

## Chemie der Boroxide: Der Kreis schließt sich\*\*

Stephen A. Westcott\*

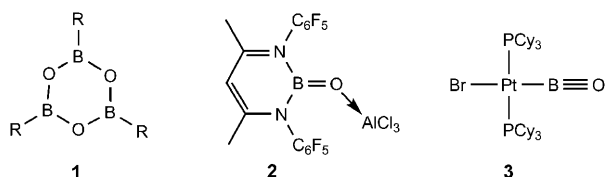
Im Gedenken an Keith Fagnou

Bor · Boroxine · Cyclooligomerisierungen ·  
Oxoborane

**B**or-Verbindungen sind seit jeher von großem Interesse, vor allem wegen ihrer Verwendung in der organischen Synthese. Sehr wichtig war z. B. die Entdeckung, dass Organoborsäuren ( $\text{RB}(\text{OH})_2$ ) in Kreuzkupplungen eingesetzt werden können, da diese Verbindungen relativ ungiftig und thermisch, luft- und feuchtigkeitsstabil sind.<sup>[1]</sup> Von daher sind Verbindungen, die dreifach-koordinierte Bor-Atome mit elektronenpräzisen Bindungen enthalten, weit verbreitet und ausführlich beschrieben. So kennt man Organoboroxide (oder Oxoborane; RBO) schon seit den 1930er Jahren als die Anhydride von Borsäuren mit trimeren cyclischen Strukturen der Formel  $(\text{RBO})_3$  (Boroxine, **1**, Abbildung 1).<sup>[2]</sup> Beträchtliche An-

einer Lewis-Säure an ein Oxoboran mit sperrigem,  $\text{C}_6\text{F}_5$ -substituiertem  $\beta$ -Diketiminat-Liganden zu verhindern.<sup>[5]</sup> Die Perfluoralkylgruppen waren entscheidend, um eine konkurrierende Insertion des Oxoboran-Sauerstoffatoms in die C-H-Bindung der benachbarten R-Gruppe zu verhindern. Das Addukt  $[\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{NC}_6\text{F}_5)_2]\text{BO} \rightarrow \text{AlCl}_3$  (**2**) wurde durch Behandlung des protonierten Diketiminat-Liganden mit  $\text{MeAlCl}_2$  zunächst unter Bildung von  $[\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{NC}_6\text{F}_5)_2]\text{AlCl}_2$  hergestellt.  $[\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{NC}_6\text{F}_5)_2]\text{AlCl}_2$  geht eine Austausch- und Autoionisierungsreaktion mit  $\text{BCl}_3$  ein und liefert  $[[\text{HC}(\text{CMe})_2(\text{NC}_6\text{F}_5)_2]\text{BCl}][\text{AlCl}_4]$ , das mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert. Verbindung **2** wurde durch eine Reihe von Analysemethoden charakterisiert, unter anderem durch Kristallstrukturanalyse, die eine B-O-Bindungslänge von 1.304(2) Å ergab. Zum Vergleich beträgt die typische Länge einer B-O-Bindung in Borsäuren etwa 1.36 Å. DFT-Rechnungen bestätigen, dass die B-O-Bindung in **2** einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hat. Bei allem waren drastische Modifikationen sowohl der Sterik als auch der elektronischen Eigenschaften der R-Gruppe nötig, um dieses einzigartige Oxoboran-Derivat isolieren und stabilisieren zu können.

In einer neueren Studie berichteten nun Braunschweig et al. über bahnbrechende Arbeiten zur Stabilisierung niederkoordinierter Bor-Zentren durch Verwendung später Übergangsmetalle.<sup>[6]</sup> Übergangsmetall-Boryl-Komplexe ( $\text{MBR}_2$ ) mit dreifach-koordinierten Borspezies sind ausführlich beschrieben,<sup>[7]</sup> der von Braunschweig et al. synthetisierte Metallkomplex ist aber der erste seiner Art, der ein relativ stabiles BO-Fragment enthält.<sup>[8]</sup> Zur Synthese des Platin-komplexes *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{PtBr}(\text{BO})]$  (**3**, Cy = Cyclohexyl) ging man zunächst von der Annahme aus, dass der anionische  $\text{BO}^-$ -Ligand als ein isolobales Analogon des allgegenwärtigen CO-Liganden dienen kann. Die Zugabe von  $\text{Br}_2\text{BOSiMe}_3$  zu  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  ergab das Produkt **3** neben der Bildung von  $\text{BrSiMe}_3$ , das unter Vakuum bei Umgebungstemperatur entfernt wurde. Das Bis(tricyclohexylphosphan)platin-Fragment eignet sich außerordentlich gut für die Stabilisierung von zweifach-koordinierten Borzentren. Die Molekülstruktur von **3** wurde durch Röntgenbeugung gelöst, und die B-O-Bindungslänge von 1.126(4) Å ist beträchtlich kürzer als in **2**. Diese Beobachtung, zusammen mit den Ergebnissen einer Dichtefunktionalstudie, führte zu dem Schluss, dass die B-O-Bindung im Liganden am besten mit einer echten Dreifachbindung beschrieben wird. Die bemerkenswerteste Eigenschaft von **3** ist allerdings ihre beeindruckende thermische Stabilität: Nach 24 h Erhitzen auf 100 °C oder bei Bestrahlung



**Abbildung 1.** Oxoboran-Derivate, einschließlich dem ersten strukturell charakterisierten Übergangsmetall-BO-Komplex.

strebungen wurden unternommen, um die monomeren Oxoborane RBO zugänglich zu machen, die eine Mehrfachbindung zwischen dem Bor- und dem Sauerstoffatom benötigen. In früheren Studien konnte man diese Verbindungen aber nur in der Gasphase oder in Tieftemperaturmatrices beobachten.<sup>[3]</sup> Hinweise auf die Existenz monomerer Oxoborane lassen eine starke  $\text{B}=\text{O}$ -Bindung vermuten, die selbst bei 50 K durch Cyclooligomerisierung reagiert.<sup>[4]</sup>

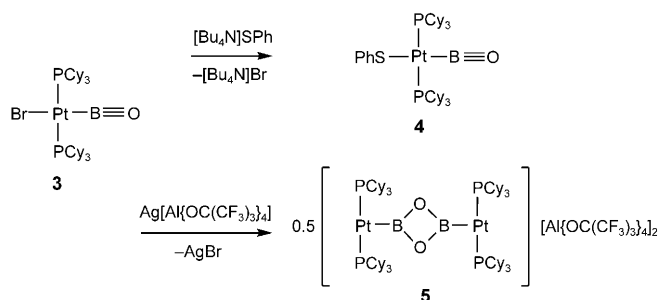
Der erste nennenswerte Durchbruch bei der Isolierung und Charakterisierung dieser monomeren Verbindungen wurde durch Cowley und Mitarbeiter beschrieben, denen es gelang, die Cyclotrimerisierungsreaktion durch Koordination

[\*] Prof. S. A. Westcott  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Mount Allison University  
63C York Street, Sackville, NB E4L 1G8 (Kanada)  
Fax: (+1) 506-364-2372  
E-Mail: swestcott@mta.ca

[\*\*] Ich danke dem Canada Research Chairs Programme, dem Canadian Foundation for Innovation–Atlantic Innovation Fund und dem Natural Science and Engineering Research Council of Canada für Unterstützung sowie Prof. Dr. Holger Braunschweig für hilfreiche Diskussionen.

mit einer Hg/Xe-Lampe wurden keinerlei Anzeichen von Oligomerisierung oder Zersetzung beobachtet.

Erste Reaktivitätsstudien ergaben, dass die Umsetzung von **3** mit  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{SPh}$  zu *trans*- $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}(\text{SPh})(\text{BO})]$  (**4**) führt (Schema 1). Das Bromid-Ion geht eine selektive Metathese



**Schema 1.** Ligandensubstitution und Cyclodimerisierung des Platin-oxoboran-Komplexes **3**.

mit dem Thiolat-Ion ein, der  $\text{BO}$ -Ligand bleibt dabei vollständig intakt. Bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$  wurde hingegen eine Bromid-Abstraktion mit sofortiger Cyclodimerisierung des  $\text{BO}$ -Liganden unter Bildung des ionischen Komplexes  $[(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}(\text{BO}_2\text{B})\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$  (**5**) beobachtet. Anders als bei anderen Platinborylspezies, bei denen der Borligand senkrecht zur Platin-Bisphosphan-Achse steht,<sup>[7b]</sup> sind die beiden Platinfragmente in **5** um  $58^\circ$  gegeneinander verdreht. Folglich ist die  $\text{BO}_2\text{B}$ -Ebene ebenfalls relativ zu den Platinfragmenten verdreht, sodass eine bemerkenswerte helicale Struktur resultiert. Der  $\text{BO}_2\text{B}$ -Ring kann am besten als rautenförmig beschrieben werden. Es wird angenommen, dass die relativ langen  $\text{B}-\text{O}$ -Bindungen von  $1.4 \text{ \AA}$  das Ergebnis einer starken antibindenden Wechselwirkung zwischen den zwei elektro-negativen Sauerstoffatomen sind, während die relativ kurzen  $\text{B}-\text{B}$ -Bindungen auf eine elektronische Wechselwirkung hindeuten. Eine ähnliche Struktur wurde für ein verwandtes Amino-substituiertes Analogon mit sperrigen Tetramethylpiperidyl-Gruppen vorgeschlagen.<sup>[9]</sup> Es wird höchst interessant sein zu sehen, wie die Chemie des  $\text{BO}_2\text{B}$ -Rings in **5** weiter entwickelt wird.

Diese Arbeit diskutiert nur den Anfang einer Chemie, die sich sicher zu einem spannenden und erfolgreichen Gebiet

innerhalb der Borchemie entwickeln wird. Die Stabilisierung eines echten  $\text{B}=\text{O}$ -Liganden durch Verwendung eines Platinbisphosphan-Fragments ist eine wirklich bemerkenswerte Entdeckung, die unser Wissen über eine wichtige Klasse von Verbindungen vertieft. In der Chemie der Boroxide schließt sich nun der Kreis, und die Zukunft dieser Verbindungen wird zweifelsohne spannend sein!

Eingegangen am 3. Juni 2010

Online veröffentlicht am 28. September 2010

- [1] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; b) *Boronic Acids* (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] a) C. R. Kinney, D. F. Pontz, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 197; b) A. L. Korich, P. M. Iovine, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1423–1431; c) L. Xu, B.-J. Li, Z.-H. Wu, X.-Y. Lu, B.-T. Guan, B.-Q. Wang, K.-Q. Zhao, Z.-J. Shi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 884–887.
- [3] a) D. L. Hildenbrand, L. P. Theard, A. M. Saul, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1973–1978; b) H. Bock, L. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 77–78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 88–90; c) D. V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1482–1487; d) H. F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, *26*, 6263–6267.
- [4] a) B. Pachaly, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2987–2988; b) P. Paetzold, S. Neyses, L. Geret, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 732–736; c) M. Ito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4451–4454.
- [5] D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4566–4567.
- [6] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 169–172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165; b) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982; c) H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [7] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879; b) G. J. 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.
- [8] a) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347; b) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6130–6133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5993–5996.
- [9] E. Hanecker, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1904–1910.