

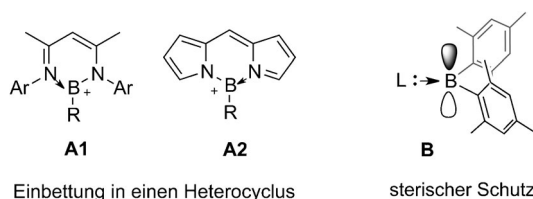
Synthese, Struktur und Reaktivität eines Dihydridoboreniumkations**

Blanca Inés, Mahendra Patil, Javier Carreras, Richard Goddard, Walter Thiel und Manuel Alcarazo*

Professor Wolfgang Petz gewidmet

Entsprechend der Nöth-Nomenklatur sind Boreniumkationen einfach geladene kationische B^{III} -Spezies, die eine trigonale Koordinationsgeometrie am Boratom aufweisen.^[1] Wie auf Grundlage dieser strukturellen Merkmale zu erwarten ist, sind Boreniumkationen sehr starke Elektrophile. Diese Reaktivität hat kürzlich in der Borylierung von aromatischen und heteroaromatischen Ringen eine Anwendung gefunden. Das hat großes Interesse geweckt, da sich so eine Möglichkeit eröffnet, auf direktem Wege Arylboronsäureester und weitere Suzuki-Miyaura-Kupplungspartner zu synthetisieren.^[2]

Ungeachtet dieser Tatsache konnten Verbindungen von nur wenigen persistenten Boreniumkationen isoliert werden. Ihre Herstellung beruht auf zwei Hauptansätzen (Schema 1):



Schema 1. Hauptansätze für die Herstellung von Boreniumkationen.

die Einbettung des Borzentrums in ein heterocyclisches Gerüst mit einem zweizähligen monoanionischen Liganden^[3] LX^- (in **A**) oder die Verwendung eines einzähligen starken σ -Donorliganden **L** zusammen mit zwei sperrigen aromatischen Substituenten, die hauptsächlich sterischen Schutz bieten (in **B**).^[4]

Keines dieser Verfahren eignet sich jedoch für die Herstellung einiger scheinbar einfacher Verbindungen. Zum Beispiel wurde eine Verbindung der übergeordneten Bore-

niumstruktur, des Dihydridokations $[L \rightarrow BH_2]^+$, bisher nicht isoliert. Dies ist nicht über den Chelatliganden-Ansatz möglich, da dieser wenigstens zwei freie Koordinationsstellen am Boratom voraussetzt.^[5] Aufgrund des fehlenden sterischen Schutzes durch die Hydridsubstituenten waren außerdem alle Versuche einer Hydridabstraktion aus $L \rightarrow BH_3$ -Addukten vergeblich, ungeachtet der Natur der eingesetzten Liganden (Amine, Pyridine, Phosphane). Anhand von Tieftemperatur-Multikern-NMR-Spektroskopie und Reaktivitätsdaten wurde postuliert, dass das kurzlebige Dihydridoboreniumkation sich in diesen Reaktionen nicht anreichert, sondern schnell von der Ausgangsverbindung, dem eingesetzten Boran-Addukt, abgefangen wird. So bildet sich ein Hydridverbrücktes kationisches Dimer, das der Abstraktion eines zweiten Hydrids widersteht.^[6]

Diese Analyse zeigt, dass eine neue Synthesestrategie für die Isolierung einer Verbindung des schwer fassbaren Dihydridoboreniumkations entwickelt werden muss. In dieser Hinsicht hofften wir, dass die Verwendung eines einzähligen neutralen Liganden, der gleichzeitig ein σ - und π -Donor ist, die Reaktivität der Dihydridoboreniumkationen so weit abschwächen könnte, dass die Isolierung möglich wird.

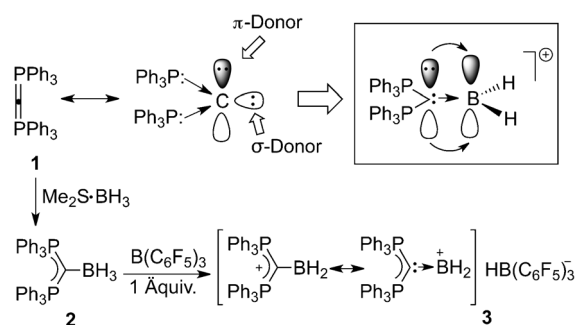
Wir hielten Hexaphenylcarbidodiphosphoran (**1**) für einen Liganden, der die nötigen elektronischen Voraussetzungen erfüllen könnte, um diese Idee in die Praxis umzusetzen. Rechnungen von Tonner und Frenking hinsichtlich der Natur dieser und verwandter Verbindungen haben gezeigt, dass sie als zwei Phosphanliganden koordiniert an ein zentrales nullwertiges Kohlenstoffatom betrachtet werden sollten. Das Kohlenstoffatom behält vier Valenzelektronen, die folglich zur Koordination zu Verfügung stehen.^[7] Diese Sichtweise wurde später experimentell bestätigt.^[8] In den meisten literaturbekannten Beispielen koordiniert das zentrale Kohlenstoffatom jedoch mit zwei Elektronenpaaren an zwei unterschiedliche Elektrophile, während die Koordination mit zwei Elektronenpaaren an denselben Akzeptor eindeutig unterrepräsentiert ist (Schema 2).^[9]

Folglich ließen wir das Carbidodiphosphoran **1** mit dem Boran-Dimethylsulfid-Komplex reagieren und isolierten das Addukt **2** als hellgelben Feststoff in quantitativer Ausbeute (Schema 2).^[10] Bei Versetzen einer Lösung von **2** mit einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ verschwindet die Farbe langsam. Das ^{11}B -NMR-Spektrum deutete auf die Bildung des Borhydridanions $HB(C_6F_5)_3^-$ hin ($\delta = -24.0$ ppm; $^1J(^1H, ^{11}B) = 92$ Hz), während der vollständige Umsatz von $B(C_6F_5)_3$ durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestätigt wurde. Außerdem verschwand die ursprüngliche ^{11}B -NMR-Resonanz von **2** ($\delta = -22.7$ ppm; $^1J(^1H, ^{11}B) = 84$ Hz), und ein neues breites Signal erschien bei

[*] Dr. B. Inés, Dr. M. Patil, Dr. J. Carreras, Dr. R. Goddard, Prof. Dr. W. Thiel, Dr. M. Alcarazo
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Prof. A. Fürstner für die ständige Ermutigung und Unterstützung, C. Laurich, Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie, Mülheim an der Ruhr, für die elektrochemischen Messungen und Prof. C. W. Lehmann und J. Rust für die Aufklärung der Strukturen von **3** und **4**. B.I. dankt der Regionalregierung des Baskenlands (Spanien) für die Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103197> zu finden.



Scheme 2. Neue Strategie: Verwendung eines Liganden, der gleichzeitig σ - sowie π -Donor ist.

$\delta = 56.6$ ppm. Ferner konnte kein ^1H -NMR-Signal beobachtet werden, das mit einer Hydrid-verbrückten Struktur übereinstimmt, während ein breites Triplet bei $\delta = 5.38$ ppm ($^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) = 29$ Hz) deutlich sichtbar war. All diese Daten weisen auf die Bildung des Dihydridoboreniumborohydrids **3** hin, eine Interpretation die durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Abbildung 1 zeigt das ORTEP-Diagramm von **3**, der unseres Wissens ersten isolierten Verbindung eines Dihydridoboreniumkations. In diesem Ion nimmt das Boratom eine

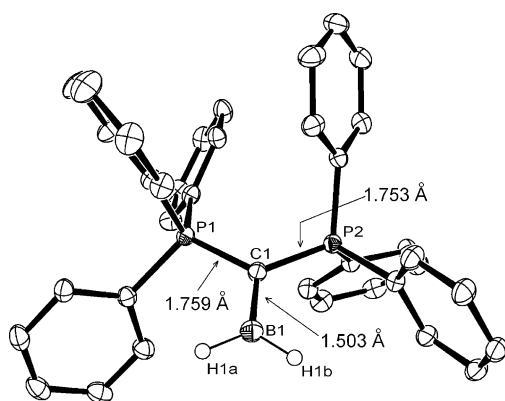


Abbildung 1. Struktur von **3** im Kristall. Wasserstoffatome, die nicht an Bor gebunden sind, und das $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Anion sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Winkelsumme um B1: 360.0° ; Torsionswinkel P1-C1-B1-H1a: 1.6° .^[11]

trigonal-planare Koordinationsgeometrie ein, sodass das π -Elektronenpaar des zentralen Kohlenstoffatoms mit dem leeren p-Orbital des Boratoms überlappen kann. Als Folge dessen ist die C1-B1-Bindung in **3** ($1.5030(17)$ Å) kürzer als C-B-Einfachbindungen in anderen Boreniumkationen (1.62 – 1.58 Å),^[12] jedoch auch länger als eine typische C-B-Doppelbindung (1.35 – 1.45 Å).^[13] Sie ist ziemlich gut mit den C-B-Bindungen in Borabenzolen (1.50 – 1.47 Å) mit einer C-B-Bindungsordnung von 1.5 ^[14] vergleichbar. Folglich ist die π -Wechselwirkung, obwohl essenziell für die Stabilität von **3**, möglicherweise nicht sehr ausgeprägt.

Um Klarheit bezüglich der elektronischen Natur von **3** zu erhalten, wurden Dichtefunktionalrechnungen auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau durchgeführt. Die optimierte Struktur kommt den experimentellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse sehr nahe. Gemäß einer „natural population

analysis“ trägt jedes Phosphoratom eine große positive Ladung ($+1.74e$), während die positive Ladung am Boratom ($+0.25e$) viel kleiner ist. Interessanterweise trägt das zentrale Kohlenstoffatom, das direkt an das Boratom gebunden ist, noch immer eine ziemlich große negative Ladung ($-1.39e$). Die Überprüfung der Grenzorbitale bringt ferner zum Vorschein, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) das bindende C-B- π -Orbital ist, das stark in Richtung des Kohlenstoffatoms polarisiert ist (Abbildung 2; Orbitalbeset-

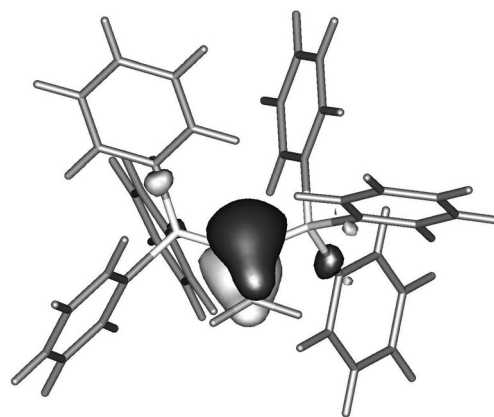
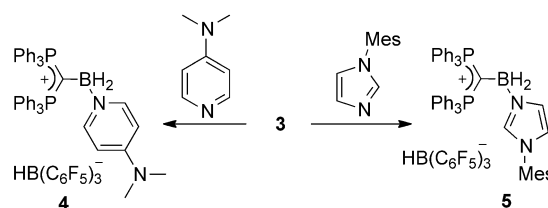


Abbildung 2. DFT-optimierte Geometrie von **3** mit graphischer Darstellung des HOMO.

zungen nach Mulliken: 50% am Kohlenstoffatom und 11% am Boratom). Dies erklärt den berechneten kleinen Wiberg-Bindungsindex zwischen diesen Atomen (1.21), der mit den kristallographisch bestimmten Bindungslängen in Einklang ist. Eine „energy decomposition analysis“ lässt erkennen, dass die σ -Donierung ungefähr zweimal so viel zur Stabilität der C=B-Bindung beiträgt wie π -Donierung (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

Verbindung **3** reagiert bereitwillig mit 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP) oder 1-Mesitylimidazol zu den Boreniumkationen **4** bzw. **5** (Schema 3). Die Struktur von **4** im Kristall ist ziemlich aussagekräftig (Abbildung 3). Nach der Koordination durch DMAP nimmt die C1-B1-Bindungslänge in **4** ($1.6376(16)$ Å) einen Wert für eine typische C-B-Einfachbindung an. Beachtenswert sind die Abstände zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und den flankierenden Phosphor-atomen, die nun kleiner sind als in **3** (Schema 3). Dies weist daraufhin, dass die überschüssige π -Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom, die nicht mehr an das Boratom abgegeben werden kann, nun an die beiden Phosphanligan-



Scheme 3. Reaktionen von **3** mit Nukleophilen.

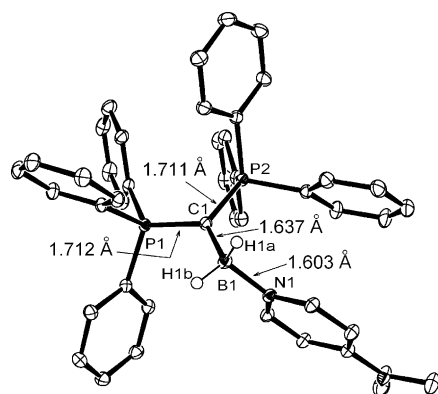
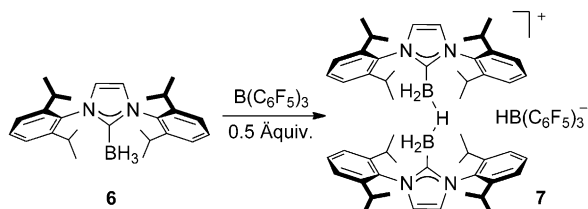


Abbildung 3. Struktur von **4** im Kristall. Wasserstoffatome, die nicht an Bor gebunden sind, und das $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Anion sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[11]

den zurückgegeben wird. So erhöht sich die berechnete Bindungsordnung von 1.00 in **3** auf 1.10 in **4**.

Um die Eigenschaften von **3** besser zu verstehen, wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Verbindung **3** erfährt eine irreversible Reduktion bei -2.67 V (gegen Fc/Fc^+), ein Wert der deutlich unter den Werten für andere Boreniumkationen liegt und ähnlich dem Reduktionspotential neutraler Triarylborane ist.^[15] Dieses Ergebnis spiegelt noch einmal die starke Donorfähigkeit von **1** wider. Seine außergewöhnlichen Eigenschaften als Ligand sind besser verständlich, wenn eine Hydridabstraktion am Carben-Boran-Komplex **6** versucht wird (Schema 4).^[16] Das Addukt **6**



Schema 4. Bildung einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung durch Koordination von Boran-Addukten an Boreniumkationen.

enthält einen sperrigen und σ -donierenden N-heterocyclischen Carbenliganden.^[17] Diese beiden Eigenschaften sollten helfen, ein Boreniumkation zu stabilisieren, dessen Bildung durch Hydridabstraktion plausibel erscheint. Doch auch bei der Reaktion von **6** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde nur ein halbes Äquivalent des Hydridabstraktors verbraucht. Die Wiederholung der Reaktion mit angepasstem stöchiometrischem Verhältnis ergab **7** als kristallines Produkt, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde (Schema 4 und Abbildung 4).^[18] Die Bildung von **7** deutet an, dass eine starke σ -Donorfähigkeit alleine nicht genug ist, um das Abfangen des kurzlebigen Boreniumkationen durch die nicht umgesetzte Vorstufe zu verhindern.^[19] Daher bleibt festzuhalten, dass der stabilisierende Einfluss zusätzlich donierter π -Elektrondichte wie erwartet eine unverzichtbare Rolle für

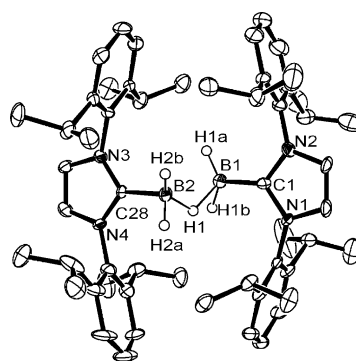


Abbildung 4. Struktur von **7** im Kristall. Wasserstoffatome, die nicht an Bor gebunden sind und das $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Anion sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[11] Nur eines der beiden Kationen in der Elementarzelle ist gezeigt. Durchschnittliche Bindungslängen [Å]: B-B 2.32(3), B-H 1.09(6), B-H (Brücke) 1.37(5) und B-C (Carben) 1.62(4).

die Isolierung von Verbindungen der Dihydridoboreniumkationen spielt.

Zusammenfassend ist die Isolierung der ersten Verbindung eines Dihydridoboreniumkations unter Verwendung einer neuen Strategie gelungen, in der Carbodiphosphorane gleichzeitig als stabilisierende σ - und π -donierende einzählige Liganden dienen. Ferner wurden die Bindungssituation und Reaktivität des resultierenden Boreniumkations untersucht. Wir planen, diese Strategie nun auf die Isolierung anderer hochgradig elektrophiler Spezies des Bors und anderer Elemente auszuweiten.

Eingegangen am 10. Mai 2011

Online veröffentlicht am 14. Juli 2011

Stichwörter: Bor · Boreniumkation · Carbodiphosphoran · Ligandendesign · Reaktive Zwischenstufen

- [1] a) P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 399–418; b) eine neuere Übersicht zu Borenium-, Borenium- und Boriniumkationen: W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5142–5163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5016–5036.
- [2] a) A. Del Grosso, P. J. Singleton, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2150–2154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2102–2106; b) A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2146–2149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2098–2101.
- [3] a) N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2197–2201; b) A. H. Cowley, Z. Lu, J. N. Jones, J. A. Moore, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2562–2564; c) I. Ghesner, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2005**, 2480–2482; d) C. Bonnier, W. E. Piers, M. Parvez, T. S. Sorensen, *Chem. Commun.* **2008**, 4593–4595; e) C. Bonnier, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2011**, 30, 1067–1072.
- [4] a) C. W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1753–1755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1723–1725; b) C. W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2008**, 27, 1657–1659; c) T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, 28, 4252–4253; d) für alternative Strategien zur Stabilisierung siehe Lit. [1b]; e) für Boreniumkationen ohne jeglichen π -Donorsubstituenten

- am Boratom, siehe Lit. [2b] und D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6650–6652.
- [5] Für die Herstellung von Monohydridoboreniumkationen, siehe Lit. [3d,e].
- [6] a) T. S. De Vries, E. Vedejs, *Organometallics* **2007**, 26, 3079–3081; b) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, J. N. Harvey, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14679–14687.
- [7] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3260–3272; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3273–3289; c) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8850–8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8695–8698; d) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8038–8042; e) O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4122–4126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4057–4061; f) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391–402; g) F. E. Hahn, D. Le Van, M. C. Moyes, T. von Ferhen, R. Fröhlich, E. U. Würthwein, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3241–3244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3144–3148.
- [8] a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3250–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3206–3209; b) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 295–301; c) C. A. Dyker, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 265–266; d) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3254–3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210–3214; e) M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4886–4889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4792–4795; f) J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 5887–5900; g) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5924–5927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5788–5791; h) H. Bruns, M. Patil, J. Carreras, A. Vázquez, W. Thiel, R. Goddard, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3762–3766; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3680–3683; i) M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1839–1845.
- [9] J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. Schnering, *Organometallics* **1994**, 13, 2560–2562.
- [10] Eine frühere Synthese von **2**: W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4507–4517.
- [11] CCDC-824241 (**3**), -824242 (**4**) und -824243 (**7**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] X. Zheng, B. Wang, G. Herberich, *Organometallics* **2002**, 21, 1949–1954 und Lit. [4c].
- [13] a) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinsky, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1057–1060; b) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 659–667.
- [14] a) D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, 15, 1315–1318; b) X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, 19, 3751–3753.
- [15] S. A. Cummings, M. Iimura, C. J. Harlan, R. J. Kwaan, I. V. Trieu, J. R. Norton, B. M. Bridgewater, F. Jäkle, A. Sundararaman, M. Tilstet, *Organometallics* **2006**, 25, 1565–1568.
- [16] Zu anderen Reaktionen von **6**: a) A. Solov'yev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15072–15080; b) J. Monot, A. Solov'yev, H. Bonin-Dubarle, E. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9352–9355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9166–9169; c) Q. Chu, M. M. Brahmi, A. Solov'yev, S. H. Ueng, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12937–12940.
- [17] Ein Aufsatz jüngeren Datums zur Synthese und Koordinationschemie von N-heterocyclischen Carbenen: F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172.
- [18] Verbindung **7** kann auch als Produkt der Protonierung von Diboranen angesehen werden: Y. Wang, B. Quillian, P. Wie, 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, 12412–12413.
- [19] Es wurde berechnet, dass NHCs sogar stärkere σ -Donorliganden als Carbodiphosphorane in $L \rightarrow BH_3$ -Komplexen sind; siehe Lit. [7b].