

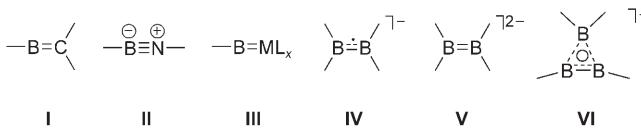
Eine neutrale, basenstabilisierte B=B-Bindung: ein Lückenschluss

David Scheschkewitz*

Bor · Donor-Akzeptor-Systeme ·
Elemente der Gruppe 13 · Mehrfachbindungen

Die einzigartige Vielfalt der organischen Chemie ist eng mit der ausgeprägten Fähigkeit der Elemente der zweiten Periode (Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff) zur Ausbildung von Doppel- und Dreifachbindungen verbunden, wodurch ein nahezu unerschöpflicher Vorrat an Reaktivitäten und Funktionalitäten bereitgestellt wird. Infolgedessen hat sich die Grundlagenforschung auch auf solche Hauptgruppenelemente konzentriert, die unter normalen Umständen keine stabilen Mehrfachbindungen ausbilden. Erst im Verlauf der letzten drei Jahrzehnte ist es für fast alle Elemente der Gruppen 13 bis 15 – mit Ausnahme des Bors (bis vor kurzem)^[1] und des Aluminiums^[2] – gelungen, stabile und elektroneutrale Derivate mit homonuklearen, niedervalenten Bindungsmodi zugänglich zu machen.

Die hohe Neigung der Gruppe-13-Elemente, insbesondere des Bors, zur Bildung von Mehrzentrenbindungen (z.B. in den polyedrischen Boranclustern),^[3] und ihre vergleichsweise geringe Tendenz zur Bildung von stabilen π-Bindungen lassen sich auf ihren charakteristischen Elektronenmangel zurückführen. Das große Potenzial ungesättigter Borverbindungen für Anwendungen in der Synthese hat dennoch zu intensiver Forschung über solche Spezies geführt, und es konnten etliche heteronukleare Mehrfachbindungssysteme des Bors realisiert werden. Vor allem die Chemie der Methylenborane **I**,^[4] der Iminoborane **II**^[5] und der Übergangsmetall-Borylenkomplexe **III**^[6] (Schema 1) ist mittlerweile



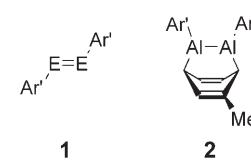
Schema 1. Mehrfachbindungsmotive bei Borverbindungen.

eingehend untersucht worden, und es wurde sogar über ein anionisches Derivat mit einer B-C-Dreifachbindung berichtet.^[7]

[*] Dr. D. Scheschkewitz
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Institut für Anorganische Chemie
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: scheschkewitz@mail.uni-wuerzburg.de

Der Aufbau von B-B-Mehrfachbindungen erwies sich als deutlich schwieriger. Bis dato konnten lediglich geladene Spezies mit (partiellem) B-B-π-Bindungscharakter isoliert werden, die vermutlich aufgrund der Coulomb-Abstoßung gegen Oligomerisierungen stabil sind. Der EPR-spektroskopischen Charakterisierung des Radikalions eines Diboran(4)-Derivats mit einer partiellen, homonuklearen π-Bindung (Typ **IV**)^[8] durch Berndt und Klusik folgten theoretische Untersuchungen von Schleyer et al.^[9] zu den verwandten dianionischen Diboraethenen **V**. Durch Reduktion der beiden Diboran(4)-Spezies Mes₂B–B(Ph)Mes (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) und Me₂N(Ph)B–B(Ph)NMe₂ konnten Power et al. 1992 erstmals stabile Derivate von **V** erhalten.^[10a–c] Über analoge Tetraamino-substituierte Derivate berichteten später Nöth und Mitarbeiter.^[10d] Die relativ kurzen B-B-Bindungen (1.566–1.636 Å) wurden mit einem signifikanten Doppelbindungscharakter erklärt. Zu diesen Beispielen gesellte sich eine Reihe anionischer Verbindungen, in denen die B-B-Bindung Bestandteil eines cyclischen π-Elektronensystems ist und somit partiellen Doppelbindungscharakter aufweist.^[11,12] Kürzlich konnten Berndt et al. ein Derivat des dreigliedrigen π- und σ-aromatischen Borats **VI** isolieren. Das Zusammenspiel einer regulären Zweizentren-Zweielektronen-Bindung mit zwei zusätzlichen Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen führt hierbei zu der kürzesten B-B-Bindung, die bislang in einer stabilen Verbindung beobachtet wurde (1.483 Å).^[13] Wie bereits erwähnt, war jedoch bis jetzt kein isolierbares, neutrales und acyclisches Derivat mit einer B-B-Doppelbindung beschrieben worden.^[1]

Die zunehmende Stabilität der Oxidationsstufe + I beim Übergang zu den schwereren Gruppe-13-Elementen ermöglichte vielmehr die Isolierung von „Dimetallen“ **1** mit den sterisch außergewöhnlich anspruchsvollen Terphenylsubstituenten Ar' (Schema 2). Die sehr lange und überaus schwache E-E-Bindung in diesen Spezies ist allerdings mit einer bereitwilligen Dissoziation in Lösung verbunden.^[2a] Die Ver-

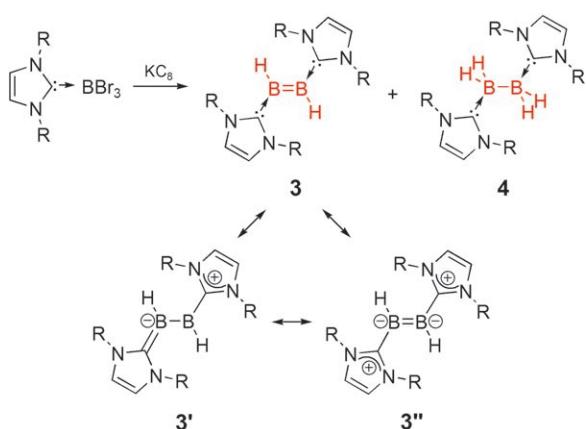


Schema 2. Schwere „Dimetallene“ **1** und Abfangprodukt **2** (E = Ga, In, Tl; Ar' = 2,6-Dip₂C₆H₃, Dip = 2,6-iPr₂C₆H₃).

wendung des gleichen Substituenten hat zudem die Erzeugung einer Spezies $\text{Ar}'\text{-AlAl-Ar}'$ ermöglicht, die wegen ihrer extrem hohen Reaktivität nur in Form des Diels-Alder-Addukts mit Toluol, **2**, isoliert werden konnte.^[14] Alle Versuche zur Herstellung einer analogen Bor-Spezies, d.h. eines Diborens(2), ergaben bislang nur CH- oder CC-Insertionsprodukte.^[15]

Eine Erklärung für den schwierigen Zugang zu stabilen Derivaten des Bors ergibt sich zwangsläufig, wenn man die elektronische Struktur der linearen Diboren(2)-Stammverbindung $\text{HB}=\text{BH}$ betrachtet. Die $\text{B}=\text{B}$ -Einheit hat ähnlich wie Acetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ zwei orthogonale und folglich entartete p_z - und p_y -Orbitale, die anders als beim Acetylen jedoch nur halb gefüllt sind. Demnach sollte $\text{HB}=\text{BH}$ einen paramagnetischen Triplett-Grundzustand aufweisen, der durch theoretische Studien vorhergesagt^[16] und experimentell durch EPR-spektroskopische Untersuchungen an photoionisiertem B_2H_6 bei 4 K in einer Edelgasmatrix überzeugend bestätigt wurde.^[17] Bereits 1987 haben Barthelat et al. einen möglichen Ansatz zur Stabilisierung einer neutralen Spezies mit einem Singulett-Grundzustand aufgezeigt. Rechnungen zufolge weist das aminosubstituierte Derivat $\text{H}_2\text{NB}=\text{BNH}_2$ einen Singulett-Grundzustand auf, der energetisch ca. 18 kcal mol⁻¹ tiefer liegt als der Triplett-Zustand.^[18] In der Folge wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um eine stabile Diaminodiboren(2)-Spezies herzustellen und zu charakterisieren. Lediglich in zwei Fällen konnte anhand von massenspektrometrischen Daten, ¹¹B-NMR-spektroskopischen Studien und/oder Abfangreaktionen die Bildung eines derartigen Diaminodiborens(2) vermutet werden, einen endgültigen Beweis blieben diese Arbeiten jedoch schuldig.^[19]

Eine weitere Strategie zur Stabilisierung von $\text{HB}=\text{BH}$ im Singulett-Zustand wurde nun von Robinson et al. beschrieben:^[1] die intramolekulare Koordination einer Lewis-Base an die unbesetzten p_z -Orbitale des Diborens(2). Die Reduktion des Säure-Base-Addukts von BBr_3 und eines N-heterocyclischen Carbens mit Kalium/Graphit lieferte eine Produktmischung, die eine Isolierung der Diboren(2)-Stammverbindung $\text{HB}=\text{BH}$ sowie des Diborans(4) $\text{H}_2\text{B}-\text{BH}_2$ in Form der basisstabilisierten Addukte **3** bzw. **4** ermöglichte (Schema 3).



Schema 3. Synthese der Diboren(2)- und Diboran(4)-Carben-Addukte **3** und **4** ($\text{R}=\text{Dip}=2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit möglichen Resonanzstrukturen **3'** und **3''**.

3 und **4** sind durch jeweils zwei Äquivalente eines N-heterocyclischen Carbens stabilisiert und wurden in mäßigen Ausbeuten isoliert, die in starkem Maße von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung abhängen.^[1]

In Übereinstimmung mit dem Vorliegen einer halbwegs starken π -Bindung lassen die durch Röntgenstrukturanalysen bestimmten Festkörperstrukturen eine deutlich kürzere B-B-Bindung in **3** (1.561 Å) als in **4** (1.828 Å) erkennen. Da sich das Diboran(4)-Bis(carben)-Addukt **4** formal durch Addition von molekularem Wasserstoff an **3** ableitet, ist davon auszugehen, dass die sterischen und elektronischen Eigenschaften ähnlich sind und sich beide Verbindungen lediglich durch den Hybridisierungszustand der Boratome sowie der Bindungsordnung der B-B-Bindung unterscheiden.

Im Rahmen der kontrovers geführten Diskussion zur Bindungssituation im anionischen $[\text{ArGaGaAr}]^{2-}$ wurde der Befund, dass die Ga-Ga-Bindung kürzer ist als in der analogen gesättigten Spezies, hauptsächlich der Wechselwirkung des Natrium-Gegenions mit der Ga-Ga-Bindung und den Arylliganden zugeschrieben, was als gewichtiges Argument gegen einen möglichen Mehrfachbindungscharakter diente.^[20] Umgekehrt ist im Fall des insgesamt elektroneutralen **3** ein Vergleich mit dem Ethan/Ethylen-System, für das eine vergleichbare Verkürzung der Bindungen beschrieben wird, offensichtlich gerechtfertigt, wenn auch der Beitrag der Resonanzstruktur **3'** zweifellos mit einer Erniedrigung der B-B-Bindungsordnung verbunden ist. Die B-C-Abstände in **3** (1.543 und 1.532 Å) sind in der Tat ca. 0.04 Å kleiner als bei einer typischen B-C-Einfachbindung, was jedoch auch der elektrostatischen Anziehung in der Resonanzstruktur **3''** zugeschrieben werden könnte. In jedem Fall stützen theoretische Untersuchungen an der Modellverbindung **3a** ($\text{R}=\text{H}$) eine Formulierung als B-B-Doppelbindung. So ist z.B. das π -bindende HOMO vorwiegend an den Boratomen lokalisiert. Sowohl die NBO-Analyse (natural bond orbital), als auch die Untersuchung der Wiberg-Bindungsindizes lassen zwar eine kleinere Bindungsordnung als 2.0 erkennen; dies ist aber zwangsläufig mit der π -Rückbindung von den Borzentren zu den Carben-Kohlenstoffatomen zu erklären. Eine ähnliche Bindungssituation wurde beispielsweise auch bei Berechnungen des verwandten CO-stabilisierten $\text{HB}=\text{BH}$ aufgefunden.^[21]

Der Mechanismus der Bildung von **3** und **4** bleibt vorerst im Dunkeln, obgleich die vorgeschlagene Abstraktion von Wasserstoff aus den Diethylether-Solvensemolekülen plausibel erscheint. Die systematische Bereitstellung des benötigten Wasserstoffs könnte hierbei der Schlüssel für eine selektivere Synthese sein, die wegen des beachtlichen Potenzials von **3** und **4** für Syntheseanwendungen von großem Interesse wäre. Insbesondere die Reaktivität des ($\text{HB}=\text{BH}$)-Carben-Addukts **3** gegenüber ungesättigten organischen Substraten sollte wegen der Möglichkeit sowohl von Additionen als auch von Hydroborierungen eine faszinierende Folgechemie eröffnen.

Online veröffentlicht am 5. Februar 2008

[1] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412.

- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047; b) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73; c) A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3866; d) M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348; e) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2822; f) C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 151; g) N. Tokitoh, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 495; h) M. Yoshiyuki, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 503; i) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [3] Kürzlich erschienene Übersichtsartikel: a) Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613; b) N. S. Hosmane, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1219; c) S. L. Shea, J. Bould, M. G. S. Londesborough, S. D. Perera, A. Franken, D. L. Ormsby, T. Jelínek, B. Štíbr, J. Holub, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1239.
- [4] Übersichtsartikel: a) J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 355; b) A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985.
- [5] Übersichtsartikel: a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123; b) H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603.
- [6] Übersichtsartikel: a) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254; b) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566; c) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535.
- [7] J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1032.
- [8] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368.
- [9] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.
- [10] a) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715; b) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082; c) P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 443; d) H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1931*.
- [11] Zweielektronen-Aromaten: a) R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **Engl.** **1985**, *24*, 788; b) C. Präsang, A. Mlodzianowska, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1175; c) M. Hofmann, A. Berndt, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 224.
- [12] Sechselektronen-Aromaten: a) G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642; b) D. Scheschkewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2936.
- [13] C. Präsang, A. Mlodzianowska, Y. Sahin, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3380.
- [14] R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784.
- [15] a) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 899; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981.
- [16] a) J. D. Dill, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402; b) G. Treboux, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4870; c) E. D. Jemmis, B. Pathak, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Chem. Commun.* **2006**, 2164.
- [17] L. B. Knight, Jr., K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842.
- [18] C. Jouany, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 52.
- [19] a) A. Meller, W. Maringgele in *Advances in Boron Chemistry* (Hrsg.: W. Siebert), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, S. 224–231; b) C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666.
- [20] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittenden, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471; b) K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2320; c) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795; d) I. Bytheway, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12133; e) T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 407.
- [21] Z.-X. Wang, Z. Chen, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Theor. Comput. Chem.* **2005**, *4*, 669.