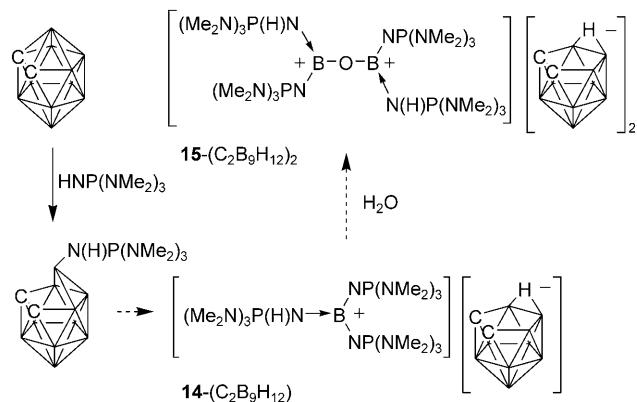
Vedejs und Mitarbeiter erzeugten die beiden Boreniumionen **12a** und **12b** durch Reduktion von arylsubstituierten Anhydriden der Boronsäure mit Lithiumaluminiumhydrid (Schema 6).^[35] Zunächst bilden sich die entsprechenden 2,3-Benzazaborolidine, die einer Hydridabstraktion mit Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat unterzogen werden (Trityl = Triphenylmethyl). Die Tieftemperatur-¹¹B-NMR-Spektren von **12a** zeigen ein Singulett bei $\delta = -17.2$ ppm (für das Gegenion Borat) und eine breite Resonanz bei $\delta = 38$ ppm (HWB = 460 Hz). Allerdings ist die Spezies kurzlebig, und



Schema 6. Erzeugung von Borenium- (**12**) und Boroniumionen (**13**) aus 2,3-Benzazaborolidinen

das Signal verschwindet beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur. Während die meisten bekannten Boreniumionen starke π -Donorliganden tragen, um das elektronenarme Borzentrum zu stabilisieren, binden in den Kationen **12** ein Hydrid- und ein Phenylsubstituent mit vernachlässigbarer π -Donorstärke an das Bor. Damit war belegt, dass auch Borkationen ohne π -stabilisierende Liganden existieren können. Interessanterweise liefert die Hydridabstraktion aus dem 2,3-Benzazaborolidin (R = Me) durch Trityltetrafluoroborat in Pyridin nicht das erwartete Boreniumion, sondern das Pyridin-koordinierte Boroniumkation **13b**, das strukturell charakterisiert werden konnte (siehe Abschnitt 2.2.3).

Mit der Deborierung von *ortho*-Carboran durch Iminotris(dimethylamino)phosphoran entdeckten Fox und Mitarbeiter einen neuen Weg zu Boreniumionen (Schema 7).^[36]



Schema 7. Erzeugung des protonierten Tris(imino)borankations **14** und Reaktion zum Diboreniumdikation **15**, vermutlich durch Spuren von Wasser.

Das Phosphoran überführt *closo*-C₂B₁₀H₁₂ unter Verlust einer B³⁺-Einheit in den *nido*-Cluster C₂B₉H₁₂⁻. Unter den in Lösung beobachteten Gegenkationen fand sich das protonierte Triiminoborankation **14**, mit einer ¹¹B-NMR-Resonanz von $\delta = 22.3$ ppm. Beim Versuch, Kristalle von **14-C₂B₉H₁₂** zu isolieren, erhielt man, vermutlich durch Reaktion mit Spuren von Wasser, das erste bekannte Diboreniumdikation **15**, dessen Salz strukturell charakterisiert wurde (Abbildung 5). Es gibt auffällige Unterschiede zwischen den beiden B-O-Bindungslängen (B1-O 1.373(5) und B2-O 1.416(5) Å), was auf eine verstärkte π -Wechselwirkung zum B1-Atom und die Bildung einer Pseudo-B=O-Struktur in der festen Phase hindeutet. Berechnungen der Bindungsordnung in **15** ergaben starke B-N- π -Wechselwirkungen zu den Iminoresten (NR) und geringere zu den Aminoresten (RNH); diese reichten aber aus, um die Planarität der (PN)₂BO-Einheit aufrechtzuhalten. Leider wurden keine chemischen Verschiebungen (¹¹B-NMR) für **15** angegeben.

2.2.3. Boreniumkationen

Die bekanntesten und am häufigsten beschriebenen kationischen Borverbindungen sind die vierfach koordinierten

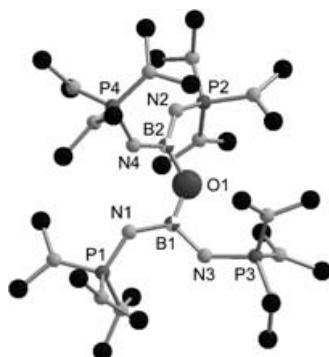
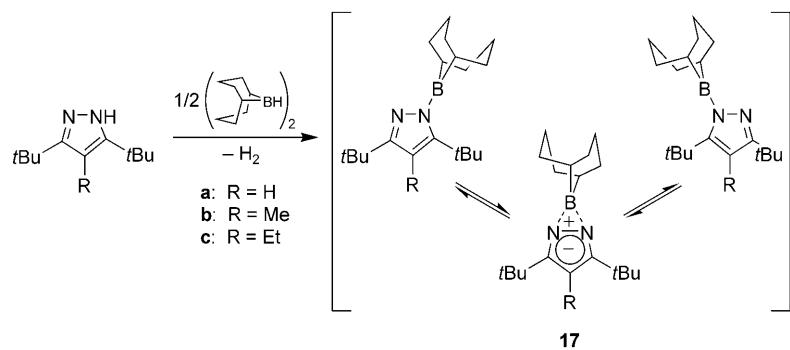


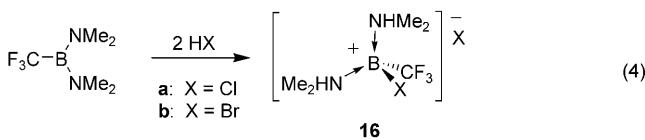
Abbildung 5. Molekülstruktur des Dikations **15**, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome.



Schema 8. Gleichgewichtseinstellung des zwitterionischen Boroniumintermediats **17** ausgehend von Organopyrazolylboranen.

Boronumkationen, die wegen ihrer gesättigten Koordinationsphäre und gefüllten Achterschale verhältnismäßig stabil sind. Fast alle Boroniumkationen bestehen aus zwei kovalent gebundenen Substituenten und zwei σ -Donorliganden, die die leeren Orbitale am Bor auffüllen und so die Energie des Grundzustands absenken. Diese Verbindungsklasse ist bereits umfassend beschrieben worden,^[4,5] sodass wir in diesem Aufsatz nur eine Auswahl neuerer, besonders relevanter Ergebnisse vorstellen wollen.

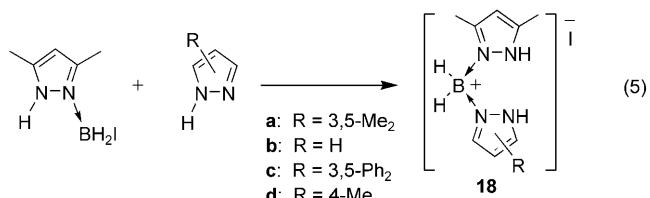
Die Umsetzung von Trifluormethylbis(dimethylamido)boran mit HCl oder HBr im Überschuss führt *in situ* zu Trifluormethylhalogenidboroniumsalzen wie **16a** ($X = \text{Cl}$) und **16b** ($X = \text{Br}$) [Gl. (4)].^[37] Es handelt sich um farblose,



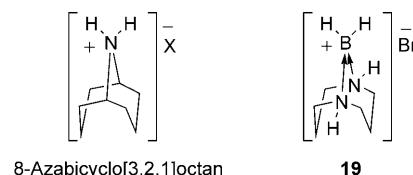
nicht flüchtige Feststoffe, die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des in Acetonitril besser löslichen **16a** zeigt ein einziges Signal bei $\delta = 1.5$ ppm. Die Reaktion beginnt mit einem protischen Angriff an beiden B-N-Bindungen im Ausgangsmolekül – ähnlich wie bei der Bildung von Boreniumionen (vgl. Tabelle 1, Nr. 2). Aminoborane sind anfällig für Selbstassoziationen (z.B. Dimerisierungen), die Gleichgewichte können durch Einführung spärlicher Substituenten aber leicht auf die Seite der Monomere verschoben werden. Ein Beispiel ist die Stabilisierung von dreifach substituierten Pyrazolen durch Adduktbildung mit dem sperrigen und starren 9-Borabicyclonanon (9-BBN),^[38] die zu einer Reihe von Organopyrazolylboranen ($R = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$) führte (Schema 8). Röntgenstrukturanalyse und Tieftemperaturstudien an einer dieser Verbindungen ($R = \text{Et}$) ließen eine sterisch anspruchsvolle Struktur erkennen, in der das Bor an nur eines der beiden Stickstoffzentren bindet. Allerdings wurde in Raumtemperaturuntersuchungen ein schneller Austausch des Borliganden zwischen den beiden Stickstoffen nachgewiesen, der möglicherweise über ein symmetrisches, zwitterionisches Boroniumintermediat **17** verläuft.

Hinweise auf eine solche Struktur können auch aus dem UV/Vis-Spektrum abgeleitet werden, das eine hypsochrome Verschiebung als Hinweis auf einen erhöhten Dipolcharakter zeigt. Weiterhin sagen MNDO-Rechnungen voraus, dass mit zunehmender Größe von R die Bildungsenthalpie für **17** abnimmt. Für $R = \text{Et}$ ist die Bildung des Boroniumions mit 14.4 kJ mol^{-1} sogar schwach endotherm.

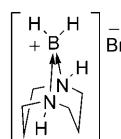
Pyrazole sind in Form von Boroniumsalzintermediaten auch an der Synthese von Polypyrazolylboraten beteiligt. Mehrere Boroniumkationen (**18a–d**) wurden durch Reaktion von 3,5-Dimethylpyrazol-Iodboran mit einem Äquivalent eines weiteren, anders functionalisierten Pyrazols erhalten [Gl. (5)].^[39] Die Charakterisierung der vorgeschlagenen Kationen beschränkte sich jedoch auf IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie eine Elementaranalyse.



Angesichts der Isosterie zwischen Boroniumionen und sekundären Ammoniumionen synthetisierten Davis und Madura ein Boronumanalogon^[40] der konjugierten Säure des biologisch aktiven bicyclischen Tropans 8-Azabicyclo[3.2.1]octan, eines Strukturelements einiger neuroaktiver Verbindungen wie Atropin. Das Boroniumkation **19** wurde in



8-Azabicyclo[3.2.1]octan



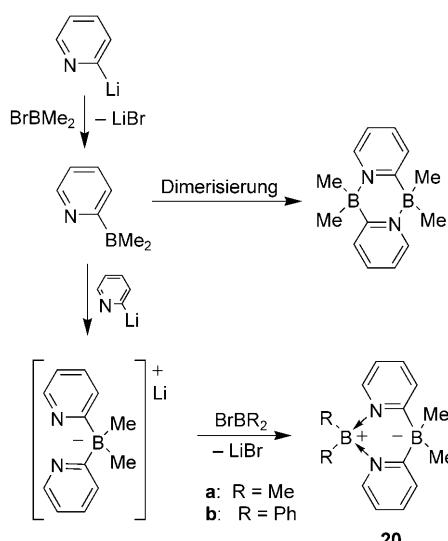
19

einer einstufigen Synthese mit äquimolaren Mengen von Homopiperazin und Bromboran-Dimethylsulfoxid erhalten. Der weiße Feststoff wurde durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert, und das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt eine

Überlagerung eines Dubletts von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -3.87$ ppm (D_2O).

Auf biologische Aktivität wurde zwar nicht getestet, in DFT-Studien auf dem 6-31G*-Niveau wurden aber bemerkenswert ähnliche Strukturen der beiden bicyclischen Spezies nachgewiesen. Der größte Unterschied besteht darin, dass **19** längere Bindungen zu den Brückenkopfatomen ausbildet (B-N 1.624 Å, N-C 1.556 Å). Diese Bindungslänge liegt im Bereich zwischen dativen und kovalenten B-N-Bindungen ohne π -Bindungsanteil. Während die positive Ladung im 8-Azabicyclo[3.2.1]octan hauptsächlich am apikalen Stickstoffatom lokalisiert ist, verteilt sich die Ladung in **19** auch über die Seiten des Moleküls ($N \rightarrow B$). Dennoch behalten die am Bor gebundenen Wasserstoffe mit einer Ladung von -0.05 e einen schwach hydridischen Charakter.

In einer früheren Arbeit hatten Hodgkins und Mitarbeiter beobachtet,^[41] dass bei langsamer Zugabe von Bromdimethylboran zu 2-Lithiumpyridin (zur Synthese von Pyrazaboliganden) außer dem erwarteten dimeren Dimethyl-2-pyridylborat auch das Dimethylboroniumdimethylbis(2-pyridyl)borat-Zwitterion **20a** entstand (Verhältnis 15:85; Schema 9). Es wird vermutet, dass das zunächst aus Lithiumpyridin und Bromdimethylboran gebildete monomere Boran entweder in einer Kopf-Schwanz-Orientierung dimerisiert oder mit nichtumgesetztem 2-Lithiumpyridin ein intermediäres Dimethylborat bildet, das anschließend mit Boran zum Boroniumboratkomplex **20** reagiert.



Schema 9. Synthese des zwitterionischen Diboracyclus **20**.

Neben der Boroniumspezies **20a** wurde auch das Diphenylderivat **20b** durch Addition von Bromdiphenylboran an die isolierte Boravorstufe erhalten. Das Zwitterion **20b** wurde als kristalliner Feststoff isoliert und zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum Resonanzen bei $\delta = 4.0$ ppm für das Boronzentrum und $\delta = -17.6$ ppm für das Boratzentrum. **20a** und **20b** wurden beide kristallographisch analysiert, allerdings weist nur **20b** einen nichtfehlgeordneten $C_2B_2N_2$ -Ring auf (Abbildung 6). Die B-N-Bindungslängen sind mit 1.59 Å

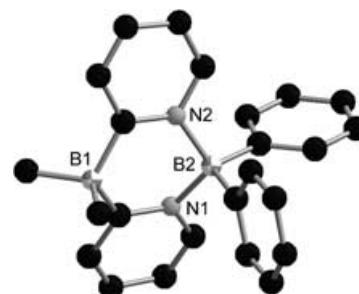


Abbildung 6. Molekülstruktur des Zwitterions **20b**, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome.

identisch und belegen den σ -Donor-Charakter dieser Bindungen.

Wie bereits erwähnt, hatten Vedejs und Mitarbeiter bei der Synthese von Boreniumverbindungen ein Boroniumkation (**13b**) der 2,3-Benzazaborolidin-Reihe erzeugt und strukturell charakterisiert (Abschnitt 2.2.2, Schema 6).^[35] Das Boroniumkation wurde zudem durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Über ^{11}B -chemische Verschiebungen wurde allerdings nicht berichtet, und im 1H -NMR-Spektrum wurde aufgrund quadrupolarer Linienverbreiterung keine B-H-Kopplung beobachtet. Die Kristallstruktur von **13b** lässt eine verzerrte tetraedrische Geometrie um das Borzentrum und einen gespannten C-B1-N1-Winkel von 99.5° erkennen (das Bor ist Teil eines fünfgliedrigen Rings; Abbildung 7). Über ein ähnliches Boreniumion mit einem zweikernigen Manganat-Gegenion berichteten Braunschweig und Ganter.^[42]

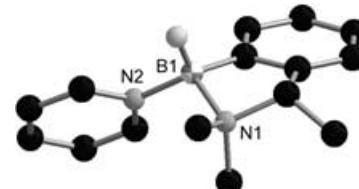
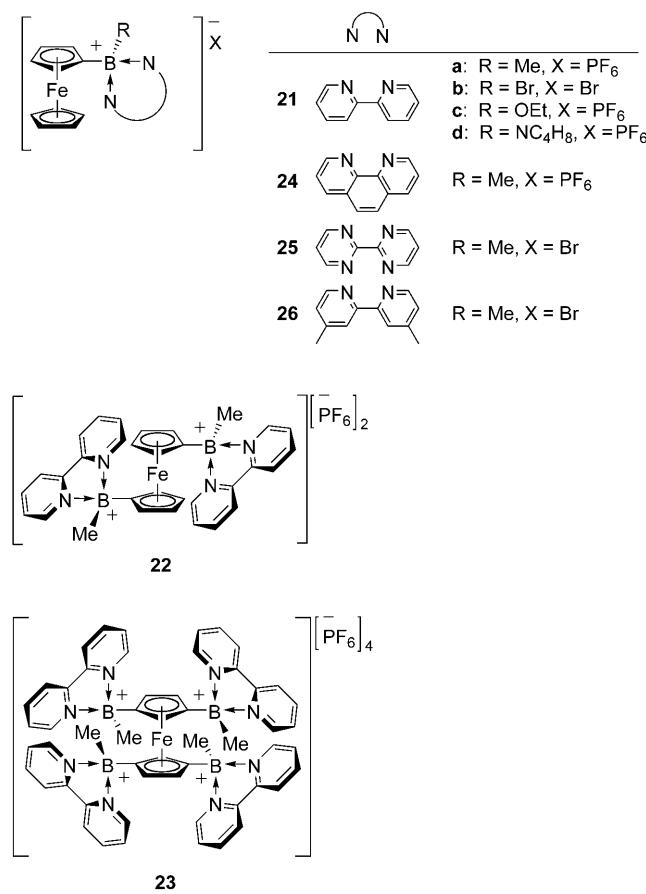


Abbildung 7. Molekülstruktur von **13b**- BF_4^- , zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome und Gegenion.

Wagner und Mitarbeiter beschrieben eine Reihe Ferrocen-basierter 2,2'-Bipyridylboroniumsalze und untersuchten ihr Verhalten als Elektronenacceptoren in Ladungtransferkomplexen. Die erste Gruppe von Verbindungen enthielt ein Ferrocengerüst, das mit einem (**21a-d**), zwei (**22**) oder vier (**23**) Borsubstituenten funktionalisiert war.^[43] Zur Synthese der Verbindungen ging man vom jeweiligen substituierten Ferrocenylboran aus. Ebenfalls hergestellt wurden zu **21** analoge Boroniumsalze mit anderen N-Donorliganden (**24-26**). Sämtliche Verbindungen wurden durch Multikern-NMR-Studien und Elementaranalysen charakterisiert. In allen Fällen zeigte sich in den ^{11}B -NMR-Spektren ein breites Singulett, und die chemischen Verschiebungen lagen zwischen $\delta = 6$ und 11 ppm (HWB 140–500 Hz).

Die Boroniumsalze wurden als feste Niederschläge aus den Reaktionsmischungen isoliert und kristallographisch



untersucht (siehe z.B. Abbildung 8). Die Kristalle von **21a** und **22** sind tiefrot, während **23** als schwarzer Feststoff anfällt. In elektrochemischen Untersuchungen beobachtete man eine

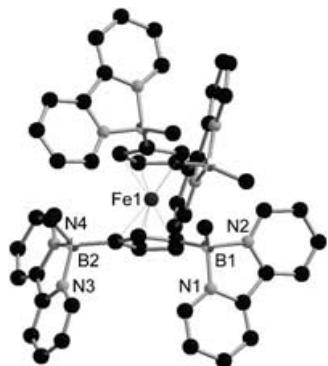
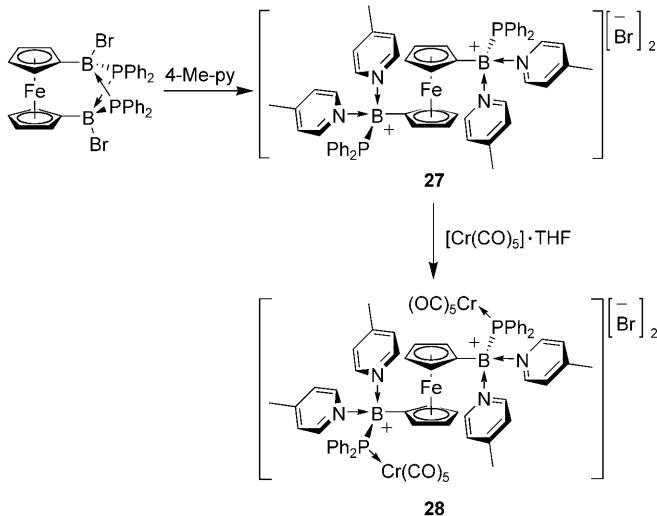


Abbildung 8. Molekülstruktur von **23**, zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome und Br^- -Gegenion. Das oben gezeigte PF_6^- -Salz wird durch Ausfällen des Br^- -Salzes aus wässriger Lösung mit NH_4PF_6 erhalten.

chemisch reversible Oxidation und zwei aufeinanderfolgende reversible Reduktionen in DMF. Aus dem elektrochemischen Verhalten ergeben sich Einsatzmöglichkeiten als Redoxkatalysatoren, als nichtlineare optische Materialien oder in elektronischen Funktionseinheiten (z.B. als amperometrische Biosensoren und modifizierte Elektroden).

Ausgehend von einem *ansa*-Ferrocen wurde ein zu **22** verwandtes Tetrapyridylboroniumdikation **27** hergestellt und weiter zu einem dreikernigen Metallkomplex **28** umgesetzt, der durch die beiden Phosphidoeinheiten zusammengehalten wird (Schema 10).^[44] Mit der Synthese des Komple-

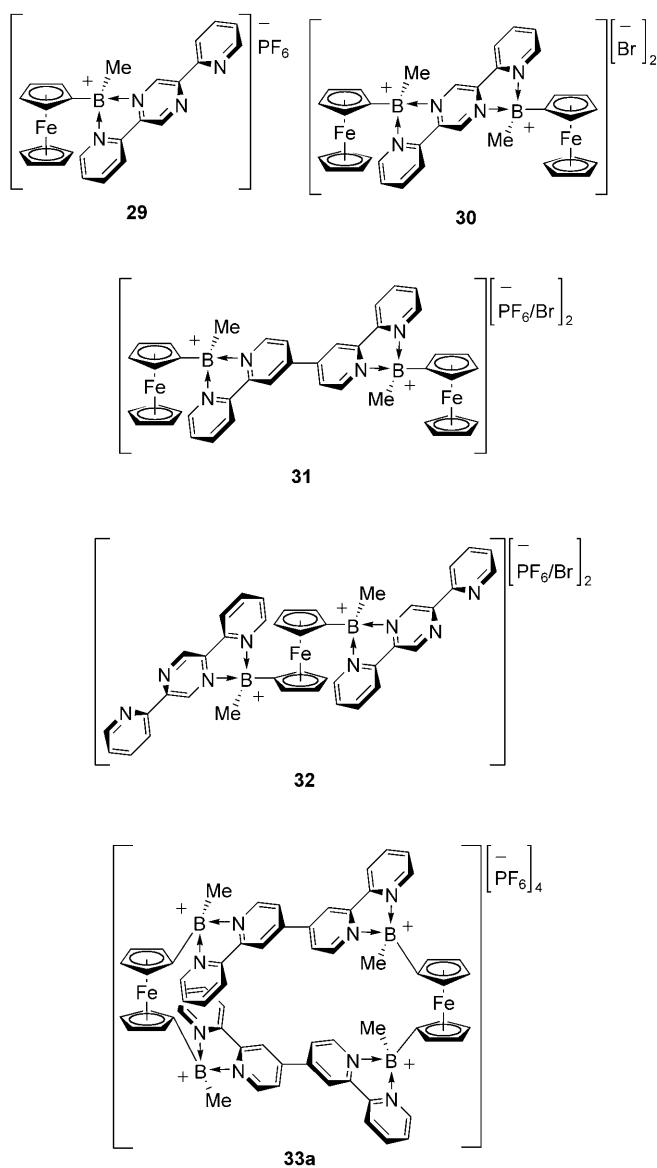


Schema 10. Herstellung des Dikations **27** und Reaktion mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5] \cdot \text{THF}$ zum dreikernigen Metallkomplex **28**.

xes **28** wurde nachgewiesen, dass im nichtkomplexierten Boroniumsalz **27** dreifach koordinierte Phosphorzentren vorliegen. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen von **27** und **28** sind gegenüber dem Signal der Ausgangsverbindung tieffeldverschoben (**27**: $\delta = 7.3$ ppm, **28**: 8.4 ppm); die Halbwertsbreiten beider Signale betragen 500 Hz. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung relativ zum Ferrocenophansubstrat findet sich auch im ^{31}P -NMR-Spektrum von **27** ($\Delta\delta_{\text{P}} = 9$ ppm).

In weiteren Untersuchungen wurde gezeigt, dass solche zweifach chelatisierenden Stickstoffliganden auch oligomere und makrocyclische Ferrocenboroniumkomplexe stabilisieren.^[45] Die Basen 2,5-Bispyridylpyrazin (bppz) und 2,2':4',4'':2'',2'''-Quaterpyridin (qpy) wurden hierbei zur Synthese von linearen Ketten und Makrocyclen aus ferrocensubstituierten Borvorstufen eingesetzt. ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren und vor allem FAB-Massenspektren lieferten Belege für die Bildung monokationischer (**29**) und dikanionischer (**30–32**) Boroniumverbindungen. Die Umsetzung äquimolarer Mengen von qpy mit einer disubstituierten Ferrocenvorstufe ergab eine Mischung der makrocyclischen Stereoisomere **33a** und **33b**. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle standen zwar nicht zur Verfügung, Analysen vergleichbarer Strukturen lassen aber vermuten, dass das Isomer **33a** bevorzugt ist.^[46] Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **33** zeigt eine breite Resonanz bei $\delta = 12.4$ ppm im für vierfach koordinierte Boroniumionen typischen Bereich. Das ESI-MS-Spektrum liefert zwei dominierende Signale bei m/z 691 und 412, die mit den Spezies $[\mathbf{33}-(\text{PF}_6)_2]^{2+}$ bzw. $[\mathbf{33}-\text{PF}_6]^{3+}$ konsistent sind.

Aufbauend auf Berichten über Chloroborierungen (in Analogie zu Hydroborierungen) synthetisierten Clyburne und Mitarbeiter eine Reihe kationischer Komplexe, die eine leichte Addition an eine C=O- oder C≡N-Bindung einge-

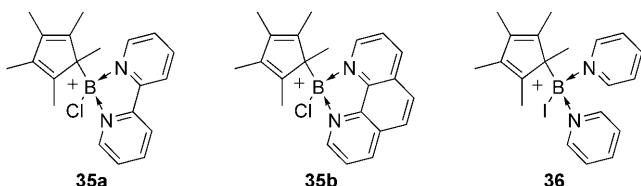


hen.^[47] Die Autoren verwendeten den sehr sperrigen Bis(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthenliganden, von dem eine π -Stabilisierung und eine gute sterische Abschirmung erwartet wurde. Reaktionen des Liganden mit zwei Äquivalenten BCl_3 oder BBr_3 lieferten rote Kristalle der Boroniumverbindungen **34a** und **34b** [Gl. (6)]. NMR-spektroskopische Untersuchungen scheiterten entweder an der Unlöslichkeit der Salze oder an ihrer Instabilität in CD_2Cl_2 . Eine Röntgen-

strukturanalyse an Kristallen von **34a** ergab, dass die dativen B-N-Bindungen mit 1.57(2) und 1.54(2) Å (allerdings mit R -Faktor 12 %) im normalen Bindungslängenbereich von Stickstoffliganden an vierfach koordinierten Borkationen liegen.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, wurden in unserer Arbeitsgruppe die Boroniumionen **10** ($\text{R} = \text{H}, i\text{Pr}$) und **11** ($\text{R} = \text{H}$) synthetisiert, in denen das kationische Borzentrum Teil des BC_5 -Rings ist und durch zwei Äquivalente Pyridin stabilisiert wird (Schema 5).^[34] Eine Kristallstrukturanalyse von **11a** ergab ein annähernd tetraedrisch koordiniertes Boratom mit ähnlichen B-C-Bindungslängen (1.582 und 1.588 Å), aber leicht unterschiedlichen B-N-Bindungslängen (1.622 und 1.608 Å).

Jutzi und Mitarbeiter berichteten über die Synthese der durch $\eta^1\text{-Cp}^*$ ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$) koordinierten Boroniumkationen **35** und **36** durch Umsetzung

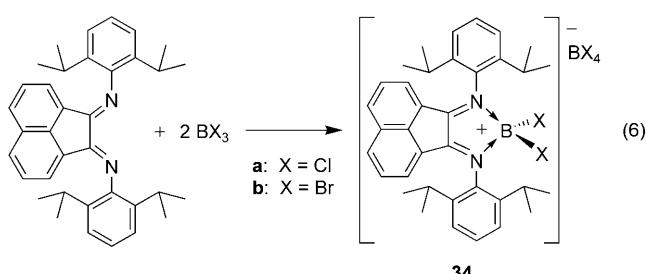


äquimolarer Mengen von $[\eta^1\text{-Cp}^*\text{BCl}_2]$ mit einem zweizähnigen Stickstoffdonorliganden (Bipyridin oder Phenanthren) bzw. durch Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{BI}][\text{BI}_4]$ mit Pyridin im Überschuss (vgl. auch Verbindung **4**, Abschnitt 2.2.2).^[30] Die Identität beider Salze in Lösung wurde durch $^{11}\text{B-NMR}$ - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt (^{11}B -Singulets bei $\delta = 7.0$ ppm (**35a**), 6.5 ppm (**35b**), -19.1 ppm (**36**)), ausreichend kristallines Material für Röntgenstrukturanalysen wurde jedoch nicht erhalten.

2.2.4. Borkationen mit nichtklassischen Koordinationsumgebungen

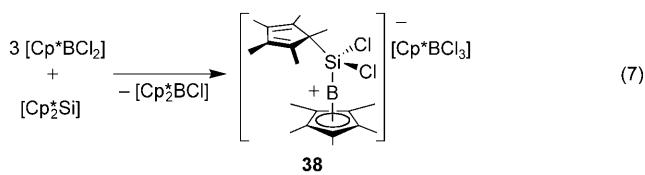
Jutzi^[30,48,49] und Cowley^[50] erzeugten eine Reihe von $\eta^5\text{-Cp}^*$ -substituierten Borkationen, die als zweifach koordinierte Boriniumionen aufgefasst werden können, oder aber – aufgrund des geringen Abstands der sechs Nachbaratome – als hyperkoordinierte Borkomplexe. Andererseits wirkt der η^5 -koordinierende Cyclopentadienylligand formal als Sechselektronendonator, was aus elektronischer Sicht wiederum für das Vorliegen eines Boroniumions spricht, auch wenn einige der strukturellen Eigenschaften und die Reaktivität eher den Boriniumionen nahekommen. Am ehesten angemessen scheint daher, diese Verbindungen als Hybride aus Borinium- und Boroniumionen zu betrachten.

Bereits 1979 berichteten Jutzi et al., dass die η^5 -koordinierten Borkationen $[\text{Cp}^*\text{BX}]^+$ (**37**; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durch Reaktion von η^1 -koordiniertem $[\text{Cp}^*\text{BX}_2]$ (In-situ-Erzeugung bei $\text{X} = \text{I}$) mit dem entsprechenden Bortrihalogenid (oder AlCl_3) in einer klassischen Halogenidabstraktion gebildet werden.^[48] Diese Verbindungen zeigen stark hochfeldverschobene $^{11}\text{B-NMR}$ -Resonanzen von $\delta = -39$ bis -51 ppm ($\Delta\delta = 100$ – 110 ppm gegenüber den Dihalogenid-Vorstufen), was auf den Wechsel der Koordinationsweise des Cyclop-



tadienyrlings am Bor und den damit verbundenen effektiven Ladungstransfer zum kationischen Borzentrum hinweist. Ähnliche Hochfeldverschiebungen werden auch bei den hyperkoordinierten *nido*-Boranen beobachtet.^[48b] Die Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen des Cp*-Liganden und dem Borzentrum können anhand der Kopplungen im Multikern-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Ebenfalls Jutzi berichteten, dass bei der Umsetzung von drei Äquivalenten $[\text{Cp}^*\text{BCl}_2]$ mit $[\text{Cp}_2^*\text{Si}]$ das $\eta^5\text{-Cp}^*$ -Boroniumkation **38** als Boratsalz entsteht [Gl. (7)].^[49] Das Salz von



38 mit dem Anion $[\text{Cp}^*\text{BCl}_3]^-$ ist in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, sodass man für die Multikern-NMR-Studien das analoge Tetrachloraboratsalz herstellte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **38**- BCl_4 zeigt zwei Resonanzen bei $\delta = 6.1$ ppm (Boratanion) und -54.6 ppm (Boroniumzentrum). Die bei hohem Feld auftretende Resonanz des Boroniumkations liegt im Bereich der Resonanzen der $[\text{Cp}^*\text{BX}]^+$ -Ionen **37**.^[51]

Die Kristallstruktur von **38** zeigt die η^5 -Koordination des Cp*-Rings am Bor mit einem mittleren B-C-Abstand von 1.75 \AA (Abbildung 9). Die leichte Abweichung des Si-B-

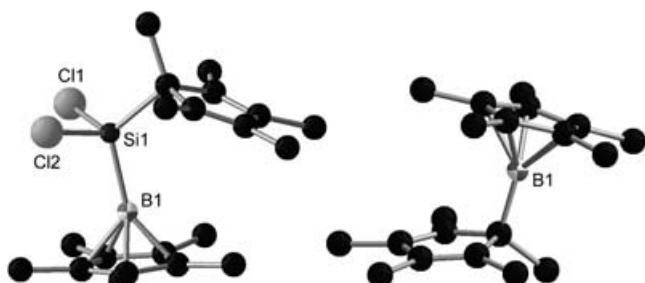


Abbildung 9. Molekülstruktur von **38** (links) und eine der beiden möglichen Strukturen des Kations **39** (rechts), zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome.

$\text{Cp}_{\text{cent.}}^*$ -Winkel von der Linearität wird Packungseffekten zugeschrieben. Der elektrophile Charakter des Borzentrum zeigt sich anhand der geringfügigen Abwinkelung der Methylgruppen des Cp*-Liganden; die Methylgruppen werden aus der Ringebene des Liganden herausgebogen und neigen sich um 4.2° hin zum Lewis-sauren Zentrum.

Weiterführende Untersuchungen von Cp*-Bor-Komplexen führten zum Decamethylboroceniumkation (**39**), das Cowley und Mitarbeiter wegen der sehr kleinen intramolekularen Abstände als „das am dichtesten gedrängte Metallocen“ beschrieben.^[50] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **39** wurden nach Umsetzung eines Chloridacceptors (AlCl_3 war am wirksamsten) mit $[\text{Cp}_2^*\text{BCl}]$

isoliert (Abbildung 9). In Lösung zeigt die Substanz im ^{11}B -NMR-Spektrum eine einzige Resonanz bei $\delta = -41.5$ ppm. Im festen Zustand erkennt man einen η^5 - und einen η^1 -koordinierten Cp^* -Ring. Die Bindung des Bors zum η^1 -Kohlenstoff ist deutlich länger als der Abstand zum Zentrum des η^5 -koordinierten Cp^* -Liganden ($\Delta_{\text{B-C}} = 0.313 \text{ \AA}$). Die Achse C-B-Zentroid ist fast linear mit einem mittleren Winkel von 177.6° .

Die Struktur von **39** (und die Struktur des hypothetischen nichtmethylierten $[\text{Cp}_2\text{B}]$) wurde auf dem BP86/A-Niveau berechnet. Die Geometrieoptimierung besagt, im Einklang mit dem Experiment, dass eine $\eta^1\text{-}\eta^5$ -Anordnung mit einer Ringneigung von 123° (experimentell: 113.4°) einem globalen energetischen Minimum entspricht. Eine $\eta^5\text{-}\eta^5$ -Anordnung wäre 50 kcal mol^{-1} energiereicher. Es wird angenommen, dass die geringe Größe des Bors und die erhöhte effektive Ladung auf dem Borzentrum für die starken Bindungen zu den Cp^* -Ringen ausschlaggebend sind.

Weiterführende theoretische Studien von Kwon und McKee^[52] zum Ringaustausch im Boroceniumkation untermauerten die Ergebnisse von Cowley et al. Die entarteten Bororbitale p_x und p_y können wegen ihrer geringen Größe keine effektiven π -Wechselwirkungen mit den verfügbaren Orbitalen der Cp -Ringe eingehen, sodass die Bis- η^5 -Anordnung der Cp -Ringe energetisch ungünstiger ist als die $\eta^1\text{-}\eta^5$ -Struktur. Im Unterschied hierzu verfügen schwerere Elemente über ausreichend diffuse Orbitale, um eine π -Bindung in ihren Metallocenkomplexen einzugehen. Zusätzlich wurde der energetische Verlauf der Austauschreaktion ($\eta^1\text{-}\eta^5 \rightarrow \eta^5\text{-}\eta^1$) der beiden Cp -Ringe im $[\text{Cp}_2\text{B}]^+$ auf dem B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau berechnet (Abbildung 10). Aus den Rechnungen ergibt sich eine signifikante Austauschbarriere von 15 kcal mol^{-1} ; vergleichbare Ergebnisse wurden auch für $[\text{Cp}_2\text{B}]^+$ erhalten.

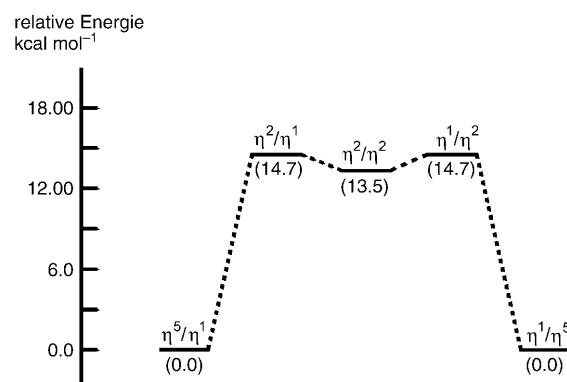
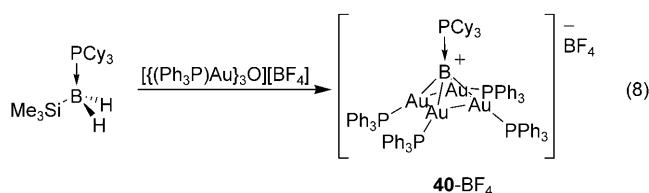


Abbildung 10. Relative Energien beim Austausch der η^1 - und η^5 -gebundenen Ringe im $[\text{Cp}_2\text{B}]^+$.

Einen zweiten Typ eines „hyperkoordinierten“ Borkations beschrieben Schmidbaur und Mitarbeiter,^[53] das Borkation ist in diesen Spezies Bestandteil eines Goldclusters. In diesem Fall lieferte die Umsetzung von Tricyclohexylphosphan(trimethylsilyl)boran mit Tris[(triphenylphosphan)-gold(i)]-oxoniumtetrafluoroborat das formal fünffach koordinierte Boroniumkation **40** [Gl. (8)] in Form einer gelben



kristallinen Substanz, die luftstabil ist und nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte. Im FAB-Massenspektrum werden der Molekülkationpeak bei m/z 2127.5 und weitere charakteristische Linien bei kleineren m/z -Werten detektiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man eine breite Resonanz bei $\delta = 12.2$ ppm für das Boroniumion im Cluster und eine scharfe Resonanz des Boratgegenions bei $\delta = -4$ ppm. Die Kristallstruktur lässt eine unsymmetrische quadratische Pyramide als Strukturelement mit dem Bor in apikaler Position erkennen. Das Bor wechselwirkt mit allen vier Goldatomen, wobei annähernd lineare B-Au-P-Winkel und relativ kurze B-Au-Abstände festgestellt wurden, die kürzer sind als in anderen Borzentrierten Dimetalclustern.^[54]

Während zur Herstellung und Funktionalisierung von stabileren Borkationen etliche praktikable Methoden zur Verfügung stehen, sind die Reaktivitäten und möglichen Anwendungen der weniger stabilen Derivate bislang kaum erforscht. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass es schwierig ist, geeignete Experimente für Reaktivitätsstudien (meist Gasphasenstudien) zu entwerfen, zum anderen ist die Entwicklung metastabiler Spezies, die weniger stabilisierende Strukturelemente enthalten, an sich problematisch (speziell in kondensierter Phase). Dennoch wurden in diesem Bereich vielversprechende Ergebnisse erzielt, die auf die Aufklärung sowohl der fundamentalen Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen als auch die Entwicklung katalytischer Anwendungen von Borkationen hoffen lassen.

3. Reaktivitäten von Borkationen

3.1. Reaktivität in der Gasphase

In der Gasphase treten keine Störungen durch Lösungsmitteleinflüsse oder Ionenpaarbildung auf, sodass die chemischen und physikalischen Eigenschaften hochreaktiver Ionen und Moleküle dort gut untersucht werden können. Eine häufig eingesetzte Methode zur Untersuchung der Stabilitäten und Reaktivitäten hochgradig elektronenärmer Borkationen, im Besonderen der Boriniumketonen, ist daher die Massenspektrometrie. Ein besonderes Interesse besteht an der Bestimmung fundamentaler physikalischer Parameter (z.B. der Bindungsaffinitäten) und an möglichen Anwendungen von Boriniumionen als ionisierende Reagenzien. Die Addukte mit organischen Molekülen zeigen im Allgemeinen sehr charakteristische Fragmentierungsmuster, die in Verbindung mit bekannten Reaktivitätstypen und spektroskopischen Datenbanken hilfreich bei Strukturbestimmungen sein können.^[55]

Zwar wurde die EI-Massenspektrometrie bereits seit Mitte des 20. Jahrhunderts zum Nachweis von Boriniumionen in der Gasphase eingesetzt (Abschnitt 2.1), um die Chemie dieser hochelektrephilen Spezies detailliert untersuchen zu können, mussten aber zunächst ausgefeilte experimentelle Techniken entwickelt werden. Explizit notwendig waren Strategien zur Isolierung der Kationen und zur Untersuchung ihrer spezifischen Wechselwirkungen mit Substraten.

Ein entscheidender Durchbruch in der Gasphasenchemie der Boriniumionen kam in den 90er Jahren durch Arbeiten von Kenttämaa und Mitarbeitern, die ein Zweizellen-Fourier-Transformations-Ionencyclotronmassenspektrometer entwickelten,^[56,57] das zur Isolierung und Untersuchung von Ionen mit spezifischen m/z -Werten hervorragend geeignet ist. Ionische Fragmente mit anderen m/z -Werten als die der gewünschten Boriniumionen, die bei der Ionisierung der neutralen Boranvorstufe mitentstehen, werden über die Spannung und die Dämpfungspulse aussortiert.^[58] Nach der Isolierung der gewünschten Ionen werden neutrale Substrate eingekoppelt und die Ion-Substrat-Reaktionen in der Gasphase untersucht. Cooks und Mitarbeiter entwickelten Methoden zur Untersuchung von Reaktionen organischer Substrate mit Boriniumketonen^[61–63] mithilfe der Quadrupolionenfallen-Tandemmassenspektrometrie^[59] und der Pentaquadrupolmassenspektrometrie.^[60] Diese MS^2 - und MS^3 -Experimente umfassen ebenfalls die Isolierung der Boriniumketonen und die anschließende Umsetzung mit neutralen Substraten. Die in Abschnitt 2.1 beschriebene FA-SIFT-Technik kann zur Erzeugung von BH_2^+ -Ionen unter moderatem Druck eingesetzt werden. Ein zusätzliches Leistungsmerkmal dieses Instruments besteht darin, bestimmte m/z -Werte selektieren zu können, was für Reaktivitätsstudien dieser Ionen genutzt wurde.^[20]

Die CI-Massenspektrometrie (CI = chemical ionization) wurde durch Yaozu^[64] und Brodbelt^[55] angewendet. Die Methode unterscheidet sich von den zuvor beschriebenen Verfahren dahingehend, dass die Boriniumionen vor ihrer Umsetzung mit neutralen Substraten oft nicht isoliert werden. Daher erweist sich die Zuordnung der Fragment-Ionen als aufwändig, zudem werden oft Experimente mit isotopenmarkierten Spezies benötigt, um die Molekülfomeln der Fragment-Ionen zu verifizieren. Zur Produktidentifizierung haben sich Markierungen mit ^{10}B oder ^2D (Deuterium) als hilfreich erwiesen. Reaktionen mit ^{10}B -angereicherten Verbindungen liefern charakteristische Muster der borhaltigen Fragment-Ionen (eine m/z -Einheit weniger als die nicht angereicherten Spezies), analoges gilt für deuterierte Substrate.

3.1.1. Gasphasenaffinitäten gegenüber Donormolekülen

Thermochemische Daten spielen eine wichtige Rolle bei der Auflösung von Produktstrukturen und der Mechanismen von Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase.^[65] Speziell Boriniumketonen wurden bei der Ermittlung relativer Gasphasenbindungsaffinitäten eingesetzt, und viele solcher Studien nutzten die leichte Bildung der Kationen $\text{B}(\text{OMe})_2^+$ und BMe_2^+ .

Noch bevor moderne MS-Techniken zur Verfügung standen, untersuchten Staley und Mitarbeiter die Reaktivität des

BMe₂⁺-Ions durch ICR-MS und ermittelten die Bindungsaaffinitäten zu anionischen und neutralen Verbindungen. Untersucht wurde der Transfer anionischer Gruppen auf das BMe₂⁺-Ion (oder vom BMe₂⁺-Ion) in Austauschreaktionen mit Substraten bekannter Bindungsaaffinitäten zu diesen Gruppen. Aus den Messungen wurden die Affinitäten des Boriniumions zu Chlorid (192.5 ± 3 kcal mol⁻¹), Fluorid (238.5 ± 3 kcal mol⁻¹) und Methylid (250 ± 15 kcal mol⁻¹) bestimmt. Relative Affinitäten zu neutralen Donorliganden, die Monoaddukte [BMe₂(L)]⁺ bilden, wurden anhand von Austauschreaktionen bestimmt. In Einklang mit der bereits beschriebenen Präferenz für Stickstoffdonorliganden, speziell für aromatische Amine, ergab sich folgende Reihenfolge: Me₂S < MeCN < C₆H₅OMe < Me₂O < C₆H₅CN < Pyridin.^[17]

Um die Gasphasenaffinitäten des B(OMe)₂⁺ für substituierte Pyridine zu ermitteln,^[66] untersuchten Brodbelt und Mitarbeiter die Lage von Reaktionsgleichgewichten oder die Geschwindigkeiten der Kationenübertragung zwischen zwei Basen. Die Ergebnisse stimmen im Allgemeinen mit den Basizitäten in der Gasphase überein, wobei Differenzen in den Bindungsaaffinitäten zwischen vergleichbaren einfach und zweifach methylierten Pyridinen analog zu den Differenzen der Gasphasenbasizitäten sind (z.B. zwischen Verbindungen ohne *ortho*-Substitution wie 3,5-Dimethylpyridin/3-Methylpyridin oder zwischen solchen mit *ortho*-Substitution wie 2,4-Dimethylpyridin/2-Methylpyridin). Abweichungen von diesem Trend zeigten sich bei Pyridinen, die in *ortho*-Stellung unterschiedlich häufig substituiert sind (2,3-Dimethylpyridin/3-Methylpyridin), was ein Beleg dafür ist, dass sterische Einflüsse in unmittelbarer Umgebung der Bindungsstelle einen merklichen Einfluss auf die Bindungsaaffinität für das anisotrope Boriniumkation haben, das nun nicht mehr mit dem kleinen, kugelsymmetrischen Proton zu vergleichen ist.

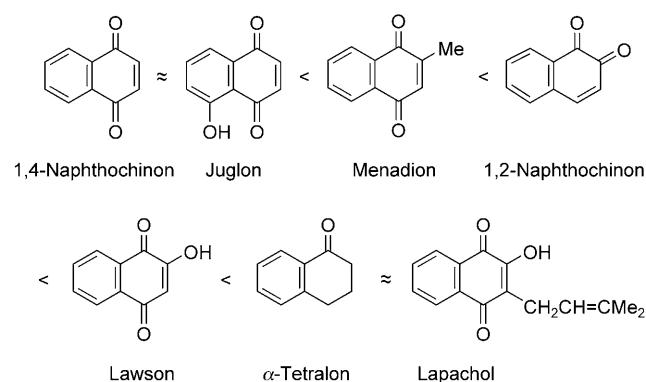
Um verlässlichere thermochemische Daten zu erhalten, untersuchten Cooks und Mitarbeiter die Kinetik von Reaktionen der Boriniumionen B(OMe)₂⁺ und HBOMe⁺ mit einer großen Zahl von Pyridinen. Detektiert wurde die konkurrierende Dissoziation von masseselektierten Cluster-Ionen unter den Bedingungen der kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) oder metastabiler Ionen.^[65] Zur Auswertung wird so vorgegangen, dass man die Geschwindigkeiten der konkurrierenden Dissoziation kationischer Diaddukte A-M⁺-B misst und daraus den Affinitätsunterschied $\Delta(M^+)$ des Kations bezüglich der beiden Substrate A und B bestimmt. Messgrundlage ist die Verteilung der Monoaddukte [AM⁺]/[BM⁺] [Gl. (9)].

$$\ln \frac{[\text{AM}^+]}{[\text{BM}^+]} = \frac{\Delta(M^+)}{RT_{\text{eff}}} \quad (9)$$

Dieses Verfahren ist empfindlich genug, um auch geringe thermochemische Unterschiede zu erfassen, und wurde bereits vielfach zur Messung von Protonenaffinitäten eingesetzt. Auch Elektronenaffinitäten und Affinitäten kleiner Ionen (NH₄⁺, NO₂⁺, OCNCO⁺, SiCl⁺, SiCl₃⁺, SF₃⁺) wurden auf diese Weise bestimmt.^[65,67]

Brodbelt und Mitarbeiter nutzten ebenfalls das B(OMe)₂⁺-Ion, um die relativen Basizitäten und Bindungs-

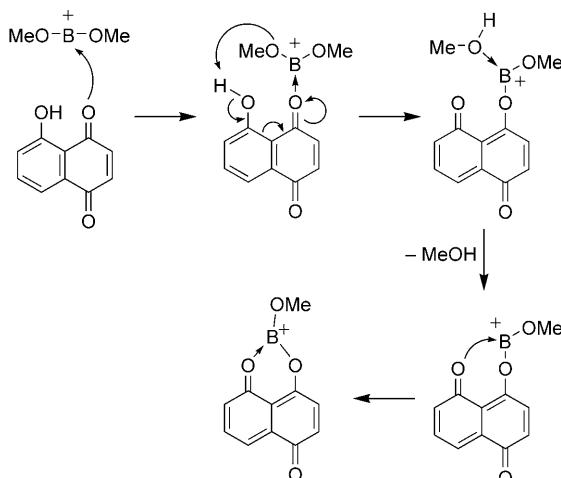
affinitäten einer Reihe bioaktiver Moleküle verschiedener Klassen zu bestimmen.^[55,68,69] Hierbei wurde die Ionenfallenmassenspektrometrie eingesetzt,^[59] um die Reaktionen isolierter B(OMe)₂⁺-Ionen mit Chinonen (Q) zu untersuchen.^[69] In den meisten Fällen entstand ein Chinon-Borinium-Addukt (Q1)·B(OMe)₂⁺ als Primärprodukt (diese konnten auch isoliert werden). Nach der Zugabe eines zweiten Chinons (Q2) lassen sich durch Analyse der relativen Signalintensitäten von (Q1)·B(CH₃O)₂⁺ und (Q2)·B(CH₃O)₂⁺ die relativen Affinitäten ableiten. Die Reihenfolge der relativen Affinitäten (Schema 11) folgt im Wesentlichen den Gasphasenbasizitäten. Eine Ausnahme machen 1,2-Naphthochinon und Lawson, bei denen sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem sekundären Hydroxyproton und dem Boriniummethoxid die Reihenfolge umkehrt.



Schema 11. Relative Affinitäten von Chinonen für das BOMe₂⁺-Ion.

Auch wenn viele dieser Addukte verhältnismäßig stabil sind, kann die Anwesenheit eines direkt benachbarten Hydroxysubstituenten bei Kollisionsanregung zu weiteren Reaktionen führen. Es wurde vorgeschlagen, dass dabei zuerst ein intramolekularer Protonentransfer des aciden Hydroxyprotons auf eines der Methoxysauerstoffe im Q-B(OMe)₂⁺ abläuft und dann der Komplex unter Freisetzung von Methanol zerfällt. Im Fall des Juglons führt dies zur Bildung eines tricyclischen Boreniumions (Schema 12), das ein interessantes Molekül für eine Synthese in Lösung ist.

Komplexe organische Substrate, die mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, sind ebenfalls zur Ermittlung der Reaktivitäten von Boriniumionen in der Gasphase herangezogen worden. Barbiturate sind weit verbreitete pharmazeutische Substanzen, die derivatisierte (z.B. mit Carbonyl- und Aminosubstituenten) Pyrimidinringe als Kernbaustein enthalten. Die Reaktionen von Barbituraten mit dem Dimethoxyboriniumion lieferten wertvolle Informationen über die Bindungsaaffinitäten dieses stark Lewis-sauren Reagens gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen.^[68] Eine Testreaktion von Barbital mit dem Boriniumion liefert ein CI-MS-Signal, das einem Borinium-Barbital-Addukt abzüglich eines Methanolmoleküls zugeordnet werden kann. Über die Regioselektivität des nucleopilen Angriffs sagt dieser Befund zunächst wenig aus – vorgeschlagene Reaktionsmechanismen beinhalten entweder eine Bindung an den Sauerstoff oder an den Stickstoff. Weitere vergleichende Studien mit Piperidin,



Schema 12. Vorgeschlagener Mechanismus der Cyclisierung von Juglon in Gegenwart von $\text{B}(\text{OMe})_3^+$.

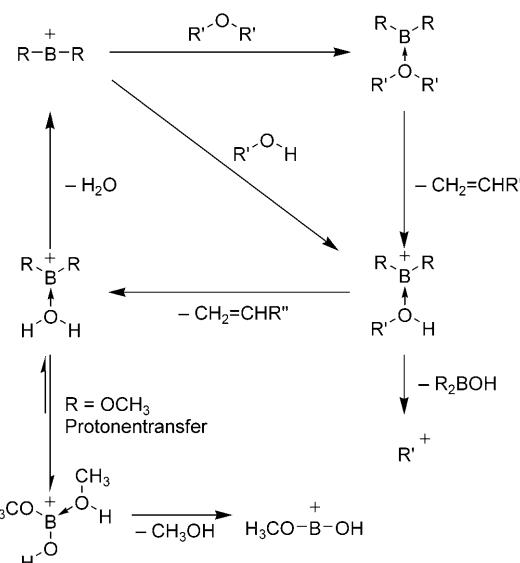
Cyclohexanon und Glutarimid belegten anschließend, dass im Barbitalring der Stickstoff die thermodynamisch bevorzugte Bindungsstelle ist, obwohl Carbonylgruppen eine deutlich höhere Lewis-Basizität haben als Amid-Stickstoffe. Diese Beobachtung ist im Einklang damit, dass man in kondensierter Phase eine große Zahl an stabilen Borkationen mit Stickstoffliganden kennt, während es nur wenige vergleichbare Kationen mit Alkoxyliganden gibt.^[3] Die beobachteten Affinitäten weisen außerdem darauf hin, dass benachbarte Carbonylgruppen die Bindungsaffinität der Amidfunktion herabsetzen können.

3.1.2. Reaktionen in der Gasphase

In vielen Fällen reagieren Boriniumionen, die durch Elektronenionisation von Boran- oder Borat-Vorstufen erzeugt wurden, glatt und verhältnismäßig selektiv mit organischen Substraten. Die Verteilung der ionischen Produkte ist überschaubar und liefert wertvolle strukturelle Informationen über die Substrate (siehe z.B. die Reaktionen mit Chinonen in Abschnitt 3.1.1). Boriniumionen können daher als ausgezeichnete Ionisierungsreagentien für die massenspektrometrische Analyse von organischen Molekülen dienen. Dabei muss angemerkt werden, dass die in der Gasphase beobachteten Reaktivitäten unter stark idealisierten, solvatisierungsfreien Bedingungen Gültigkeit haben und nicht ohne Vorbehalte auf die kondensierte Phase übertragen werden können. Aus diesem Grund wollen wir die Diskussion der Gasphasenstudien auch auf einige repräsentative Beispiele beschränken.

Mit die ersten Gasphasenstudien zur Reaktivität von Boriniumkationen betrafen die Reaktionen von BMe_2^+ und $\text{B}(\text{OMe})_2^+$ mit einer Reihe von Ethern ($\text{R}'\text{OR}'$)^[56] und Alkoholen ($\text{R}'\text{OH}$).^[70] In diesen Experimenten wurden nach der Erzeugung, Kollisionskühlung und Isolierung des Boriniumions BR_2^+ ($\text{R} = \text{Me}$ oder OMe) die Substrate $\text{R}'\text{OR}'$ oder $\text{R}'\text{OH}$ zugeführt und die ionischen Reaktionsprodukte anschließend massenspektrometrisch analysiert. Aus den Ergebnissen konnte ein Reaktionsmechanismus für die be-

obachtete Wasserabspaltung aus den Substraten ROH oder ROR abgeleitet werden (Schema 13).



Schema 13. Vorgeschlagener Mechanismus der Gasphasendehydratisierung von Alkoholen und Ethern durch Boriniumionen R_2B^+ ($R = Me$ oder OMe)^[56, 70]

Der erste Schritt in diesem Mechanismus ist notwendigerweise ein nucleophiler Angriff des Sauerstoffs am Boriniumzentrum unter Bildung eines Boreniumions ($R_2B-OR'_2^+$ oder $R_2B-O(H)R^+$). Dieser Reaktionsverlauf wird durch die Ergebnisse analoger Reaktionen von Ethern mit elektrophilen Verbindungen gestützt: In saurer Umgebung werden Ether zunächst zum Oxonium-Ion protoniert und reagieren anschließend unter Verlust einer Alkyl- oder Arylgruppe (induziert durch das Gegenion) zum Alkohol.^[71] Unter Gasphasenbedingungen ist eine Wechselwirkung des Boreniumions mit einem Gegenion unwahrscheinlich, und die Bildung der ionischen Produkte spricht für die vermutete C-O-Bindungsspaltung unter Verlust eines neutralen Alkens über ein protonengebundenes Addukt. Während Ether notwendigerweise zwei schrittweise verlaufende Alken-Eliminierungen eingehen, müssen Alkohole diese Reaktion nur einmal durchlaufen, um das ionische Produkt $R_2BOH_2^+$ oder das stabilisierte Umlagerungsprodukt $(HO)RB-RH^+$ zu liefern. Der Grad, zu dem die Alken-Eliminierung gegenüber der Bildung eines Alkylkations bevorzugt ist, hängt von der Stabilität des Alkylkations ab. Die Alken-Eliminierung dominiert bei Alkoholen und Ethern mit kurzen Alkylketten. Wie aus dem in Schema 13 vorgeschlagenen (und später experimentell bestätigten) Mechanismus hervorgeht, unterliegen Verbindungen, die keine Alkene eliminieren können (z.B. Methanol oder Alkylmethylether), auch keiner Dehydratisierung, sodass ihre Stoßaktivierung lediglich zur Dissoziation von Methanol aus dem Boreniumion führt. Obschon die protonenkatalysierte Dehydratisierung in der Gasphase gut bekannt ist, bleibt die glatt verlaufende ionische Dehydratisierung von Alkohol- oder Etherfunktionen durch Boreniumionen bemerkenswert.

Mithilfe dieser Untersuchungsmethoden (der Reaktionen von Boriniumionen wie $\text{B}(\text{OMe})_2^+$ mit einer Reihe organischer Substrate) wurden Reaktivitätsmuster identifiziert, wie sie für die Komplexierung der Substrate am Bor erwartet werden. Die *cis*- und *trans*-Isomere der 1,2-Cyclopentadiole zeigen wegen ihrer unterschiedlichen Strukturen unterschiedliche Reaktivität.^[64,72] Fünfgliedrige Acetale und Ketale reagieren mit dem Dimethoxyboroniumkation^[61] und auch mit dem deutlich elektronenreicherem Bis(dimethylamino)boroniumkation ($\text{B}(\text{NMe}_2)_2^+$)^[62] im Sinne einer *trans*-Acetalisierung durch Eliminierung von z.B. Aceton. Vergleichbare Reaktivitätsmuster wurden bei den Reaktionen dieser Substrate mit Phosphoniumionen wie $\text{OP}^+(\text{OMe})_2$ beobachtet.^[73] Kenttämaa und Mitarbeiter untersuchten außerdem die Reaktivität von Boriniumionen mit Aldehyden und Ketonen.^[74] Kleinere Moleküle wie Acetaldehyd, Propionaldehyd, Aceton und 2-Butanon neigen zur Bildung stabiler Addukte, während aus Molekülen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen in der Alkylkette unter C-C-Spaltung kleinere Aldehyde oder Hydroxygruppen abstrahiert werden. Die FT-ICR-Massenspektrometrie wurde eingesetzt, um die Reaktionen von Boriniumkationen mit einer Reihe von Methyl- und Ethylestern^[70,75] sowie mit organischen Amiden^[63,76] zu untersuchen.

In den oben beschriebenen Studien kamen verhältnismäßig stabile Boriniumionen mit elektronenreichen Substituenten (Me, OMe, NMe₂) zum Einsatz. Das Gasphasenverhalten des einfachsten Boriniumions, BH_2^+ , war lange Gegenstand der Forschung, die experimentellen Voraussetzungen für das Studium dieses Ions sind jedoch erst seit kurzem durch die Einführung neuer MS-Techniken gegeben. Es wurde gefunden, dass BH_2^+ mit einfachen Molekülen wie H₂ und CH₄ generell nach einem Additionsmechanismus mit anschließender H₂-Eliminierung reagiert.^[20] Bei der Umsetzung mit D₂ tritt ein Isotopenaustausch auf, der Modellstudien zufolge über die Anlagerung von H₂ an Bor (über eine Dreizentren-Zweielektronen(3c2e)-Bindung) unter Bildung von BH_4^+ verläuft, das nach Umlagerung der Liganden wieder dissoziert. Ähnliche Rechnungen durch Olah und Mitarbeiter zur Struktur des BH_4^+ -Ions sagen voraus, dass der Hauptanteil der Ladung am Bor verbleibt und ein ebenfalls beträchtlicher Anteil im 3c2e-H₂-Fragment lokalisiert ist (2×0.19 e).^[77] Bei höheren Wasserstoffdrücken fanden sich Hinweise für die Existenz des als Boreniumion anzusehenden Intermediats $[\text{BH}_2(\text{H}_2)]^+$ sowie für das Diaddukt $[\text{BH}_2(\text{H}_2)_2]^+$ (ein Boreniumion).

Die Reaktionen von Methan und CH₃⁺ verlaufen im Allgemeinen sehr ähnlich. In Experimenten mit deuteriummarkiertem BD₂⁺ wurde im Fall von Methan allerdings eine größere Selektivität gefunden (selektive Eliminierung von HD), während die Reaktion mit CH₃⁺ zu statistisch verteilten Produkten führt. Die Reaktionen mit Ethan verlaufen ebenfalls über eine Addition mit nachfolgender Eliminierung von H₂ oder CH₄. Der beobachtete Mechanismus – Addition mit anschließender H₂-Eliminierung – wird auch bei Reaktionen mit anderen kleinen Molekülen wie H₂O, H₂S und NH₃ beobachtet.

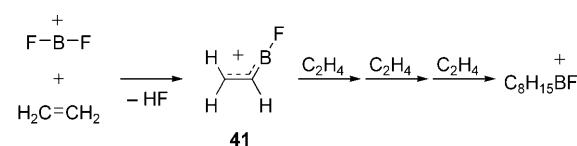
Olah und Mitarbeiter simulierten in DFT-Studien auf dem B3LYP/6-311G**-Niveau das Verhalten der Ionen BH₂⁺ und

BCl₂⁺ in Reaktionen mit einfachen Aldehyden und Alkenen.^[78] Demnach assoziieren Aldehyde mit ihrem Sauerstoffatom an das Boriniumion und bilden nichtplanare allylische Spezies. Während das Addukt mit BH₂⁺ durch Hydridverschiebung von der BH₂-Gruppe zum Carbonylkohlenstoffatom weiterreagieren kann, ist eine analoge Chloridübertragung den Rechnungen zufolge endotherm. Das Addukt aus dem Boriniumion und Ethylen beschreibt hingegen eine 3c-2e-Bindung (unter Beteiligung des Bors und zweier Kohlenstoffatome), die im Falle des BCl₂⁺-Ions unsymmetrisch ist. Der Hydridtransfer von der BH₂-Gruppe ist den Rechnungen zufolge weniger exotherm als im Falle der Aldehyd-Addukte, und statt eines Chloridtransfers ist eine Umlagerung in eine stabile cyclische Chloroniumstruktur bevorzugt. Weiter wurde berechnet, dass die Reaktionen von BH₂⁺ und BCl₂⁺ mit Propylen zu unverbrückten Strukturen führen und der Hydrid- oder Chloridtransfer endotherm ist bzw. nicht auftritt.

3.1.3. Gasförmiges BF₂⁺ als Oligomerisierungsinitiator für olefinische Monomere

Katalysatoren für die Olefinpolymerisation sind idealerweise koordinativ wie auch elektronisch ungesättigt, zum einen um freie Bindungsstellen für das Monomer bereitzustellen, zum anderen um die Monomerkupplung zu beschleunigen. Zweifach koordinierte Boriniumionen erfüllen beide Anforderungen, und so waren diese die ersten Borkationen, die auf eine Anwendung als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation getestet wurden.

Bohme und Mitarbeiter konnten mithilfe der SIFT-Technik (SIFT = selected ion flow tube)^[81] die Gasphasenoligomerisierung von Olefinmonomeren wie Ethylen, Propylen, Isobuten, *cis*-2-Buten und Styrol in Gegenwart von BF₂⁺ (erzeugt durch Elektronenbeschuss von reinem BF₃ mit 55–80 eV) beobachten.^[79,80] Nach Zuführung in das Strömungsrohr reagiert Ethylen mit dem Boroniumion unter HF-Eliminierung, wie das Auftreten eines neuen, dem Boroniumkation **41** zugeordneten Signals anzeigen (Schema 14).



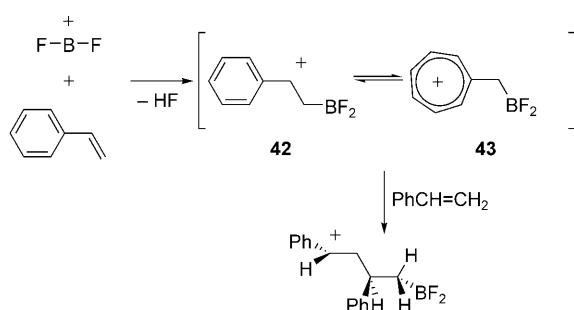
Schema 14. Ethylen-Oligomerisierung durch BF₂⁺.

Einhergehend mit der Addition des BF₂⁺-Ions beobachtet man die stufenweise Aufnahme dreier Ethyleneneinheiten durch **41**. Allerdings zeigen die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten, dass die Ethylenaufnahme dabei zunehmend langsamer wird.

Rechnungen auf dem 6-31G*-Niveau sagen eine mit $-58 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich exotherme Ethylenaddition an BF₂⁺ voraus. Eine Mulliken-Populationsanalyse der beiden Resonanzstrukturen (Bor- und Carbokation) ergab, dass die positive Ladung bevorzugt am Bor lokalisiert ist. Dies wird durch STO-3G-Rechnungen für den nachfolgenden Angriff

von **41** am Ethylen bestätigt; die Rechnungen besagen, dass ein Angriff am Borzentrum um 38 kcal mol^{-1} günstiger ist als ein Angriff an einem terminalen Carbeniumzentrum. Alle weiteren Polymerisationsschritte werden jedoch am terminalen Carbeniumzentrum ablaufen. Ähnliche Resultate erhält man für die Oligomerisierung von Acetylen,^[80] während vergleichbare Reaktionen von *cis*-2-Buten und Isobuten aufgrund von Isomerisierungsprozessen komplexer sind.

Im Unterschied zu den komplexen Reaktionen der Butene entsteht bei der Addition von Styrol an BF_2^+ nur ein einziges Primärprodukt, von dem man annimmt, dass es sich um das Ion **42** handelt, das außerdem mit dem substituierten Tropylium-Ion **43** im Gleichgewicht stehen kann. Experimentell wurde gefunden, dass sich nur ein weiteres Styrolmolekül anlagert (Schema 15). Es wird vermutet, dass



Schema 15. Vermutliche Reaktion von BF_2^+ mit zwei Äquivalenten Styrol.

unter optimierten Bedingungen eine weitere Polymerisation eintreten könnte. Ein wiederum anderer Reaktionsverlauf wird mit Propylen beobachtet, welches das Ion C_3H_5^+ bildet und anschließend eine Terminierungsreaktion eingreift.

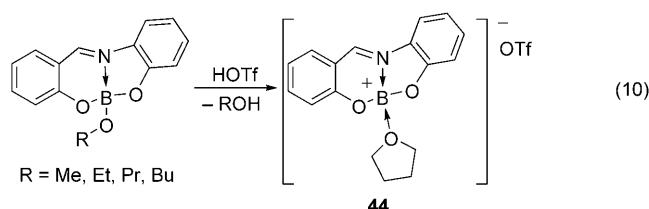
3.2. Synthesen mit Borkationen in kondensierter Phase

Seit den ersten Studien über kationische Borverbindungen in kondensierter Phase im Jahre 1955^[22] war das Hauptaugenmerk der Forschung vornehmlich auf neue Struktur motive und Bindungssituationen gerichtet. Dessen ungeachtet ließen die vielfältigen Informationen, die über Borkationen und analoge Verbindungen der höheren Borgruppenelemente gesammelt wurden,^[2] auch mögliche Anwendungen dieser elektrophilen Spezies in Erscheinung treten. In neueren Studien wurden Konzepte erarbeitet, um sich die hohen Reaktivitäten zunutze zu machen, vor allem für Anwendungen in kondensierter Phase. Bislang nachgewiesen wurde ein katalytisches Verhalten von Borkationen in Polymerisationsreaktionen (siehe auch Abschnitt 3.1.3 zu Polymerisationen in der Gasphase) und als enantioselektive Lewis-saure Aktivatoren in Diels-Alder-Reaktionen.

3.2.1. Polymerisation von Propylenoxid mit einem Boronium-katalysator

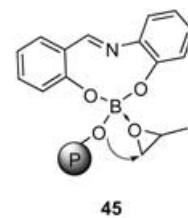
Anknüpfend an Berichte über die Polymerisation von Propylenoxid (PO) in Gegenwart von katalytischen Alumi-

niumkationen^[82] begann man mit der Untersuchung analoger Borkationenspezies. Atwood und Wei erzeugten ein basenkoordiniertes Boroniumion mit einem dreizähnigen O-N-O-Liganden und überprüften sein katalytisches Verhalten in der Polymerisation von Propylenoxid.^[83] Das Boroniumsalz **44**-OTf wurde durch Behandlung des entsprechenden Boronsäurederivats mit einer starken Protonensäure jeweils unter Verlust eines Alkoholmoleküls erhalten [Gl. (10)]. Die Re-



sonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 3.91 \text{ ppm}$ bestätigt das Vorliegen einer vierfach koordinierten Boroniumspezies mit THF als Donorligand, der vermutlich eine tetraedrische Koordinationsstelle besetzt.

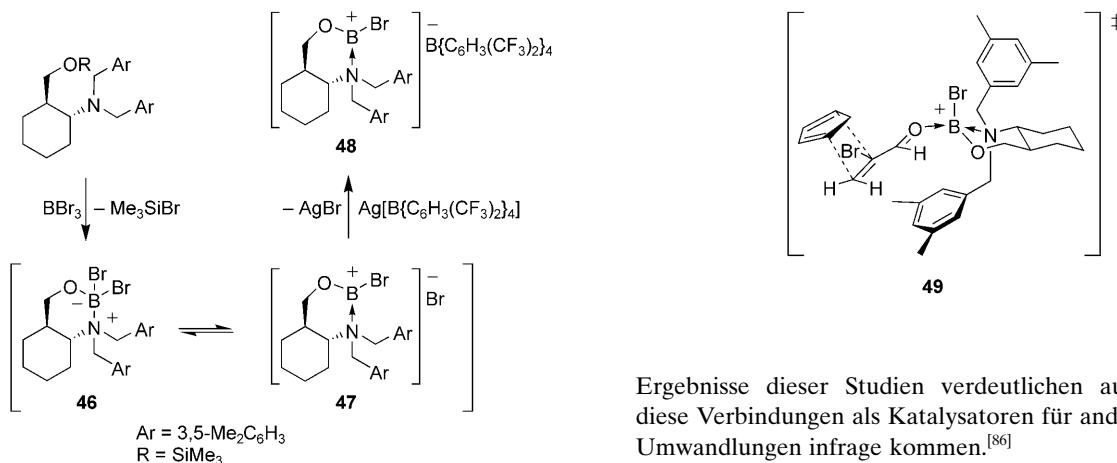
Es wurde gefunden, dass das Kation **44** Propylenoxid mit etwa gleichen Geschwindigkeiten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei leicht erhöhter Temperatur mit moderater Effizienz polymerisiert. Im vorgeschlagenen Mechanismus wird Propylenoxid durch nucleophilen Angriff des Triflat-Ions aktiviert. Anschließend folgt die Spaltung der dativen B-N-Bindung unter Bildung einer vakanten Koordinationsstelle für das eintretende Propylenoxid (wie in **45**). Ein alternativer Mechanismus würde die Spaltung einer B-O-Bindung der polymeren Kette verlangen. Da diese Bindung deutlich stärker sein sollte als eine B-N-Bindung, ist dieser Mechanismus unwahrscheinlich.



3.2.2. Enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen mit katalytischen Borkationen

Die Entwicklung von Lewis-sauren, besonders aber chiralen Katalysatoren hat die Diels-Alder-Reaktion zu einer sehr bedeutenden Methode in der organischen Synthese gemacht. Corey und Mitarbeiter^[84] entwarfen die enantiomerenreine Boreniumverbindung **46** (Schema 16) und untersuchten ihre katalytische Wirkung bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit α,β -ungesättigten Aldehyden. Die Verbindung liegt im Gleichgewicht mit dem Ammoniumboratylid **47** vor. Das Gleichgewicht wird auf die Seite der vollständig ionischen Form **48** verschoben, wenn man die Reaktion der Katalysatorvorstufe mit BBr_3 in Gegenwart von $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}(\text{CF}_3)_2]_4$ durchführt. Eine quantitative Umwandlung in die Form **48** wird zwar nicht erreicht, die Aktivität der Gleichgewichtsmischung ist aber hinreichend hoch.

Die Ergebnisse für die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit einer Serie von α,β -ungesättigten Aldehyden in

**Schema 16.** Synthese des Boreniumkatalysators **48**.

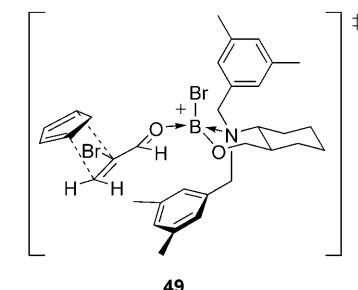
Gegenwart von 10 Mol-% **46/47** sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die *exo/endo*-Verhältnisse wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Enantioselektivitäten wurden

Tabelle 3: Enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien mit α,β -ungesättigten Aldehyden in CH₂Cl₂ (Reaktionstemperatur –94 °C, Reaktionszeit 2 h).

Dienophil	<i>exo/endo</i>	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%] (Konfig.)	Produkt
	94:6	99	95 (2R)	
	88:12	99	90 (2S)	
	>98:2	99	91	
	>98:2	88	89	
	>98:2	99	96	

durch Reduktion der Produkte zu den entsprechenden Alkoholen mit NaBH₄, Überführung in die Mosher-Ester und ¹H-NMR-Analyse extrapoliert. Anhand der Befunde wurde ein Übergangszustand **49** postuliert, in dem die Unterseite durch einen Arylring sterisch blockiert ist, während der zweite Arylring die Rotation des eintretenden Cyclopentadiens einschränkt. Eine am Hydrochloridsalz des Vorstufenliganden durchgeführte Röntgenstrukturanalyse lässt eine sehr ähnliche Anordnung der aromatischen Substituenten erkennen und stützt somit den vorgeschlagenen Übergangszustand.

Basierend auf diesen ersten Arbeiten von Corey und Mitarbeitern wurde über mehrere verwandte Oxaazaborolidine berichtet, die ebenso als hoch enantioselektive Katalysatoren bei Diels-Alder-Kondensationen fungieren.^[85] Die



Ergebnisse dieser Studien verdeutlichen außerdem, dass diese Verbindungen als Katalysatoren für andere organische Umwandlungen in Frage kommen.^[86]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Kationische Borverbindungen wurden vor einem halben Jahrhundert entdeckt, und obwohl ständig auf diesem Gebiet geforscht wurde, hat man gerade erst damit begonnen, die hohen Lewis-Aciditäten und Reaktivitäten dieser Verbindungen für praktische Anwendungen zu nutzen. Fortschritte im Ligandendesign und die Entwicklung schwach koordinierender Anionen haben neue Wege aufgezeigt, um diese hochgradig instabilen Verbindungen zu erzeugen und in kondensierter Phase zu untersuchen. Zugleich trugen ausgewählte massenspektrometrische Techniken dazu bei, die Reaktivitäten dieser Spezies in Gasphasenexperimenten zu kartieren, um auf der Grundlage dieser Informationen Anwendungen gezielt zu erschließen.

Wie mehrfach angesprochen wurde, stehen wir bei der Entwicklung solcher Anwendungen noch am Anfang. Besonders vielversprechend scheint der Einsatz von speziell entwickelten Borkationen als Lewis-Säure-Katalysatoren in Polymerisationen und organischen Reaktionen zu sein. Der Einbau von kationischem Bor in organische Heterocyclen oder Übergangsmetallocene führt zu weiteren Verwendungsmöglichkeiten, z. B. als redoxaktive und optische Materialien. Darüber hinaus eröffnen kationische Borverbindungen, die z. B. mit Ammoniumkationen isoelektronisch sind, gänzlich neue Forschungsfelder im Bereich der bioorganischen Chemie. Die Chemie kationischer Borverbindungen ist im Begriff, einen Quantensprung zu erleben, und wir hoffen, mit dem vorliegenden Aufsatz weitere Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet einzuleiten.

Eingegangen am 3. Februar 2005
Übersetzt von Dr. Stefan von Ahsen, Verden

- [1] a) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434, zit. Lit.; b) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *52*, 1–77.
- [2] D. A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 407–430.
- [3] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418, zit. Lit.
- [4] O. P. Shitov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii, S. S. Novikov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 905–922.

- [5] G. E. Ryschkewitsch in *Boron Hydride Chemistry* (Hrsg.: E. L. Muetterties), Academic Press, New York, **1975**, S. 223–239.
- [6] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772.
- [7] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716.
- [8] B. Rasthofer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1984**; einige Details dieser Arbeit sind in Lit. [3] veröffentlicht.
- [9] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 313–324.
- [10] a) C. K. Narula, H. Nöth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1023–1024; b) C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4147–4152; c) C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532–2539.
- [11] R. Köster in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed., Vol. 13/3a, **1984**, S. 1, 12.
- [12] W. F. Schneider, C. K. Narula, H. Nöth, B. E. Bursten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3919–3927.
- [13] S. Courtenay, J. Y. Mutus, R. W. Schurko, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 516–519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 498–501.
- [14] V. H. Dibeler, F. L. Mohler, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 987–989.
- [15] a) R. W. Law, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1086–1087; b) B. C. Tollin, R. Schaeffer, H. J. Svec, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 273–278; c) O. Osberghaus, *Z. Phys.* **1950**, *128*, 366–377; d) Y. Wada, R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1588–1590; e) P. J. Fallon, P. Kelly, J. C. Lockhart, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1968**, *1*, 133–139; f) R. H. Cragg, J. F. J. Todd, A. F. Weston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1373–1375; g) R. L. Hettich, T. Cole, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, *81*, 203–215.
- [16] M. K. Murphy, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1433–1440.
- [17] M. M. Kappes, J. S. Uppal, R. H. Staley, *Organometallics* **1982**, *1*, 1303–1307.
- [18] R. Srinivas, S. Vivekananda, S. J. Blanksby, D. Schröder, H. Schwarz, L. M. Fell, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *197*, 105–111.
- [19] a) M. Attinà, F. Cacace, A. Ricci, F. Grandinetti, G. Occhiucci, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 66–68; b) J. S. Ogden, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1645–1652.
- [20] C. H. DePuy, R. Garayev, J. Hankin, G. E. Davico, M. Krempf, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5086–5092.
- [21] R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5676–5682.
- [22] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084–6085.
- [23] a) D. R. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4–8; b) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 8–12; c) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 12–15; d) R. W. Parry, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 15–20; e) S. G. Shore, P. R. Girardot, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 20–24.
- [24] J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 716–720.
- [25] a) H. Nöth, B. Rasthofer, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1058–1068; b) S. Weber, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1984**; c) H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2144–2146; d) H. Nöth, B. Rasthofer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2075–2079.
- [26] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3849–3855.
- [27] J. Rissler, M. Hartmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2834–2841.
- [28] M. Möhlen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 177–178.
- [29] a) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; b) D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217; c) D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [30] P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1091–1098.
- [31] N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2197–2201.
- [32] A. H. Cowley, Z. Lu, J. N. Jones, J. A. Moore, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2562–2564.
- [33] a) D. P. Gates, A. R. McWilliams, R. Ziembinski, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1489–1503; b) D. P. Gates, R. Ziembinski, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2367–2369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2277–2279.
- [34] I. Ghesner, W. E. Piers, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2005**, 2480–2482.
- [35] E. Vedejs, T. Nguyen, D. R. Powell, M. R. Schrimpf, *Chem. Commun.* **1996**, 2721–2722.
- [36] M. G. Davidson, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, I. S. Neretin, K. Wade, *Chem. Commun.* **1999**, 1649–1650.
- [37] D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, W. Weuter, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 293–304.
- [38] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, W. A. Brett, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 318–320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 302–304.
- [39] G. Agrifoglio, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 159–162.
- [40] J. H. Davis, Jr., J. D. Madura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2729–2730.
- [41] T. G. Hodgkins, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2140–2148.
- [42] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167.
- [43] F. F. de Biani, T. Gmeinwieser, E. Herdtweck, F. Jäkle, F. Laschi, M. Wagner, P. Zanello, *Organometallics* **1997**, *16*, 4776–4787.
- [44] E. Herdtweck, F. Jäkle, M. Wagner, *Organometallics* **1997**, *16*, 4737–4745.
- [45] L. Ding, K. Ma, G. Dürner, M. Bolte, F. F. de Biani, P. Zanello, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1566–1573.
- [46] R. E. Dinnebier, L. Ding, K. Ma, M. A. Neumann, N. Tanpipat, F. J. J. Leusen, P. W. Stephens, M. Wagner, *Organometallics* **2001**, *20*, 5642–5647.
- [47] H. A. Jenkins, C. L. Dumaresque, D. Vidovic, J. A. C. Clyburne, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1398–1403.
- [48] a) P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2488–2493; b) P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kübler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1927–1929.
- [49] U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kübler, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5531–5538.
- [50] A. Voigt, S. Filippone, C. L. B. Macdonald, J. D. Gorden, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2002**, 911–912.
- [51] P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 339–340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 330–331.
- [52] O. Kwon, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10133–10138.
- [53] A. Blumenthal, H. Beruda, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1005–1006.
- [54] S. M. Draper, C. E. Housecroft, J. E. Rees, M. S. Shongwe, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1992**, *11*, 2356–2367.
- [55] E. C. Kempen, J. S. Brodbelt, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 846–854.
- [56] T. D. Ranatunga, H. I. Kenttämaa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8600–8604.
- [57] a) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 282–283; b) J. T. Farrell, Jr., P. Lin, H. I. Kenttämaa, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *246*, 227–232.

- [58] J. R. de Laeter, *Applications of Inorganic Mass Spectrometry*, Wiley, Toronto, 2001.
- [59] J. N. Louris, R. G. Cooks, J. E. P. Syka, P. E. Kelley, G. C. Stafford, Jr., J. F. J. Todd, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1677–1685.
- [60] J. C. Schwartz, K. L. Schey, R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *101*, 1–20.
- [61] F. Wang, W. A. Tao, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, R. G. Cooks, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3213–3223.
- [62] W. A. Tao, X. Zheng, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 1215–1221.
- [63] X. Zheng, W. A. Tao, R. G. Cooks, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2001**, *12*, 948–955.
- [64] H. Suming, C. Yaozu, J. Longfei, X. Shuman, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 719–723.
- [65] S. Ma, P. Wong, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 159–166.
- [66] J. J. Isbell, J. S. Brodbelt, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1418–1420.
- [67] a) R. G. Cooks, T. L. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1279–1281; b) S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1313–1317.
- [68] A. Colorado, J. Brodbelt, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 403–410.
- [69] B. J. Hall, J. S. Brodbelt, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *155*, 123–131.
- [70] T. D. Ranatunga, H. I. Kenttämaa, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 18–27.
- [71] G. Bouchoux, Y. Hoppilliard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9110–9115.
- [72] D. T. Leeck, T. D. Ranatunga, R. L. Smith, T. Partanen, P. Vainiotalo, H. I. Kenttämaa, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *141*, 229–240.
- [73] a) S. Kobayashi, R. Tokunoh, M. Shibasaki, R. Shinagawa, K. Murakami-Murofushi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4047–4050; b) F. Wang, S. Ma, W. A. Tao, R. G. Cooks, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 399–401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 386–389.
- [74] T. D. Ranatunga, J. M. Kennedy, H. I. Kenttämaa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5200–5207.
- [75] K. K. Thoen, D. Tutko, T. D. Ranatunga, H. I. Kenttämaa, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, *7*, 1138–1143.
- [76] E. Uggerud, L. Bache-Andreassen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1917–1930.
- [77] G. Rasul, G. A. Olah, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1278–1281.
- [78] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Rasul, *ARKIVOC* **2002**, 7–18.
- [79] a) L. Forte, M. H. Lien, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 87–92; b) L. Forte, M. H. Lien, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1576–1583.
- [80] L. Forte, M. H. Lien, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1629–1635.
- [81] D. W. Grattan, P. H. Plesch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1734–1744.
- [82] D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 63–70.
- [83] P. Wei, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4934–4938.
- [84] Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5502–5503.
- [85] a) E. J. Corey, T. Shibata, T. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3808–3809; b) D. H. Ryu, T. W. Lee, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9992–9993; c) Q.-Y. Hu, G. Zhou, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13708–13713.
- [86] Ein Beispiel ist die enantioselektive Cyansilylierung von Aldehyden und Ketonen: a) D. H. Ryu, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8106–8107; b) D. H. Ryu, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5384–5387.