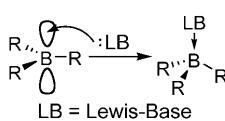


# Nucleophilie des Borzentrums in Base-stabilisierten Borol-Anionen

Makoto Yamashita\*

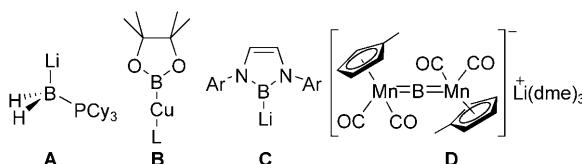
Bor · Carbene · Heterocyclen · Nucleophilie · Reduktionen

**N**eutrale Borverbindungen werden in der organischen und anorganischen Molekülchemie weithin eingesetzt. Die meisten dieser Spezies wirken als Lewis-Säuren, weil sie über ein leeres p-Orbital verfügen und folglich gegenüber Lewis-Basen, die ein freies Elektronenpaar haben, als Akzeptoren auftreten können. Die starke Acidität solcher Boratome hat ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Synthese borhaltiger Materialien eingeschränkt. Daher galt die Entwicklung nucleophiler Borreagentien als eine der wichtigsten Aufgaben in der Borchemie. Im Zuge der vergangenen zwanzig Jahren wurden vier Arten solcher nucleophiler Borreagentien beschrieben (Schema 1). Im ers-



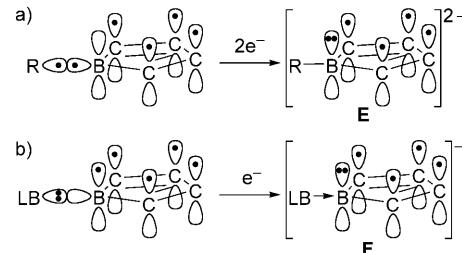
Boryl-Anion in der Boryllithiumverbindung **C**<sup>[5]</sup> ist seit 2006 bekannt. Sein anionisches Borzentrum wirkt gegenüber vielen Elektrophilen als Nucleophil, und durch Transmetallierungen sind entsprechende Borylmetallspezies zugänglich. Arbeiten zu Übergangsmetall-Borylenkomplexen<sup>[6]</sup> haben kürzlich auch zu der einzigartigen anionischen Dimetalloborylenspezies **D**<sup>[7]</sup> geführt, die über ihr nucleophiles Borzentrum mit organischen und anorganischen Elektrophilen reagieren kann.

Borole sind isoelektronisch zum Cyclopentadienyl(Cp)-Kation und verfügen über ein antiaromatices 4π-Elektronen-System; durch Aufnahme von zwei Elektronen in das leere p-Orbital des Borzentrums entsteht ein stabiles 6π-Elektronen-System wie in dem zweifach negativ geladenen **E** (Schema 2a). Entsprechende Spezies wurden in der Or-



Schema 1. Beispiele für nucleophile Borreagentien.

ten Bericht, über das Lewis-Base-stabilisierte Dihydroboryl-Anion **A**, fanden sich Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen, die die entsprechenden Substitutionsprodukte und Addukte ergaben, doch die Struktur des Reagens selbst wurde nicht charakterisiert.<sup>[1]</sup> Die Entdeckung der Borylkupferspezies **B**, die Ito und Hosomi<sup>[2]</sup> sowie Ishiyama und Miyaura<sup>[3]</sup> unabhängig voneinander aus einem Kupfersalz und Bis(pinacolato)diboran(4) erhielten, eröffnete den nucleophilen Borylkupferreagentien bald Anwendungsmöglichkeiten in vielfältigen organischen Synthesen.<sup>[4]</sup> Das einfache



Schema 2. Reduktion am Borzentrum substituierter Borole und Lewis-Base-stabilisierter Borole. (Substituenten an den Kohlenstoffatomen sind nicht gezeigt.) LB = Lewis-Base.

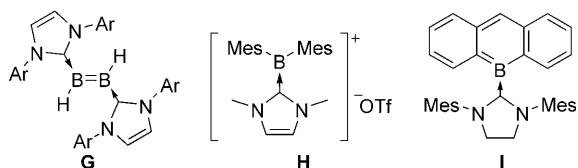
ganometallchemie als dianionische Analoga des Cp-Liganden eingesetzt.<sup>[8]</sup> Man könnte erwarten, dass auch die Reduktion eines neutralen, Lewis-Base-stabilisierten Borols, dessen p-Orbital als Folge der koordinativen Bindung der Lewis-Base über das sp<sup>2</sup>-Orbital des Borzentrums bereits ein Elektron enthält, in ähnlicher Weise die monoanionischen Lewis-Base-stabilisierten Borolderivate **F** ergibt (Schema 2b). Derartige Verbindungen konnten aber bislang weder synthetisiert noch isoliert werden.

Mithilfe von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) – durch benachbarte Stickstoffatome stabilisierte Singulettcarbene – ließen sich elektronenarme Borverbindungen wie Diboren,<sup>[9]</sup> das Boreniumkation<sup>[10]</sup> und 9-Boraanthracen<sup>[11]</sup>

[\*] Dr. M. Yamashita

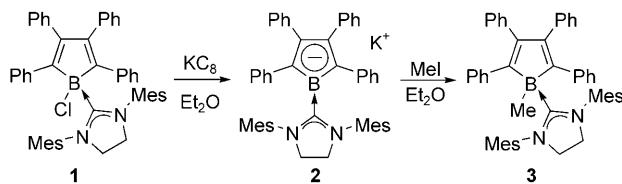
Department of Chemistry and Biotechnology  
Graduate School of Engineering,  
The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-8656 Tokyo (Japan)  
Fax: (+81) 3-5841-7263  
E-Mail: makotoy@chembio.t.u-tokyo.ac.jp

effektiv stabilisieren (Schema 3). Die starke Donorwirkung von NHCs lässt vermuten, dass diese sich auch zur Synthese der erwähnten Lewis-Base-stabilisierten Borol-Anionen eignen könnten.



**Schema 3.** NHC-stabilisierte Borerverbindungen. Ar = Dip (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), Mes (2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

Auf der Grundlage ihrer vorherigen Arbeiten zu Lewis-Base-stabilisierten Borolderivaten<sup>[13]</sup> synthetisierten Braunschweig et al. nun das NHC-stabilisierte *B*-Chlorpentaphenylborol **1** (Schema 4),<sup>[12]</sup> nach dessen Reduktion



**Schema 4.** Synthese von **2** mit einem NHC-stabilisierten Borol-Anion durch Reduktion mit KC<sub>8</sub> und die Reaktion von **2** mit Methyljodid.

mit einem Überschuss an KC<sub>8</sub> in Diethylether sie die Verbindung **2** erhielten. Das Monoanion von **2** kann als isoelektronische Spezies zum Cyclopentadienyl-Anion betrachtet werden. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **2** bei  $\delta_B = 12$  ppm ist gegenüber denjenigen von Borataalkenen oder Boroldianionen deutlich hochfeldverschoben.

Die Struktur von **2** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Das Kaliumkation bindet einerseits an den Borolring und andererseits an einen Phenylring eines zweiten Moleküls, sodass ein Dimer resultiert. Die kurze B-C<sub>Carben</sub>-Bindung (1.5406(15) Å), ein kleiner Diederwinkel zwischen den Ebenen von Borol und Carben (36.3°) in **2** sowie die Ergebnisse von DFT-Rechnungen an einer Modellverbindung sprechen für eine beträchtliche  $\pi$ -Rückbindung von einem anionischen Borzentrum zum Carben-Kohlenstoffatom.

Überraschenderweise reagiert das NHC-stabilisierte Borol-Anion in **2** mit Methyljodid unter Substitution zu dem Produkt **3** mit sp<sup>3</sup>-hybridisiertem Boratom (isoliert in 71% Ausbeute; Schema 4). Es ist außergewöhnlich, dass das anionische Borzentrum über sein  $\pi$ -Orbital nucleophil reagiert, wenn man bedenkt, dass vergleichbare Verbindungen mit Bor als Teil eines konjugierten  $\pi$ -Systems, wie Borabenzol, Boratabenzol und Borataalkene, keine Nucleophilie am Borzentrum zeigen. Die beobachtete Nucleophilie wird aber

durch DFT-Rechnungen gestützt, die eine Beteiligung des Borzentrums am HOMO anzeigen.

Dieser bemerkenswerte Fortschritt in der Molekülchemie des Bors führt ein neues Konzept ein: Borzentren, die über ihr  $\pi$ -Orbital nucleophil wirken, können zur Entwicklung borhaltiger funktioneller Materialien verwendet werden. Viel Spielraum bietet auch der Einsatz Base-stabilisierter Borol-Anionen als Alternative zu Cyclopentadienyl-Liganden in der Übergangsmetallchemie, denn dadurch dass viele NHCs mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Charakteristika, funktionellen Gruppen und Chiralitätszentren verfügbar sind,<sup>[14]</sup> sollten sich die Eigenschaften der Borol-Anionen leicht abstimmen lassen.

Eingegangen am 22. Januar 2010  
Online veröffentlicht am 5. März 2010

- [1] a) A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 107; b) T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6753.
- [2] H. Ito, H. Yamanaka, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6821.
- [3] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2000**, 29, 982.
- [4] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987.
- [5] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, 314, 113; b) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6710; c) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9570; d) T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6606; e) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16069; f) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 802; g) T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14162.
- [6] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 1; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393; d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 51, 163; e) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6128; f) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254; g) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, 130, 1; h) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535; i) D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157.
- [7] a) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5650; b) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreich, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9735.
- [8] a) D. Loginov, D. Muratov, A. Kudinov, *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57, 1; b) I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, G. E. Herberich, M. Bernard, *Organometallics* **1994**, 13, 1795; c) R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, G. E. Herberich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 478, 95; d) G. J. Pindado, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6816; e) C. K. Sperry, G. C. Bazan, W. D. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1513.
- [9] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3298.
- [10] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, 28, 4252.

- [11] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4009.
- [12] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041.
- [13] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487.
- [14] a) S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732; b) P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599; c) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; d) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; e) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; f) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

## Wiley-VCH BOOK SHOP



K. P. C. Vollhardt / N. E. Schore  
**Organische Chemie**  
Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch

Die vierte Auflage des Vollhardt/Schore ist jetzt im Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch zum äußerst attraktiven Preis erhältlich!

1968 pp, cl, € 109.00  
ISBN: 978-3-527-32493-4



H. F. Ebel / C. Bliefert  
**Bachelor-, Master- und Doktorarbeit**  
Anleitungen für den naturwissenschaftlich-technischen Nachwuchs

Jetzt in neuer Auflage: Das Standardwerk für alle Naturwissenschaftler und Ingenieure für das Abfassen von Prüfungsarbeiten.  
203 pp, pr, € 29.90  
ISBN: 978-3-527-32477-4

P. W. Atkins / J. de Paula  
**Physikalische Chemie**  
Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch

Peter Atkins' brillanter Stil ist unverwechselbar und unerreicht. Sein Lehrbuch „Physikalische Chemie“ ist seit langem als Marktführer und als Garant für eine erfolgreiche Prüfung positioniert. Hier im attraktiven Set aus Lehr- und Arbeitsbuch.

1864 pp, cl, € 109.00  
ISBN: 978-3-527-32491-0



U. R. Kunze / G. Schwedt  
**Grundlagen der quantitativen Analyse**

Die sechste Auflage dieses Standardlehrbuchs vermittelt dem Studenten mit Chemie im Haupt- oder Nebenfach die Grundlagen zum theoretischen Verständnis und zur praktischen Anwendung klassischer und moderner Methoden der quantitativen Analyse.

348 pp, pr, € 39.90  
ISBN: 978-3-527-32075-2



You can order online via <http://www.wiley-vch.de>  
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany  
Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

 **WILEY-VCH**

BS\_0908\_TB1\_4c\_1~2q\_gu