

Lithiumboryl – ein Synthon für das nucleophile Borylanion

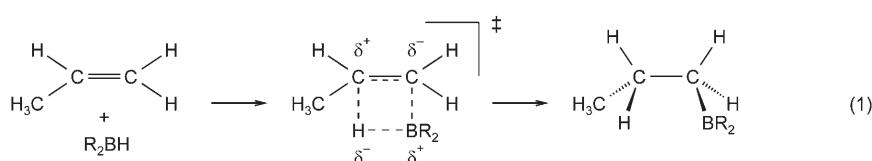
Holger Braunschweig*

Stichwörter:

Bor · Boryle · Organoborane

Die Funktionalisierung organischer Substrate durch Borylierung, die Anbindung einer R_2B -Gruppe an ein Kohlenstoff- oder Heteroatom, ist von grundlegender Bedeutung für die organische und metallorganische Synthese. Die Arbeiten von Brown zur Hydroborierung von Alkenen markieren einen wichtigen Ausgangspunkt in diesem Bereich.^[1] Die große Bedeutung von Organoboranen für die Synthesekemie ist darin begründet, dass die R_2B -Einheit durch eine Vielzahl funktioneller Gruppen ersetzt werden kann.^[2–4] Darüber hinaus verläuft die Hydroborierung hoch regioselektiv (*anti*-Markownikow) und chemoselektiv, d.h., die Reaktion läuft bevorzugt an C=O-Doppelbindungen (und nicht an C=C-Doppelbindungen) unter Addition des Boratoms an das Sauerstoffatom ab.^[5–6]

Die Bildung von Anti-Markownikow-Produkten erfordert die Annäherung eines formal hydridischen Wasserstoffatoms an das höchstsubstituierte Kohlenstoffatom des organischen Substrats, da dieses die positive Partialladung im Übergangszustand der konzentrierten Reaktion am effektivsten stabilisiert. [Gl. (1)]. Somit belegen beide Aspekte der Selektivität konventioneller (d.h. nicht-katalysierter) Hydroborierungen eine Polarisierung der B-H-Bindung in Boranen im Sinn von $B^{\delta+}-H^{\delta-}$ sowie den elektrophilen Charakter des Borzentrums. Diese Befunde sind



im Einklang mit der etwas höheren Elektronegativität von Wasserstoff.

Neben der konventionellen Hydroborierung wurde in den letzten 15 Jahren eine Vielzahl entsprechender metallvermittelter Reaktionen untersucht. Vor allem die übergangsmetallkatalysierte Hydro-^[7–9] und Diborierung^[10] sind bereits Standardmethoden für die Synthese spezieller Organoborane. Genaue Kenntnisse über Boryl- und Bisborylkomplexe,^[11–15] die gewöhnlich als Schlüsselintermediate bei diesen homogenen Katalysen auftreten, haben die Entwicklung maßgeschneidelter Katalysatoren ermöglicht. Obwohl Übergangsmetalle gewöhnlich weniger elektronegativ als Bor sind, haben DFT-Studien an Borylkomplexen gezeigt, dass die Metall-Bor-Bindung im Sinn von $M^{\delta-}-B^{\delta+}$ polarisiert ist.^[16,17] Folglich sind nur äußerst wenige Fälle bekannt, in denen ein Borylkomplex $[L_xM-BR_2]$ als formales Synthon für ein R_2B^- -Anion dient.^[18,19] In ähnlicher Weise ist die bei der übergangsmetallkatalysierten Hydroborierung von Alkenonen oft beobachtete Umkehrung der Chemoselektivität, d.h. die bevorzugte Addition von B-H an C=C- und nicht an C=O-Bindungen, auf eine Aktivierung der C=C-Bindungen im Verlauf der Katalyse und nicht auf die formale Übertragung eines Borylions zurückzuführen.^[20]

Zusätzlich zu ihrer Bedeutung für die organische Synthese haben Organoborane in jüngster Zeit auch wegen ihrer besonderen chemischen und phy-

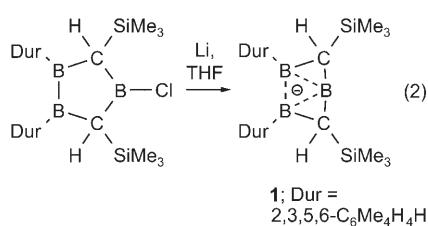
sikalischen Eigenschaften große Aufmerksamkeit erregt. Während der letzten Jahre wurde das Potenzial von Borverbindungen, z.B. als Elektronikmaterialien, molekulare Sensoren oder konjugierte Polymere, eindrucksvoll belegt.^[21–23]

Die wachsende Bedeutung borhaltiger molekularer Systeme macht neue Wege zu dieser interessanten Substanzklasse erforderlich, da Borylierungen in der Regel auf Reagentien zurückgreifen, die formal eine R_2B^+ -Einheit liefern, und somit auf Substrate beschränkt sind, die ein intrinsisch elektrophiles Borzentrum addieren. Folglich wäre ein komplementäres Synthon, das eine nucleophile Borylgruppe bereitstellt, äußerst wünschenswert. Dieses lang ersehnte Ziel der Borchemie^[24] ist jedoch nicht leicht zu erreichen. Zunächst reagieren Borane gewöhnlich als starke Lewis-Säuren, um ihren Elektronenmangel zu kompensieren. Somit führen Versuche, Verbindungen vom Typ R_2BH zu deprotonieren, oft zur Anlagerung der Base an das Borzentrum. Tatsächlich weisen entsprechende Anionen Bor in der Koordinationszahl 4 oder höher auf, was eine Nucleophilie des Borzentrums ausschließt. Außerdem werden Versuche, Borylanionen durch Reduktion von (Diorganyl)halogenboranen R_2BHal mit Alkalimetallen durch das Auftreten hochreaktiver radikalischer Spezies erschwert, die unter Insertion oder Wasserstoffabspaltung zu unerwünschten Produkten reagie-

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland
97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail:
h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

ren.^[25,26] Elektronegative Substituenten am Boratom, speziell Aminogruppen, sollten Borylanionen wesentlich effektiver stabilisieren als Alkylgruppen,^[27–29] jedoch führt die Reduktion von $(R_2N)_2B\text{Hal}$, besonders im Fall von R = Me, zur Bildung von Diboranen(4), da kleine Gruppen R die Dimerisierung von $(R_2N)_2B$ nicht verhindern können.^[30,31]

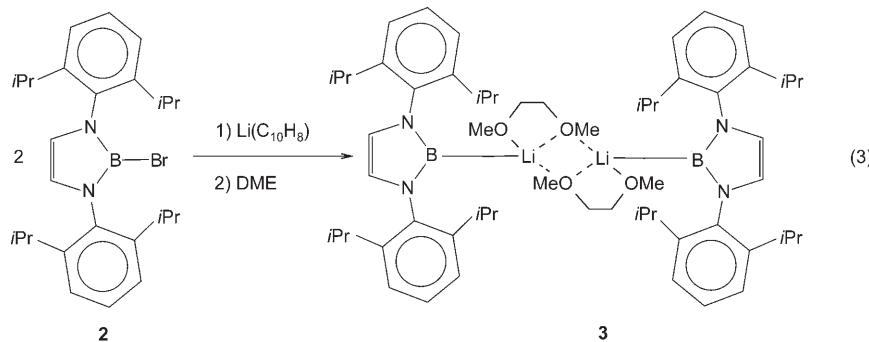
Erwähnenswert ist der Bericht von Berndt und Mitarbeitern über die vollständig charakterisierte anionische Spezies **1** [Gl. (2)]. Dieses erste Carben-Analogon von Bor lässt sich am zutref-



fendsten als bishomoaromatisches System mit starken BBB-Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen beschrieben, was zur Koordinationszahl 4 für alle Boratome führt.^[32,33]

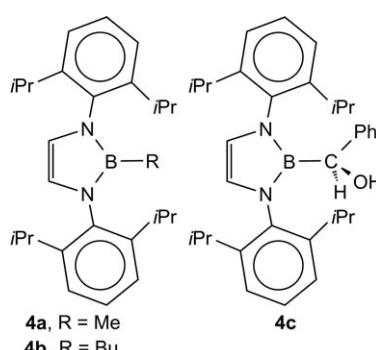
Yamashita, Nozaki und Mitarbeiter gelang es, ein stabiles, dreifach koordiniertes Borylanion durch die Reduktion des 2-Brom-1,3,2-diazaborols^[34] **2** zu synthetisieren [Gl. (3)].^[35]

Einkristalle von **3** wurden aus einer DME-Lösung erhalten, und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse belegen die dimere Struktur, in der die Li-B-Abstände (2.291(6) Å) nur geringfügig größer sind als die Summe der Kovalenzradien. Das lange gesuchte Borylanion wurde mithilfe des für N-heterocyclischen Carbene (NHC) typischen Molekülgerüstes in Verbindung mit



sperrigen Arylgruppen zur Abschirmung des reaktiven Zentrums zugänglich gemacht. Das NHC-Gerüst ist aus zahlreichen carbenähnlichen Spezies, nicht nur mit Kohlenstoff^[36] sondern auch mit Silicium^[37] Germanium^[38] und Gallium,^[39] bekannt, und Rechnungen hatten bereits vorhergesagt, dass es ein isoelektronische Borylanion ebenfalls stabilisieren würde.^[29,30]

Der wichtigste Befund von Yamashitas Untersuchungen ist der Beweis des nucleophilen Charakters des Borzentrum in **3** durch Reaktionen mit den Elektrophilen MeOTf, BuCl und PhCHO. In allen Fällen wird eine B-C-Bindung zum positiv polarisierten Kohlenstoffatom geknüpft, wobei die Produkte **4a–c** in mittleren bis guten Ausbeuten gebildet werden.



Die Synthese des ersten Borylanions liefert einen überaus wichtigen Beitrag zur Hauptgruppenelementchemie und wird einen spürbaren Einfluss auf die Organoborchemie haben. Zukünftige theoretische und experimentelle Studien könnten sich die Aufklärung der elektronischen Struktur dieser neuen Substanzklasse zum Ziel setzen. Frühere theoretische Untersuchungen nichtcyclischer Lithioborane R_2BLi kamen zu

dem Schluss, dass die negative Ladung über die Substituenten R verteilt ist (außer bei der Stammverbindung H_2BLi), betonten jedoch das Potenzial dieser Verbindungen als nucleophile Reagenzien.^[28] Berücksichtigt man die Bedeutung von NHCs für die homogene Katalyse einerseits^[40] und die elektronischen Eigenschaften von Borylliganen, speziell ihren ausgeprägten *trans*-Einfluss,^[41,42] andererseits, kann man auch von weiteren wichtigen Entwicklungen im Bereich der Borylkomplexe ausgehen.

Online veröffentlicht am 20. Februar 2007

- [1] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2582–2588.
- [2] D. E. Kaufmann, D. S. Matteson, *Science of Synthesis, Boron Compounds*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [3] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 675–683.
- [4] A. Suzuki, N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [5] H. C. Brown, B. Singaram, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 879–894.
- [6] H. C. Brown, A. Pelter, K. Smith, *Borane Reagents*, Academic Press, New York, **1988**.
- [7] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [8] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [9] M. R. Smith III, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 505–567.
- [10] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [11] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [12] G. I. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [13] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [14] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [15] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [16] K. T. Giju, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4776–4785.
- [17] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [18] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400–407.
- [19] S. Aldridge, D. L. Kays (née Coombs), A. Al-Fawaz, K. M. Jones, P. N. Horton,

- M. B. Hursthouse, R. W. Harrington, W. Clegg, *Chem. Commun.* **2006**, 2578–2580.
- [20] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879.
- [21] D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931.
- [22] F. Jäkle, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15*, 293–307.
- [23] H. Braunschweig, D. Rais, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8036–8038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7826–7828.
- [24] R. W. Auten, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3398–3401.
- [25] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 219.
- [26] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 515.
- [27] M. Wagner, N. J. R. van Eikema Hommes, H. Nöth, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 607–614.
- [28] A. Sundermann, M. Reiher, W. W. Scholler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 305–310.
- [29] N. Metzler-Nolte, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 793–795.
- [30] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Pettersson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [31] T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70.
- [32] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567–1569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1469–1472.
- [33] D. Scheschkeowitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329–1332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1272–1275.
- [34] Übersicht zu 1,3,2-Diazaborolenen: L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 39–77.
- [35] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [36] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [37] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [38] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488.
- [39] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758–9759.
- [40] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [41] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [42] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkeowitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.