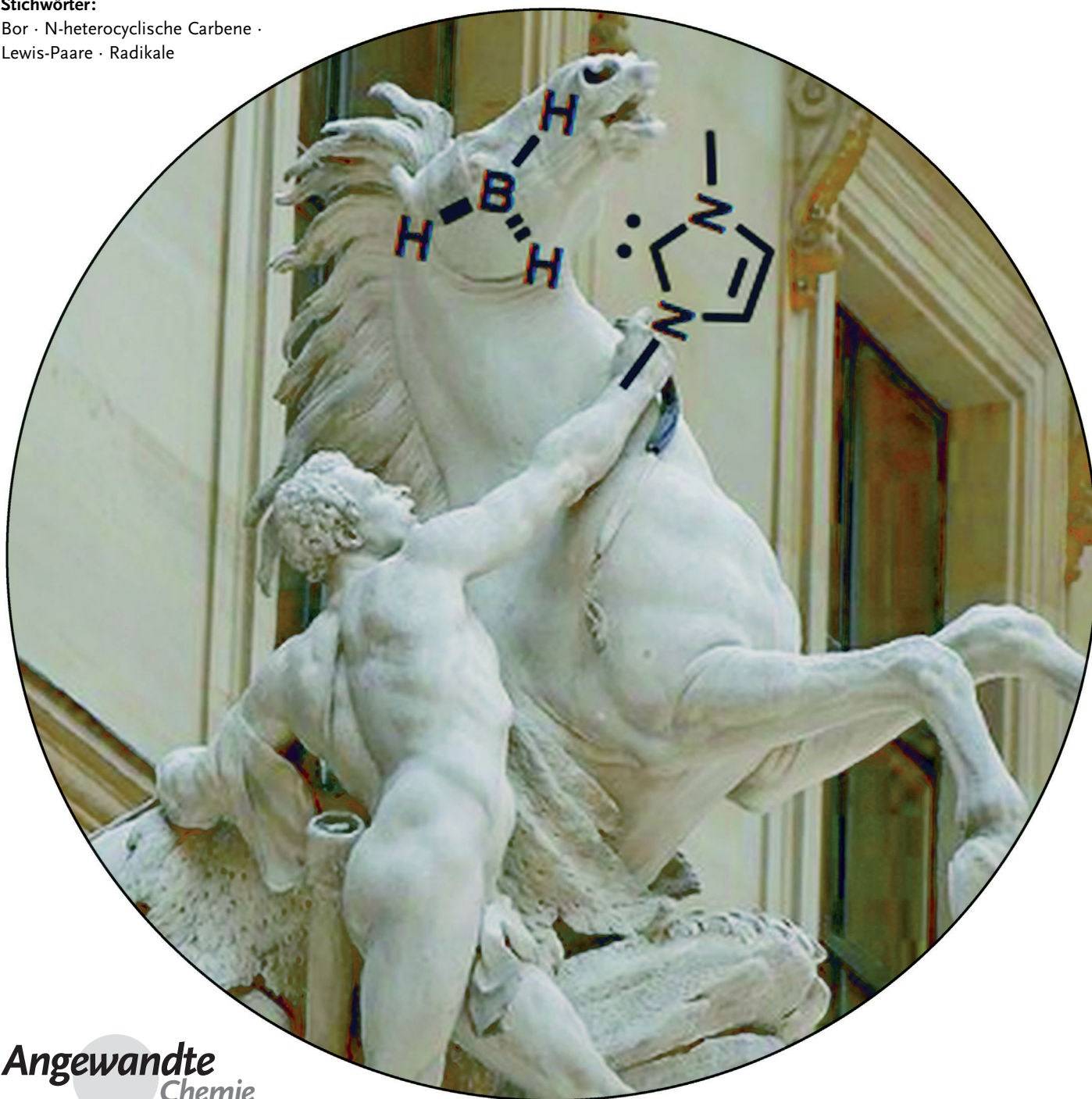


Komplexe von N-heterocyclischen Carbenen mit Boranen: Synthese und Reaktionen**

Dennis P. Curran, Andrey Solovyev, Malika Makhoulf Brahmi,
Louis Fensterbank,* Max Malacria und Emmanuel Lacôte**

Stichwörter:

Bor · N-heterocyclische Carbene ·
Lewis-Paare · Radikale



Borane sind weit verbreitete Lewis-Säuren, und N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind beliebte Lewis-Basen. Dennoch war bis in die jüngste Zeit erstaunlich wenig über Komplexe dieser beiden Verbindungsklassen miteinander bekannt. NHC-Borane sind leicht herzustellen, und teilweise sind sie so stabil, dass sie weniger als Komplex, sondern vielmehr als eigenständige organische Verbindung betrachtet werden können. Sie verhalten sich nicht wie klassische Borane, und sie können ein breites Spektrum an funktionellen Gruppen enthalten. Als vielseitige Reaktionspartner, Reagentien und Katalysatoren verfügen NHC-Borane über ein immenses Potenzial für die organische Synthese und die Polymerchemie. Viele Reaktionen von NHC-Boranen laufen über neue reaktive Intermediate wie Boreniumkationen, Borylradikale und sogar Borylanionen ab. Hier geben wir eine umfassende Übersicht über die Synthese, Charakterisierung und Reaktionen von NHC-Boranen.

1. Einleitung

Die Kombination von einem N-heterocyclischen Carben (NHC) und einem Boran ergibt einen charakteristischen Komplex, der NHC-Boran genannt wird. NHC-Borane gleichen formal vielen anderen Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexen von Boranen mit z.B. Ethern, Sulfiden oder Aminen, aber in der Praxis sind sie viel stabiler. Die Komplexe sind vierbindig und neutral und haben nichts mit den ebenfalls neutralen, aber dreibindigen Boranen gemein. Nur auf den ersten Blick sind sie den vierbindigen anionischen Boraten etwas ähnlich. Chemisch gesehen bilden sie eine eigene, höchst vielseitige Klasse, die ungewöhnliche neue Borverbindungen liefert und reaktive Intermediate stellt. NHC-Borane haben so viele attraktive Eigenschaften, dass sie in der organischen Synthese und der radikalischen Polymerisation eine nachhaltige Rolle übernehmen werden, die weit über die von Bor als Hauptgruppenelement hinausreicht.

Dieser Aufsatz bietet eine umfassende Übersicht über die Synthese und Reaktionen von NHC-Boranen. Zuerst gehen wir kurz auf die Herkunft der NHC-Borane aus der klassischen Borchemie ein und geben dann eine historische Übersicht über die vier Jahrzehnte NHC-Boran-Chemie von 1967 bis 2007. Auch wenn in dieser Zeit im Durchschnitt weniger als ein Artikel im Jahr produziert wurden, waren die Fortschritte doch beträchtlich.

Danach ordnen wir die 2008 einsetzende Informationsflut nach Themen und berichten umfassend bis Anfang 2011. Zuerst gehen wir auf die Synthese und die Verwendung von NHC-Boranen als Reaktionspartner, Reagens, Katalysator und als Costarter für die radikalische Polymerisation ein. Dann diskutieren wir die Struktur von reaktiven Intermediaten (Kationen, Radikalen und Anionen). Abschließend befassen wir uns mit der Charakterisierung von NHC-Boranen, die mit Tabellen der spektroskopischen Daten in den Hintergrundinformationen untermauert ist. Es ist uns ein Anliegen, mit diesem Aufsatz, der ein kompaktes Nachschlagewerk sowohl für Neulinge als auch für etablierte Forscher sein soll, das anhaltende Wachstum auf diesem Forschungsfeld noch einmal kräftig anzukurbeln.

2. Hintergrund

2.1. Borane

Borane werden als reaktive und vielseitige Derivate von Bor routinemäßig als Reagentien und Katalysatoren in der organischen Synthese eingesetzt.^[1] Die Stammverbindung einer großen Familie von neutralen dreibindigen Molekülen, die zum Teil starke Lewis-Säuren sind, ist das Boran (BH_3 , Abbildung 1), das ohne geeignete Lewis-Base als Dimer (Diboran) existiert. Dreibindige Borderivate werden allgemein als Lewis-Säuren (z.B. BF_3),^[2] Reduktionsmittel (BH_3 und Thexyl- BH_2 usw.)^[3] sowie als Partner für metallkatalysierte Kupplungen (z.B. $\text{ArB}(\text{OH})_2$)^[4] genutzt, um nur einige Anwendungen zu nennen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10477
2. Hintergrund	10477
3. Frühe Arbeiten, 1967–2007	10480
4. Synthese von NHC-Boranen	10482
5. NHC-Borane als Reaktionspartner	10485
6. NHC-Borane als Reagentien und Katalysatoren	10487
7. NHC-Borane als Costarter bei radikalischen Polymerisationen	10491
8. Reaktive Zwischenstufen aus NHC-Boranen	10492
9. Charakterisierung von NHC-Boranen	10495
10. Schlussfolgerungen	10497

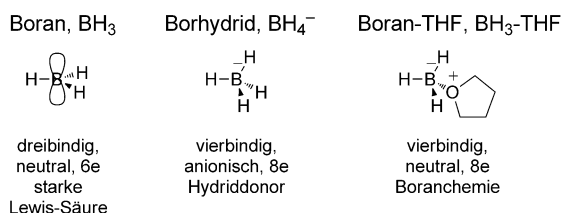
[*] Prof. D. P. Curran, A. Solovvey
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)
E-Mail: curran@pitt.edu

Dr. M. Makhlof Brahmi, Prof. L. Fensterbank, Prof. M. Malacria
UPMC Univ Paris 06, Institut Parisien de Chimie Moléculaire
(UMR CNRS 7201), C. 229, 4 place Jussieu, 75005 Paris (Frankreich)
E-Mail: louis.fensterbank@upmc.fr

Dr. E. Lacôte
ICSN CNRS
Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex (Frankreich)
E-Mail: emmanuel.lacote@icsn.cnrs-gif.fr

[**] Der Vortitel basiert auf einer Fotografie der Pferde von Marly. Copyright Marie-Lan Nguyen, Wikimedia Commons.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (sechs Tabellen mit umfassenden spektroskopischen und kristallographischen Daten, Strukturen und Literaturzitaten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102717> zu finden.



vereinfachter Mechanismus der Hydroborierung mit $\text{BH}_3\text{-THF}$:

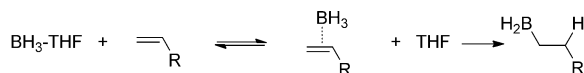


Abbildung 1. Boran, Borhydrid und Borankomplexe mit neutralen Lewis-Basen.

Wird an ein Boran eine anionische Lewis-Base addiert (formal oder kovalent), resultiert ein vierbindiges Boration. Die Stammverbindung dieser Klasse ist Tetrahydroborat (BH_4^-), das acht Elektronen und formal eine negative Ladung am Bor trägt. Weil jedoch Bor gegenüber Wasserstoff elektropositiv ist, wird ein Großteil der negativen Ladung in Richtung der Wasserstoffatome verschoben. Daher rührt auch der uns geläufigere Name „Borhydrid“. Borhydrid und seine Derivate werden routinemäßig als Reduktionsmittel eingesetzt und haben eine beeindruckende Reaktivitäts- und Selektivitätsspanne.^[5]

2.2. Amin- und Phosphin-Borane

Addukte von Boran und seinen Derivaten an neutrale Lewis-Basen sind weit verbreitet. Boran selbst ist als Komplex mit THF ($\text{BH}_3\text{-THF}$, Abbildung 1) oder Dimethylsulfid ($\text{BH}_3\text{-SMe}_2$) kommerziell erhältlich. Komplexe von Boranen mit neutralen Lewis-Basen enthalten ein vierbindiges Boratom mit acht Elektronen. Formal befindet sich am Bor eine negative und auf der Lewis-Base eine positive Ladung. Wichtiges Merkmal der Komplexe ist ein sehr rascher Austausch der Lewis-Base, z.B. gegen Carbonylverbindungen, Alkene und Alkine, an den sich im Allgemeinen eine Hydroborierung der π -Bindung der Lewis-Base anschließt (Abbildung 1). Kurz gesagt verhalten sich die meisten Komplexe von Boranen mit Lewis-Basen chemisch wie Borane.

Anders als mit Ethern und Sulfiden bilden Borane mit vielen Aminen stabile Komplexe, die bei Raumtemperatur oder darunter keinen Austausch mit anderen Lewis-Basen eingehen.^[6] Beispiele sind Triethylamin-Boran und Pyridin-Boran (Abbildung 2). Boran-Amin-Komplexe sind auch kommerziell erhältlich und wegen ihrer leichten und sicheren Handhabung anderen Borankomplexen wie Diboran, Boran-Ether oder Boran-Sulfid überlegen. Besonders interessant sind Komplexe aus einem N-Heterocyclus und Boran wie Pyridin-Boran, denn trotz der über den Ring delokalisierten positiven Ladung und des Hydridcharakters der gebundenen Wasserstoffatome kommt es nicht zur Selbst-Hydroborierung.



Dennis P. Curran erhielt seinen BS 1975 vom Boston College und promovierte 1979 an der University of Rochester bei Prof. Andrew S. Kende. Nach einem Aufenthalt als Postdoktorand bei Prof. Barry Trost an der University of Wisconsin ging er 1981 zur University of Pittsburgh, wo er die Position eines Distinguished Service Professor und Bayer Professor of Chemistry bekleidet. Er gründete die Firma Fluorous Technologies, Inc. Von der Universität Paris erhielt er 2010 die Ehrendoktorwürde. Er ist bekannt durch Arbeiten im Grenzbereich von Radikalchemie und organischer Synthese sowie zur Chemie von Fluor und von Carben-Boranen.



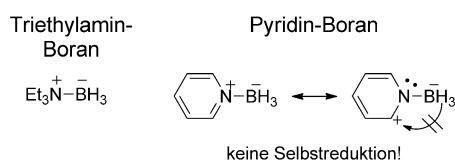
Emmanuel Lacôte studierte an der École Normale Supérieure und wechselte dann an die Université Pierre & Marie Curie (UPMC) in die Gruppe von Max Malacria. Anschließend ging er für einen längeren Forschungsaufenthalt nach Fribourg (Schweiz) in die Gruppe um Philippe Renaud und promovierte 1999 in einer Kooperation zwischen der UPMC und der Universität Fribourg. Nach einer Anstellung als Postdoktorand in Stanford bei Paul Wender, wo er sich mit der Totalsynthese von Bryostatin-Analoga beschäftigte, erhielt er 2000 einen Ruf an das CNRS. Derzeit ist er dort Forschungsdirektor. Seit Anfang dieses Jahres ist er Gruppenleiter am ICSN (Gif sur Yvette).



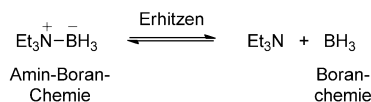
Louis Fensterbank studierte an der Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon (ESCIL) und schloss sich 1990 der Gruppe um Scott Sieburth am SUNY Stony Brook an, wo er 1993 mit Arbeiten über Reaktionen mit Siliciummankern promovierte. Nach einer kurzzeitigen Dozentur an der Université Pierre & Marie Curie (UPMC) erhielt er 1995 durch das CNRS die Position eines Chargé de Recherche in der Gruppe um Max Malacria. 2004 wurde er Professor an der UPMC und 2008 Juniormitglied am Institut Universitaire de France. Seine Forschungsinteressen liegen auf der Entdeckung von neuen molekularen Transformationen durch radikalische oder metallorganische Prozesse und deren Anwendungen.



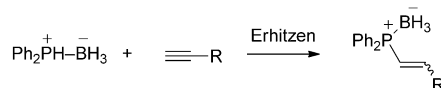
Malika Makhoulf Brahmi wurde 1984 in Paris geboren und studierte Chemie an der Université Pierre & Marie Curie (UPMC) in Paris. Sie promovierte 2010 mit Arbeiten zu Carben-Boranen unter Anleitung von Prof. Louis Fensterbank, Dr. Emmanuel Lacôte und Prof. Max Malacria. Derzeit untersucht sie als Postdoktorandin in der Gruppe von Prof. Karl Gademann (Universität Basel) die Synthese und biologische Bewertung von Naturstoffderivaten.



Amin-Borane reagieren auch als Borane:



Phosphin-Borane zeigen keine Boranchemie:



Hydrophosphinylierung anstelle von Hydroborierung

Abbildung 2. Amin- und Phosphin-Borane.

Amin-Borane sind sehr vielseitige Reagentien.^[6,7] Bei tieferen Temperaturen zeigen sie ein eigenes Verhaltensmuster und können unter anderem als milde Reduktionsmittel, Wasserstoffspeicher, Organokatalysatoren (CBS-Reagens), Schutz- oder Aktivierungsgruppen für oder von Aminen und Liganden für Metalle oder Biomoleküle ver-

wendet werden. Bei höheren Temperaturen verhalten sie sich als Borane. Bei welcher Temperatur das Boranverhalten einsetzt, kann über die Amin-Substituenten gesteuert werden. Daher sind Amin-Borane wichtige Quellen zur kontrollierten Freisetzung von Boranen.

Noch stabiler als Amin-Borane sind die einfach zugänglichen Phosphin-Borane,^[8] die in der Organophosphorchemie eine große Rolle spielen; sie werden zur Isolierung von Substanzen, als Schutzgruppe und zur Aktivierung verwendet. Viele Phosphin-Boran-Komplexe sind so stabil, dass sie nicht mehr einfach zu dekomplexieren sind. Auch zeigen sie ein eigenes Reaktionsverhalten, das nicht mit dem der Borane übereinstimmt.^[7,8] So kommt es bei Hochtemperaturreaktionen von Alkenen und Alkinen mit Diphenylphosphin-Boranen nicht zur Hydroborierung, sondern zur Hydrophosphinylierung (Abbildung 2, unten).^[9]

2.3. Namen und Strukturen von N-heterocyclischen Carben-Boranen (NHC-Boranen)

Seit Arduengo vor zwanzig Jahren das erste stabile N-heterocyclische Carben beschrieb,^[10] hat diese Molekülklasse einen steilen Aufwärtstrend erlebt.^[11] Das zweibindige, sechs Elektronen tragende Kohlenstoffatom N-heterocyclischer Carbene wird durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome stabilisiert. Abbildung 3 zeigt beispielhaft die Struktur von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (**1**). Carbene wie **1** gelten wegen ihrer Eigenschaft als starker σ -Donor und schwacher π -Akzeptor mittlerweile als prototypische Lewis-Basen und haben immense Bedeutung als Liganden in der Übergangsmetallchemie,^[12] als Organokatalysatoren^[13] und für viele weitere Anwendungen.^[14]

Komplexe von Hauptgruppenelementen mit N-heterocyclischen Carbenen sind zwar schon länger bekannt, aber bis in die jüngste Zeit wurde NHC-Komplexen mit Boranen nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt.^[15] In Abbildung 3 ist ebenfalls die Struktur des Komplexes 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden-Boran (**2**) zu sehen, der zuerst 2007 von Robinson^[16] beschrieben wurde. Wie am Namen von **2** zu erkennen ist, enthalten Carben-Borane häufig ein „-yliden“ vor dem Boran-Teil. Die *Chemical Abstracts* be-

Max Malacria promovierte 1974 an der Universität Aix-Marseille III bei Prof. Marcel Bertrand und ging danach als Assistent an die Universität Lyon I zu Prof. J. Goré. Nach einem Postdoktorat bei Prof. K. P. C. Vollhardt in Berkeley kehrte er 1983 als Maître de Conférences nach Lyon zurück. 1988 erhielt er einen Ruf als Full Professor an der UPMC. 1991 wurde er zum Juniormitglied des Institut Universitaire de France gewählt und promovierte 2001 zum Seniormitglied. Seine Arbeiten wurden mit dem Preis der französischen chemischen Gesellschaft (Abteilung für Organische Chemie, 1997), dem Grammaticakis-Neuman-Preis der Französischen Akademie der Wissenschaften (2000), der Silbermedaille des CNRS (2001) und mit dem französisch-spanischen Preis Catalan-Sabatier der Real Sociedad Española de Química (2009) ausgezeichnet.



Andrey Solov'ev schloss 2007 sein Chemiestudium an der Staatlichen Universität Sankt Petersburg ab und ist derzeit Doktorand in der Forschungsgruppe von Prof. Dennis P. Curran an der University of Pittsburgh. Er arbeitet an der Reaktivität und Charakterisierung von neuartigen NHC-Boranen.

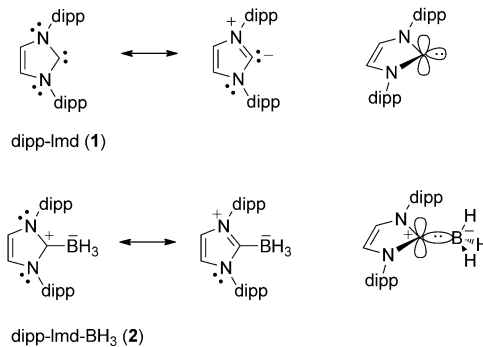


Abbildung 3. Ausgewählte Resonanzstrukturen und vereinfachte Orbitaldarstellungen von **1** und **2**.

zeichnen NHC-Borane jedoch als Derivate von Bor (nicht Boran), sodass **2** laut *Chemical Abstracts* 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden-trihydrobor^[17] heißt. Diese langen Namen werden meist in drei Teilen zusammengefasst: zuerst die abgekürzten N-Substituenten (dipp), dann eine Abkürzung des NHC-Rings (Imd) und schließlich die Formel für das Boran (BH₃). **2** heißt also dipp-Imd-BH₃.

dipp-Imd-BH₃ (**2**) enthält ebenso wie Amin- und Phosphin-Boran-Komplexe ein vierbindiges Boratom mit acht Elektronen. Wie Pyridin-Boran verfügt der Komplex über ein dem Boratom benachbartes π -System. Die hohe Stabilität dieses Systems ist ungewöhnlich; bei den meisten π -Komplexen von Boranen kommt es zur internen Hydroborierung.

Auf den ersten Blick sieht es auch so aus, dass **2** sich wegen der formalen Ladungen und wegen des Hydridcharakters der Wasserstoffatome eigentlich selbst hydroborieren müsste (Abbildung 4). Solche 1,2-Wanderungen von Hydriden oder anderen Gruppen von einem formal negativ geladenen Bor auf ein benachbartes elektrophiles Zentrum sind in der Organoborchemie ausgesprochen häufig.^[18] Dies könnte auch der Grund sein, warum bis vor kurzem NHC-Borane als wenig interessant galten, aber die Vermutung, dass es hier auch zu einer solchen Wanderung kommen müsste, trifft nicht zu. Das NHC-Boran **2** ist stabil, hydroboriert sich nicht und reagiert auch sonst nicht auf Boran-Art. Offensichtlich wirkt der schwache π -Akzeptor-Charakter des Imidazolyliden-Liganden dem 1,2-Hydridtransfer entgegen. Allerdings kann ein Transfer einsetzen, sobald die Ligandenstabilisierung abnimmt (siehe Schema 9, Abschnitt 4).

Auf die Charakterisierung von NHC-Boranen und auf repräsentative Röntgenkristallstrukturen wird in Abschnitt 9 detailliert eingegangen. Im Folgenden werden wir zur Vereinfachung der Strukturen die formalen Ladungen der NHC-Borane häufig weglassen.

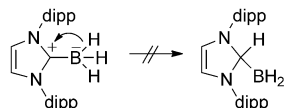


Abbildung 4. NHC-Borane wie **2** hydroborieren sich in der Regel nicht selbst.

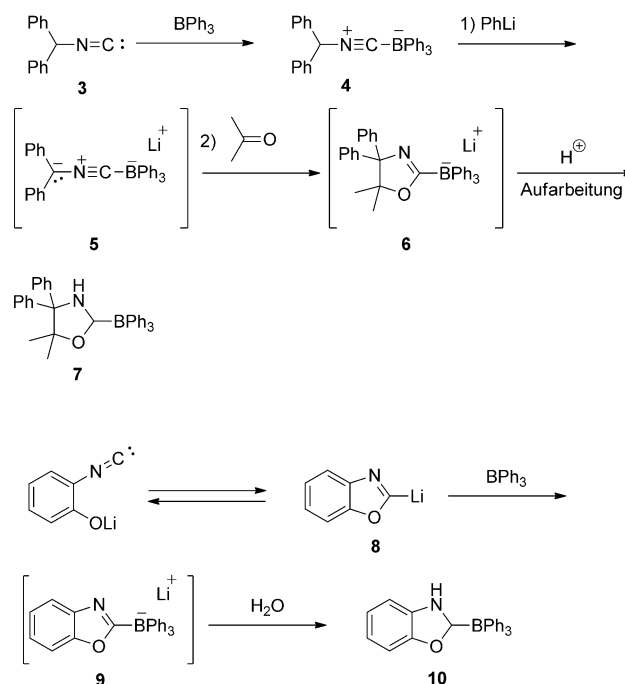
3. Frühe Arbeiten, 1967–2007

Vierzig Jahre lang, mit Beginn in den späten 1960ern, stammten die Erkenntnisse über die Synthese und Struktur von NHC-Boranen aus ganz unterschiedlichen Arbeitsgebieten. Die frühen Arbeiten zu NHC-Boranen sind in Übersichten zu Komplexen von stabilen Carbenen mit Hauptgruppenelementen enthalten.^[15]

3.1. Komplexe mit Oxazol-2-ylidenen und N-substituierten Imidazolen

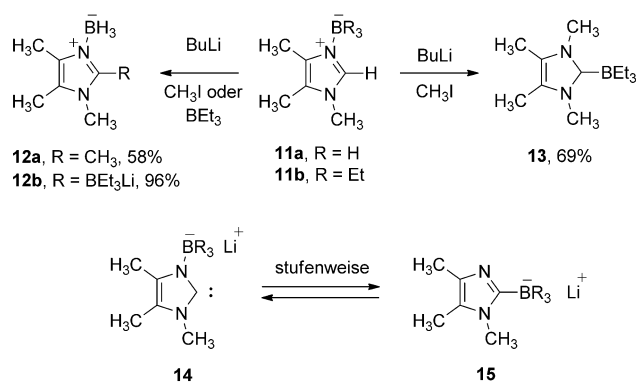
Bittner beschrieb 1967 die Reaktion von in situ hergestelltem Isonitril-Triphenylboran-Komplex **4** mit Base und

Aceton zum Borat **6**. Durch Protonierung während der Aufarbeitung bildet es den Oxazolidin-2-yliden-Triphenylboran-Komplex **7** (Schema 1).^[19] Als Reaktionsablauf wurde eine dipolare Cycloaddition eines intermediär gebildeten Nitril-ylid-Triphenylboran-Komplex **5** vermutet. Andere Arbeitsgruppen erzeugten später Triphenylboran-Benzo[d]oxazol-2-yliden-Komplexe wie **10** durch die Reaktion von lithiiertem Oxazol **8** mit Triphenylboran.^[20] Als Zwischenstufe wird wahrscheinlich ein Anion wie **9** durchlaufen. Der Komplex **10** lässt sich auch durch Cyclisierung eines β -Hydroxyisonitril-BPh₃-Komplexes herstellen. Sämtliche Komplexe sind formal von N-protonierten Oxazolyliidenen abgeleitet. Auch ähnliche Nickel-Komplexe sind bekannt.^[21]



Schema 1. Frühe Beispiele für Oxazolidin-2-yliden-Boran-Komplexe, die (formal) von N-protonierten Oxazolyliidenen abgeleitet sind.

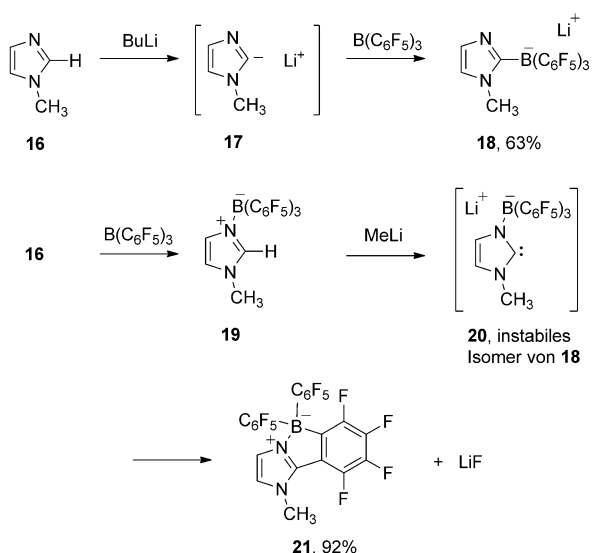
Anders als die Oxazol-2-yliden-Komplexe von Boranen, die als NHC-Borane assoziieren (z.B. **7**, **10**), nehmen Komplexe von N-substituierten Imidazolen mit Boranen im Allgemeinen eine Struktur ein, in der das freie Elektronenpaar des sp²-hybridisierten Stickstoffatoms mit dem Boratom assoziiert ist (siehe **11a,b** in Schema 2). Durch Deprotonierung kann, muss aber nicht, diese Form zur Carbenform isomerisieren. So berichteten Siebert und Mitarbeiter, dass bei Deprotonierung des Imidazol-Boran-Komplexes **11a** mit BuLi und anschließender Reaktion mit Methyljodid der Imidazol-komplex **12a** mit 58% Ausbeute gebildet wurde.^[22] Dagegen führte eine Deprotonierung und Methylierung des analogen Triethylborankomplexes **11b** zum isomerisierten N-heterocyclischen Carbenkomplex **13**.^[23] Und wurde das Anion von **11a** mit BEt₃ statt Methyljodid versetzt, wurde der anionische Komplex **12b** erhalten, der sowohl N-B- als auch C-B-Bindungen enthält.



Scheme 2. Deprotonierung von N-B-Komplexen aus Imidazolen und Boranen.

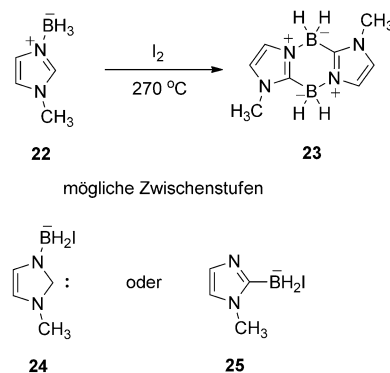
Diese Reaktionen laufen vermutlich über Zwischenstufen wie **14** und **15** ab, bei denen formal ein deprotoniertes N-heterocyclisches Carben über ein Stickstoff- bzw. das Kohlenstoffatom komplexiert ist. Nach Rechnungen von Erker und Grimme ist eine direkte gegenseitige Umwandlung der Anionen unwahrscheinlich.^[24] Aufgrund der kinetischen Stabilität der B(C₆F₅)₃-Komplexe ließen sich aber beide isomeren Addukte einzeln herstellen (Schema 3). Durch Deprotonierung von N-Methylimidazol **16** mit BuLi und Zugabe von B(C₆F₅)₃ wurde das stabile Borat **18** mit Bor-Kohlenstoff-Bindung gebildet. Wurde hingegen die Reihenfolge von Komplexierung und Deprotonierung umgekehrt, bildete sich der neutrale Tricyclus **21**. Als Mechanismus wurde eine Komplexierung an Stickstoffatom zu **19** mit anschließender Deprotonierung zum Carben **20** vorgeschlagen. Das Konstitutionsisomer von **18** ist jedoch instabil und reagiert durch intramolekulare Addition und Eliminierung weiter zu **21**.

Stabile NHC-Boran-Dimere wurden durch Dimerisierung der Komplexe von N-monosubstituierten Imidazolen mit



Scheme 3. Durch Umkehrung der Reihenfolge von Deprotonierung/Komplexierung werden die isomeren Borate **18** (beobachtetes Produkt) und **20** (vorgeschlagenes Intermediat) gebildet.

Boranen hergestellt.^[20d,22,25] So führte die Behandlung von **22** mit Iod bei 270 °C zum Kopf-Schwanz-verknüpften Imidazaboldimer **23** (Schema 4).^[26] (Auch Kopf-Kopf-Dimere wurden gefunden.^[22,25a]) Diese Reaktion, formal eine H₂-Eliminierung, läuft möglicherweise als elektrophile Reaktion von **22** mit Iod (siehe Abschnitt 5.2) mit anschließender Deprotonierung zu **24** oder dem Isomer **25** ab. Beide Produkte können dann durch zwei aufeinanderfolgende nucleophile Substitutionen zu **23** dimerisieren.

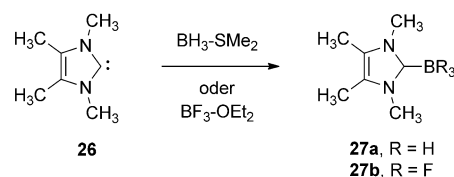


Scheme 4. Imidazabole wie **23** enthalten sowohl C_{NHC}-B_{Boran}- als auch N-B_{Boran}-Bindungen.

3.2. Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen

Kurz nach ihrem ersten Bericht über stabile N-heterocyclische Carbene^[10] dokumentierten Arduengo und Mitarbeiter den ersten Komplex eines stabilen Carbens (1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden) mit einem Hauptgruppenelement (Aluminium aus Alan).^[27] Kuhn und Mitarbeiter stellten 1993 stabile NHC-Borane wie **27a,b** durch Reaktion von Carbenen wie 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden **26** mit BH₃-SMe₂ oder BF₃-OEt₂ her (Schema 5).^[28] Der Komplex **27b** wurde durch Röntgenkristallographie charakterisiert.

Zwischen 1996 und 2006 wurde immer wieder sporadisch von neuen NHC-Boranen berichtet, deren Strukturen in Abbildung 5 dargestellt sind. Enders und Mitarbeiter stellten den BH₃-Komplex **28** her, um dessen Vorstufe 1,2,4-Triazol-5-yliden-Carben als Reaktionsintermediat nachzuweisen.^[29] Carbene mit Boranen abzufangen, ist eine gängige Vorgehensweise,^[30] und einige stabile NHC-Borane wurden von Arnold und Mitarbeitern zum Nachweis von ungewöhnlichen Carbenintermediaten hergestellt.^[31] Um sie mit ähnlichen Phosphor-, Arsen- und Antimon-Carben-Komplexen zu vergleichen, synthetisierte Arduengo die BF₃-Komplexe **29a** und **29b**.^[32] Das stabile 1-Ethenyl-3-mesitylimidazol-2-yliden-



Scheme 5. Kuhns stabile Tetramethylimidazolyli-dene-borane.

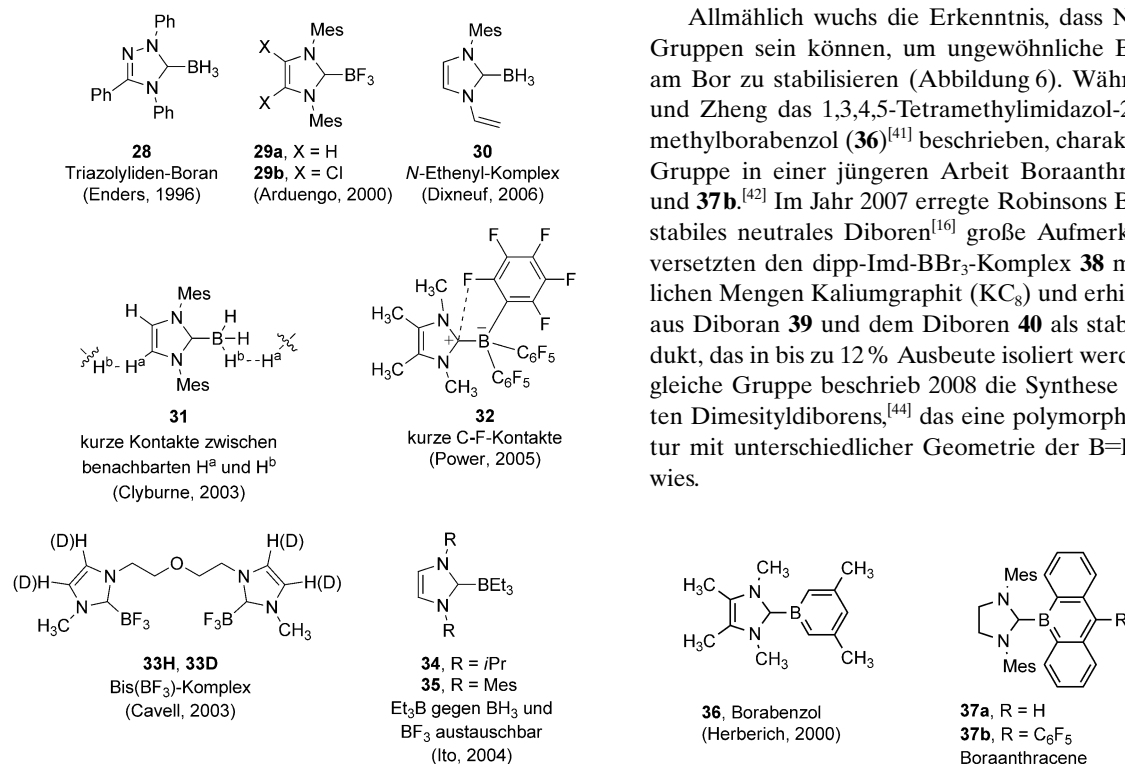


Abbildung 5. Zwischen 1996 und 2006 beschriebene NHC-Borane.

Boran **30** bestätigte Dixneuf in der Erkenntnis, dass NHC-Borane weder als Hydroborierungsmittel noch Boranquellen dienen können.^[33] Wrackmeyer und Mitarbeiter synthetisierten ungewöhnliche cyclische Alkyliden-Carben-Borane, die eine direkte Alken-Bor-Bindung enthalten.^[34]

Höchst interessante räumliche Kontakte fanden Clyburne^[35] und Power^[36] in den Röntgenstrukturen von **31** beziehungsweise **32**. In Clyburnes Verbindung **31** bestand ein intermolekularer Kontakt zwischen der „hydridartigen“ B-H-Bindung und der teilweise positiv polarisierten Proton der C-H-Bindung eines benachbarten Imidazolylidenrings. Power identifizierte in **32** einen intramolekularen Kontakt zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und einem Fluoridsubstituent der B(C₆F₅)₃-Gruppe.

Cavell und Mitarbeiter erhielten in geringer Ausbeute die interessanten Bis-NHC-Borane **33**, indem sie den entsprechenden Di(silbertetrafluorborat)-NHC-Komplex mit ZrCl₄ versetzten. Als sie versuchten, die BF₃-Gruppe durch Erhitzen mit CsF in [D₆]DMSO abzuspalten, beobachteten sie stattdessen einen H/D-Austausch am Imidazolylidenring.^[37] NHC-BF₃-Komplexe wurden auch durch Erhitzen von Imidazoliumtetrafluorborat-Salzen auf über 200 °C bei niedrigem Druck unter Abgabe von HF hergestellt.^[38]

Ito und Mitarbeiter stellten die 1,3-Diisopropyl- und 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden-Triethylboran-Komplexe **34** und **35** her und demonstrierten deren Austausch mit BH₃ (beziehungsweise BF₃ bei **34**).^[39] An ähnlichen Komplexen demonstrierten Ito's Gruppe und Mitarbeiter auch einen Austausch von BEt₃ gegen Metalle. BEt₃-Komplexe wurden mehrfach zur kontrollierten Carbenfreisetzung eingesetzt.^[40]

Allmählich wuchs die Erkenntnis, dass NHCs wertvolle Gruppen sein können, um ungewöhnliche Bindungsmuster am Bor zu stabilisieren (Abbildung 6). Während Herberich und Zheng das 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden-3,5-Dimethylborabenzol (**36**)^[41] beschrieben, charakterisierte Piers' Gruppe in einer jüngeren Arbeit Boraanthracene wie **37a** und **37b**.^[42] Im Jahr 2007 erregte Robinsons Bericht über ein stabiles neutrales Diboren^[16] große Aufmerksamkeit.^[43] Sie versetzten den dipp-Imd-BBr₃-Komplex **38** mit unterschiedlichen Mengen Kaliumgraphit (KC₈) und erhielt Mischungen aus Diboran **39** und dem Diboren **40** als stabiles Nebenprodukt, das in bis zu 12 % Ausbeute isoliert werden konnte. Die gleiche Gruppe beschrieb 2008 die Synthese eines verwandten Dimesityldiborens,^[44] das eine polymorphe Kristallstruktur mit unterschiedlicher Geometrie der B=B-Bindung aufwies.

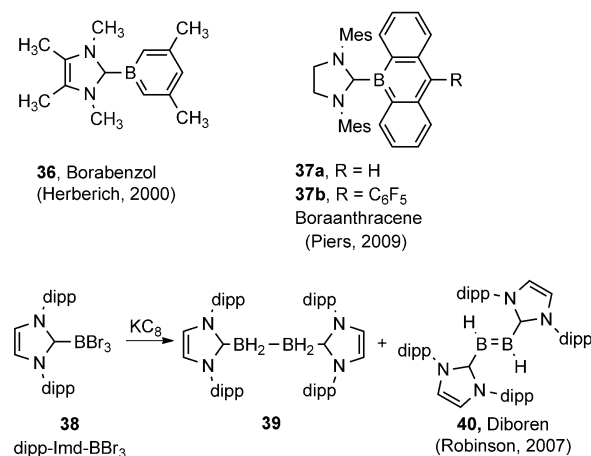


Abbildung 6. Durch N-heterocyclische Carbene stabilisierte ungewöhnliche Bindungsmuster am Bor.

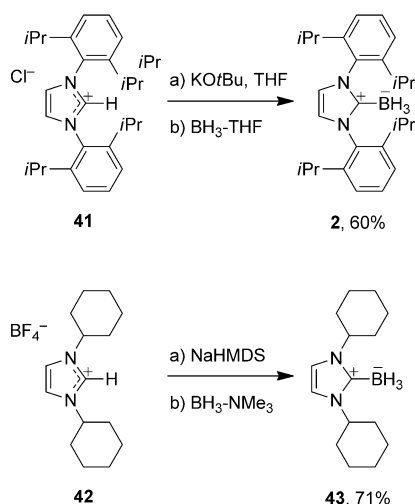
Diese frühen Arbeiten lieferten bereits wichtige Erkenntnisse über die Synthese und Struktur der NHC-Borane. Da NHC-Borane leicht kristallisieren, wurden mehrere Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Viele Forscher wiesen auf die Stabilität der BH₃- und BF₃-Komplexe bei normalen Umgebungsbedingungen hin. Weiterführende Reaktionen mit NHC-Boranen gab es zu der Zeit allerdings noch nicht. Reaktive Intermediate (Radikale, Anionen, Kationen) waren noch nicht charakterisiert und noch kein NHC-Boran als Reagens in der organischen Synthese eingesetzt worden. Es war noch nicht klar, dass sich viele NHC-Borane unzersetzt chromatographisch reinigen lassen. Dies alles sollte sich im Jahr 2008 umfassend ändern.

4. Synthese von NHC-Boranen

Den immensen Informationsschub während der letzten drei Jahre verdanken wir dem Umstand, dass NHC-Borane einfach herzustellen und sehr stabil sind. Die gängigste Herstellungsmethode für NHC-Borane ist die direkte Komplexierung eines stabilen Carbens durch eine Boranquelle. Sta-

bile Carbene bilden sich meist in situ durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes.^[45] In einigen unkomplizierten Verfahren ist das Borhydrid sowohl Base als auch die Quelle für Borangruppen. So werden BEt_3 -Komplexe im Allgemeinen durch Reaktion von Imidazoliumsalzen mit LiBEt_3H ^[39] erzeugt. Und kürzlich wurde diMe-Imd-BH_3 durch Reaktion von 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden mit 10 Äquiv. LiBH_4 in 75 % Ausbeute erhalten.^[46] Die einzigen weiteren Produkte dieser Reaktionen waren H_2 sowie einfache Lithiumsalze.

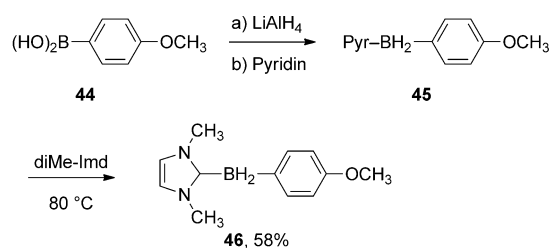
Der meisten NHC-Borane werden allerdings nach dem in Schema 6 zu dipp-Imd- BH_3 **2** gezeigten Verfahren hergestellt. Das Salz **41** wird mit Kalium-*tert*-butoxid zum entsprechenden Carben umgesetzt. Nach Zugabe von BH_3 -THF und Abdampfen des Lösungsmittels wird der Komplex **2** als weißer Feststoff in 60 % Ausbeute erhalten. Derartig hergestellte Komplexe können manchmal direkt weiterverwendet werden, meist werden sie aber durch Kristallisation oder Flash-Chromatographie gereinigt.



Schema 6. Repräsentative Synthesen von NHC-Boranen aus Carben-salzen und BH_3 -THF (oben) oder BH_3 - NMe_3 (unten).

Ursprünglich verwendeten wir als Boranquelle BH_3 -THF und BH_3 - SMe_2 . Erst in jüngster Zeit lernten wir, dass sich auch Amin-Borane ausgezeichnet als Boranquellen eignen.^[47] So führte eine Deprotonierung von **42** mit NaHMDS in THF bei -78°C , Zugabe von BH_3 - NMe_3 und Erhitzen zum Rückfluss über Nacht zu **43**, das in 71 % Ausbeute isoliert wurde. Diese Methode ist deshalb attraktiv, weil Amin-Borane preisgünstige Feststoffe und einfacher als Boranlösungen zu handhaben sind.^[6] Zahlreiche tertiäre Alkylamin-Borane eignen sich als Boranquellen.

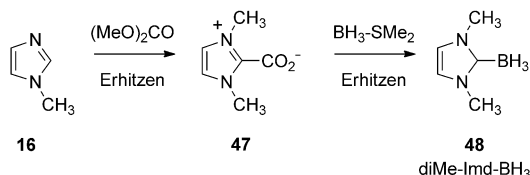
Besonders gut lassen sich mit der Amin-Boran-Austauschmethode Komplexe herstellen, die, wie Arylboran-komplexe, durch Hydroborierung nicht so leicht zugänglich sind (Schema 7).^[47,48] So wurde durch Reduktion der substituierten Phenylboronsäure **44** mit LiAlH_4 und anschließender Zugabe von Pyridin zunächst der Arylboran-Pyridin-Komplex **45** synthetisiert, der danach mit in situ aus dem Salz erzeugtem 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden in Benzol über



Schema 7. Synthese eines B-Aryl-NHC-Borans aus dem entsprechenden Pyridin-Boran.

Nacht und mit 58 % Ausbeute zum stabilen $\text{diMe-Imd-BH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -Komplex **46** weiterreagierte.

Braunschweigs Gruppe verwendete Imidazolium-2-carboxylate als Carbovorstufen (Schema 8).^[49] Solche Carboxylate decarboxylieren beim Erwärmen in situ zu Carbenen. Durch Erhitzen von *N*-Methylimidazol **16** mit Dimethylcarbonat wurde zunächst das stabile Carboxylat **47** erzeugt (zusammen mit wenig isomeren 4-Carboxylat), und dieses wurde dann unter Erhitzen (Toluol, 110°C) mit BH_3 - SMe_2 in 64 % Ausbeute zu diMe-Imd-BH_3 (**48**) umgesetzt. Das Verfahren geht von drei billigen Reagentien aus und ist aus atomökonomischer Sicht höchst attraktiv. Weder Alkylhalogenid noch Lösungsmittel werden für die Bildung des N-heterocyclischen Carbens benötigt. Einzige Nebenprodukte bei der Bildung von **48** sind Methanol, Kohlendioxid und Dimethylsulfid.



Schema 8. Synthese von 1,3-Dimethylimidazolyliiden-Boran über ein Carboxylat.

In den letzten drei Jahren stellten wir durch Variation dieser Methoden etliche NHC-Borane her, von denen eine Auswahl in Abbildung 7 zu sehen ist. Dies sind Imidazolyliiden-Borane mit kleinen (Methyl-, **48**), mittelgroßen (Isopropyl-, **49**, und Cyclohexyl-, **43**) und großen (Adamantyl-, **50**) Alkyl- sowie einer Reihe von substituierten Arylgruppen (**2**, **51**, **52**). Die Substituenten an den N-Atomen des Imidazolyliidenrings können gleich oder unterschiedlich sein (**55a**, **55b**). Leicht einzubauen sind C4- und C5-Substituenten am Imidazolyliidenring (**53**, **54**). Möglich sind auch Anellierungen von Alkyl- (**56**) oder Arylringen (**57a**, **57b**). Auch Borane von achiralen und chiralen Glorius-Carbenen (wie **58**) sowie Triazolyliidenen (diMe-Tri-BH_3 **59**, **60**)^[50] sind leicht zugänglich. In Anbetracht der riesigen Zahl an bekannten stabilen Carbenen sollte die Zahl herstellbarer NHC-Borane nahezu endlos sein.

Die Stabilität dieser Komplexe und die Möglichkeit ihrer Herstellung aus den Komplexen mit Ethern, Sulfiden,

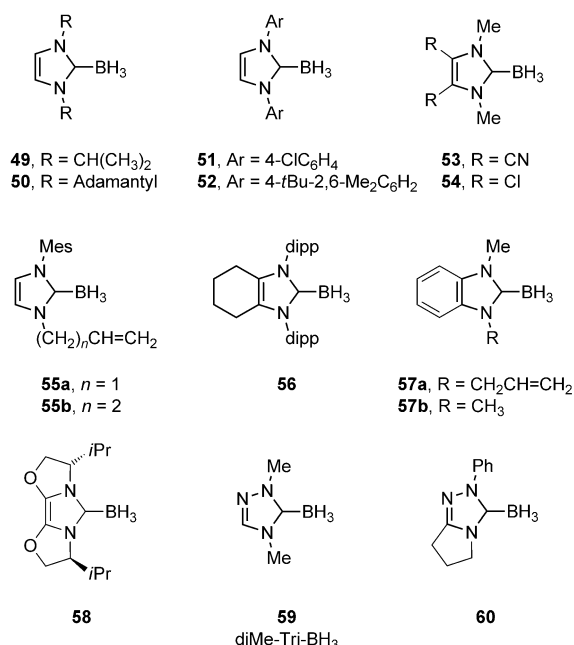


Abbildung 7. Eine Auswahl von NHC-Boran-Komplexen.

Aminen und sogar (in einem Fall) Phosphinen lassen darauf schließen, dass N-heterocyclische Carbene nahezu die stärksten neutralen Liganden für Borane sein müssen. Tatsächlich kann man bei den meisten Carbenkomplexen mit der Stammverbindung Boran (NHC-BH₃) die Dissoziation vernachlässigen; diese Komplexe sind wie normale organische Verbindungen zu behandeln.

Dennoch steht eine endgültige Definition noch aus, wie weit die Stabilität von NHC-Boranen wirklich reicht, insbesondere bei Substituenten am Bor. Komplexe von B(Et₃) tauschen mit BH₃, BF₃ und anderen Lewis-Säuren aus,^[39] wahrscheinlich durch Dissoziation zum freien Carben. Komplettes Fehlen von Assoziation kann zu „frustrierten Lewis-Paaren“ führen, wie weiter unten erörtert wird (Schema 24). Komplexe mit BX₃⁻, BHX₂⁻ und BH₂X-Gruppen (X ist ein Halogensubstituent oder eine andere elektronenziehende Gruppe, z. B. ein Sulfonat) dissoziieren offenbar nicht, auch wenn BH₂X-Komplexe mehr oder weniger empfindlich auf Feuchtigkeit reagieren.^[51] Dies beruht jedoch vor allem auf Reaktionen der B-X-Bindung und weniger auf einer Dissoziation des Borans.^[52]

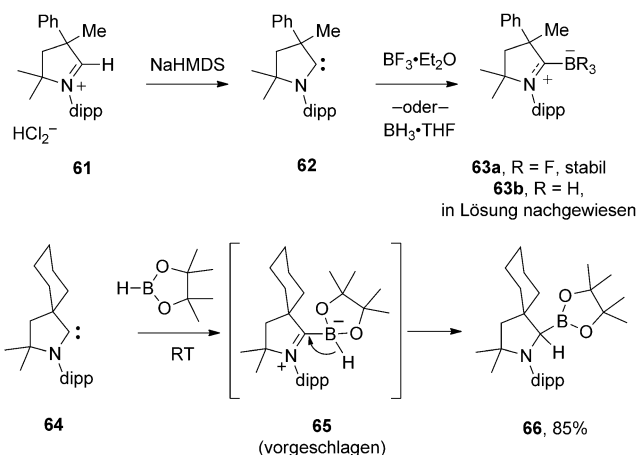
Carben-Polyborane werden in diesem Aufsatz nicht besprochen, auch wenn kürzlich ein Carben-Polyboran mit NHC-Boran-Substituent synthetisiert wurde.^[53] Auch andere Carbenquellen^[54] wie für Komplexe von BH₃ und BF₃ mit stabilen reinen Carbenen liegen außerhalb der Zielsetzung dieses Aufsatzes.^[55] Innerhalb des Motivs der N-heterocyclischen Carbene (wobei Imidazol bei weitem der häufigste Heterocyclus ist) wurden außerdem einige Thiazol-2-yliden-Boran-Komplexe synthetisiert.^[25a,56]

Im Zuge größerer Strukturmodifikationen synthetisierten und isolierten wir unlängst einen Komplex aus BF₃ mit einem „cyclischen Alkylaminocarben“ (im Folgenden CAAC genannt) nach Bertrand,^[54,57] das im Heterocyclus nur ein

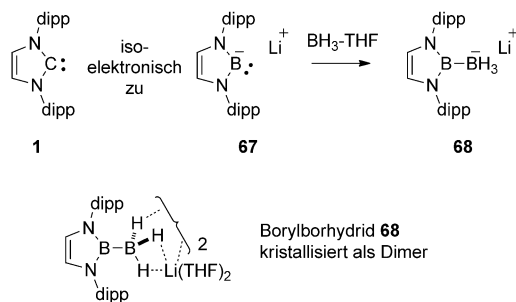
Stickstoffatom enthielt. CAAC **62** wurde in situ durch Deprotonierung des Iminiums Salzes **61** erhalten (Schema 9). Zugabe von BF₃·Et₂O führte zum stabilen CAAC-Boran **63a** mit 61 % Ausbeute. Auch der BH₃-Komplex **63b** wurde in situ beobachtet, eine Isolierung war aber nicht möglich.^[58] Reduziert sich **63b** vielleicht selbst (siehe Abbildung 4)? CAAC-BH₃-Komplexe mit einem Spirocyclohexyrling in Nachbarschaft zum Carben-Kohlenstoffatom ließ sich dagegen isolieren.^[59]

Kürzlich beobachtete Bertrand die Selbstreduktion bei einem in situ erzeugten Pinacolboran.^[59] Die Reaktion von CAAC **64** mit Pinacolboran ergab das stabile B-H-Insertionsaddukt **66**. Vermutlich löst die Bildung des CAAC-Boran-Komplexes **65** eine 1,2-Hydridwanderung zum Carben-Kohlenstoffatom aus. Hydridwanderungen über ³at-Komplexe sind Standardumlagerungen in der Boranchemie (Abbildung 4).

Das zentrale Kohlenstoffatom im NHC wurde auch durch ein Silicium- oder Boratom ersetzt. Ein interessantes, mäßig stabiles Silylen-B(C₆F₅)₃-Addukt wurde detailliert untersucht.^[60] Mit Blick auf den Austausch des C-Atoms durch Bor synthetisierten Nozaki, Yamashita und Mitarbeiter Borylanionen wie **67**, die mit N-heterocyclischen Carbenen wie **1** isoelektronisch sind.^[61] Umgekehrt sind (anionische) Borylborhydride isoelektronisch mit (neutralen) NHC-Boranen (vergleiche dipp-Imd-BH₃ (**2**) mit **68**).^[61] Tatsächlich führte die Reaktion von **67** mit BH₃·THF zu **68**. Dieses erste Borylborhydrid kristallisiert als Dimer, das durch Wechselwir-



Schema 9. Herstellung und Reaktionen von CAAC-Boranen.



Schema 10. Das erste Borylborhydrid **68**.

kungen der Bor-„Hydride“ mit den Lithium-Kationen zusammengehalten wird (Schema 10).^[62]

Wie das NHC-Boran **2** ist auch das Borylborhydrid **68** ein stabiler Feststoff, der aber – anders als **2** – vor Luft und Feuchtigkeit geschützt werden muss. Überraschend ist das nicht, denn **68** ist letztlich immer noch ein Borhydrid. Rechnungen zufolge hat **68** eine schwache B-H-Bindung,^[63] und nach ersten Untersuchungen kann es sowohl an radikalischen als auch ionischen und metallorganischen Reaktionen teilnehmen.^[62]

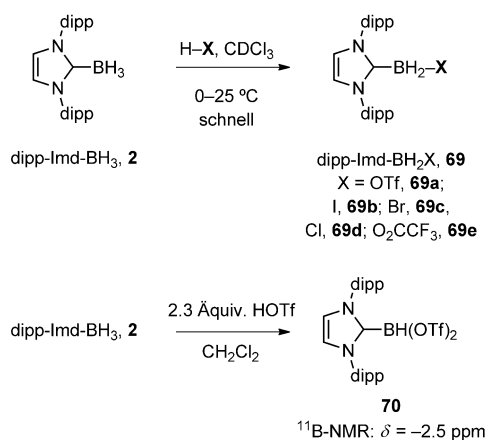
5. NHC-Borane als Reaktionspartner

In diesem Abschnitt konzentrieren wir uns auf Reaktionen, bei denen das Bor-haltige Produkt die gewünschte Zielverbindung darstellt. Die Reaktionen sind meist so angelegt, dass durch Zugabe eines Reaktionspartners die Umwandlung eines NHC-Borans in ein anderes induziert wird.

5.1. Säure-Base-Reaktionen

Ebenso wie Amin-Borane und Phosphin-Borane sollten auch NHC-Borane nur schwach basisch wirken; sie sind sogar merklich schwächere Basen als Borhydrid. So reagiert Natriumborhydrid sofort mit Essigsäure zu Triacetoxyborhydrid ((AcO)₃BH⁻), das ein beliebtes Reduktionsmittel ist.^[64] dipp-Imd-BH₃ reagiert dagegen mit Essigsäure weder bei Raumtemperatur noch beim Erhitzen bis etwa 100 °C. Analog gehen NHC-BH₃-Addukte mit anderen schwachen Säuren wie Wasser, Alkoholen oder Phenolen ebenfalls keine Reaktion ein.

Unsere Forschungsgruppe^[52] sowie Lindsay und Mitarbeiter^[65] beobachteten jedoch, dass NHC-Borane mit sehr starken Säuren sofort Säure-Base-Reaktionen eingehen. Beim Vergleich verschiedener Säuren stellten wir fest, dass dipp-Imd-BH₃ (**2**) reagiert, wenn der pK_a-Wert der Säure kleiner als ungefähr 1 oder 2 ist. Schema 11 zeigt beispielhaft zwei extrem rasch und mehr oder weniger quantitativ ablaufende Reaktionen von Säuren mit **2**.^[52] Solche Reaktionen können für die Herstellung von reaktiven NHC-Boran-Rea-



Schema 11. Repräsentative Säure-Base-Reaktionen von **2**.

gentien sehr nützlich sein. So wurden NHC-Boryltriflate wie **69a** oder -halogenide wie **69b–d** leicht in situ hergestellt und dann unmittelbar für Substitutionen oder Reduktionen eingesetzt.

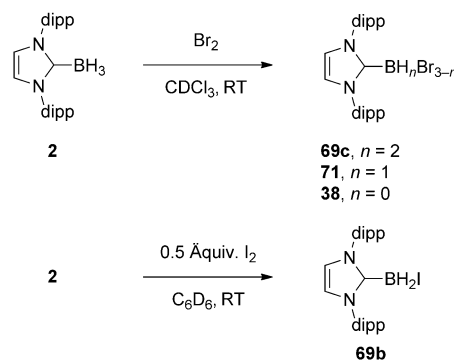
Die meisten monofunktionalisierten Produkte in Schema 11 scheinen jedoch weiteren Säure-Base-Reaktionen zu widerstehen. Eine Ausnahme ist das Triflat **69a**: Bei der Reaktion von **2** mit 2 Äquiv. Trifluormethansulfonsäure entsteht rasch das Ditriflat **70**. Eine Weiterreaktion zum Tritriflat läuft in der Regel jedoch nicht mehr ab.

5.2. Reaktionen von NHC-Boranen mit Elektrophilen

Das chemische Verhalten der Amin- und Phosphin-Borane lässt auch auf die Möglichkeit zur elektrophilen Substitution bei NHC-Boranen mit einer großen Zahl an Elektrophilen schließen. In der folgenden Zusammenstellung von Reaktionen mit Elektrophilen interessiert uns das entstandene Boran. Elektrophile Reaktionen von Alkylhalogeniden und Sulfonaten werden erst im Abschnitt 6 über NHC-Borane als Reaktionspartner behandelt, denn bei diesen Reaktionen interessiert meist das andere Produkt. Dipp-Imd-BH₃ (**2**) reagiert mit einer Vielzahl von Halogenierungsmitteln, darunter *N*-Bromsuccinimid (NBS), *N*-Iodsuccinimid (NIS), Brom und Iod (Schema 12).^[52] Ein-, Zwei- und Dreifachsubstitutionen sind möglich, die Selektivitäten sind variabel. So wird zum Beispiel durch Bromierung von **2** mit kleinen Mengen an Br₂ eine Mischung aus Mono- (**69c**), Di- (**71**) und Tribromboran (**38**) gebildet, mit 2 Äquiv. Br₂ aber nur das Tribromboran **38**. Diese Reaktion beinhaltet sowohl eine elektrophile Substitution mit Br₂ als auch eine Säure-Base-Reaktion mit gebildetem HBr.

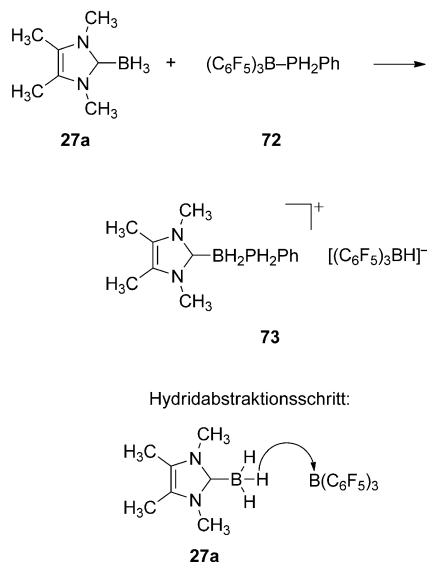
Die Iodierung von **2** verläuft viel selektiver. Die Behandlung von **2** mit 0.5 Äquiv. I₂ ergab **69b** mit hoher Ausbeute. Unter den vielen Möglichkeiten, gelöstes **69b** für weiterführende Reaktionen herzustellen, ist diese besonders unkompliziert, denn die Reaktion läuft gleichzeitig schnell und sauber ab (mit H₂ als einzigem weiteren Produkt). Wieder werden in der Reaktion zunächst 0.5 Äquiv. **2** mit I₂ zu 0.5 Äquiv. **69b** und HI umgesetzt. Die produzierten 0.5 Äquiv. HI setzen dann durch Säure-Base-Reaktion restliches **2** zu **69b** um.

Auch Reaktionen von NHC-Boranen mit Hydrid-abstrahierenden Reagentien sind zu erwarten, wobei je nach Re-



Schema 12. Beispiele für elektrophile Halogenierungen von **2**.

gens entweder Boreniumionen (siehe Abschnitt 8.1) oder Substitutionsprodukte gebildet werden. So beobachteten Scheer und Mitarbeiter, dass bei der Reaktion des Komplexes **72** aus Tris(pentafluorphenyl)boran und Phenylphosphin mit dem NHC-Boran **27a** das Salz **73** entsteht.^[66] Vermutlich läuft die Reaktion über eine B(C₆F₅)₃-vermittelte Hydridabstraktion ab (Schema 13).



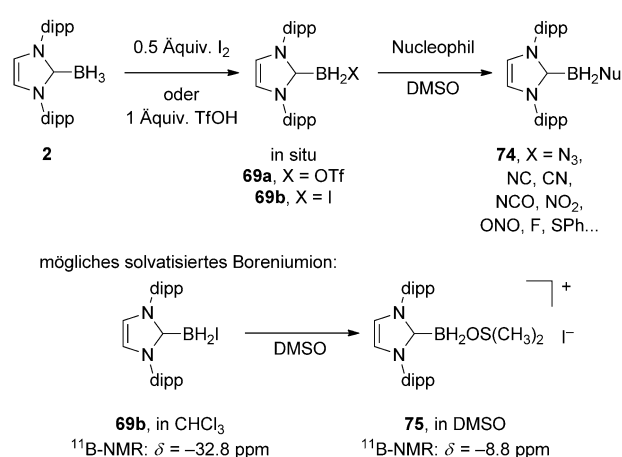
Schema 13. Hydridabstraktion durch Tris(pentafluorphenyl)boran.

5.3. Nucleophile Substitution von Borylhalogenen und -sulfonaten

Trotz der formal negativen Ladung am Bor können Halogen- und Sulfonat-substituierte NHC-Borane am Bor nucleophil substituiert werden. Nach unseren beiden gut durchführbaren Verfahren einer direkten nucleophilen Substitution wird zunächst aus dipp-Imd-BH₃ entweder das Triflat **69a** oder das Iodid **69b** in situ erzeugt und dann ein Nucleophil in einem geeigneten Lösungsmittel zugefügt.

Mit diesem Verfahren werden vielfältig substituierte NHC-Borane zugänglich, darunter Borhalogenide und -cyanide sowie Schwefelderivate (Schema 14). Selbst ungewöhnliche Verbindungen **74** wie Borazide, -isonitrile, -isocyanate, Nitroverbindungen, Nitrosoester und andere Derivate wurden erhalten. Sämtliche Verbindungen sind stabil gegenüber Flash-Chromatographie (trotz unterschiedlicher Ausbeuten) und wurden in den meisten Fällen durch Röntgenkristallographie strukturell charakterisiert. Durch In-situ-Bildung des Triflats **70** vor der Zugabe des Nucleophils konnten auch zweifach nucleophil substituierte Produkte erzeugt werden (dipp-Imd-BH₂Nu₂ mit Nu = F, N₃, CN).

Als Lösungsmittel für nucleophile Substitutionen wird meist DMSO verwendet, obwohl auch THF eingesetzt werden kann. Die Reaktionen laufen wahrscheinlich entweder über einen S_N1-B- oder einen S_N2-B-Mechanismus ab.^[67] So induziert das Auflösen von Iodid **69b** in DMSO (oder DMF) eine starke Änderung der chemischen Verschiebung



Schema 14. Beispiele für nucleophile Substitutionen von Bortriflat und -iodid.

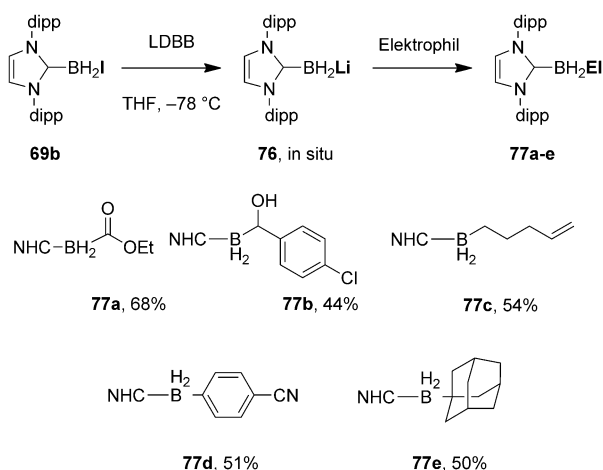
des Signals im ¹¹B-NMR-Spektrum, was auf die Bildung eines Lösungsmittel-komplexierten Boreniumions wie **75** schließen lässt. Das Triflat **69a** wird in diesen Lösungsmitteln wahrscheinlich ebenfalls ionisiert.

5.4. Elektrophile Substitution von Borylanionen

Eine der aufregendsten Entdeckungen in der Forschung an NHC-Halogenboranen war die Erzeugung von Borylanionen durch reduktive Metallierung. Borylanionen sind außerordentlich selten,^[61,68] und Braunschweigs Gruppe erzeugte 2010 durch reduktive Metallierung ein aromatisches NHC-stabilisiertes π-Borylanion (siehe Abschnitt 8).^[69] Wenig später berichteten wir,^[70] dass ein „nacktes“ (nicht-substituiertes, daher nicht stabilisiertes) NHC-Borylanion in situ durch reduktive Metallierung von **69b** mit Lithiumdi-tert-butylbiphenyl (LDBB, Freeman-Reagents) erzeugt werden kann.^[71] Das Borylanion **76** konnte ¹¹B-NMR-spektroskopisch beobachtet werden und lag bei Raumtemperatur (vermutlich durch das Lösungsmittel) in geringem Maße protoniert vor.

Das Anion **76** ließ sich durch unterschiedliche Elektrophile abfangen und bildete unter anderem Acylierungs-, Hydroxyalkylierungs-, Alkylierungs- und Arylierungsprodukte. Einige dieser Abfangprodukte sind in Schema 15 gezeigt. Die meisten lassen sich durch die übliche Reaktionsfolge Hydroborierung-Komplexierung nicht ohne Weiteres herstellen. Manche Umsetzungen waren ungewöhnlich. So erwies sich Adamantylidiod als eines der besten Alkylierungsmittel, das zu **77e** in 50 % Ausbeute führte. Addition an Benzonitril fand am Phenylring und nicht an die Nitrilgruppe statt und lieferte **77d** in 51 % Ausbeute. Zu bemerken ist, dass **77b** formal das Produkt einer „umgekehrten Hydroborierung“ eines Aldehyds ist.

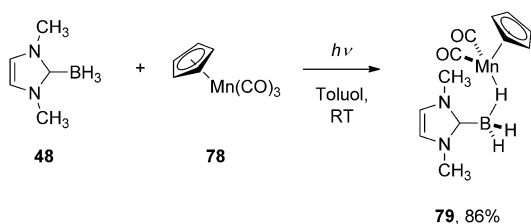
Die nucleophilen und elektrophilen Substitutionen (Abschnitt 5.3 bzw. 5.4) ergänzen sich sehr gut und ermöglichen den Zugang zu einem breiten Spektrum von neuen funktionalisierten NHC-Boranen. Die Chemie dieser Verbindungskategorie kann nun umfassend studiert werden.



Scheme 15. In-situ-Herstellung und Abfangen eines nichtsubstituierten NHC-Boryl-Lithium-Reagens.

5.5. Reaktionen mit Metallkomplexen

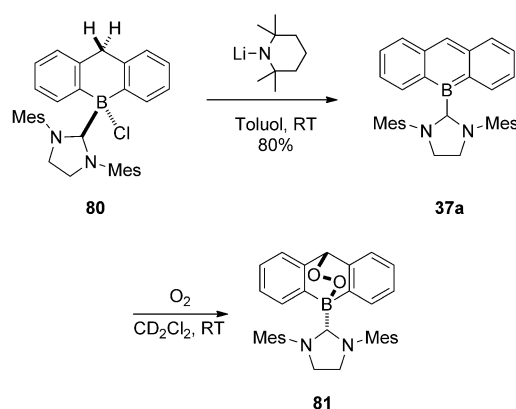
Prinzipiell kann die elektronenreiche B-H-Bindung von NHC-Boranen an Metalle koordinieren. Und wirklich beobachteten Braunschweig und Mitarbeiter, dass das H-Atom des NHC-Borans 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden-Boran (diMe-Imd-BH₃) sich bei mehreren Übergangsmetallen (Cr, Mo, W) wie ein η^1 -Ligand verhält.^[49] Zum Beispiel führte die Reaktion von diMe-Imd-BH₃ (**48**) mit Cyclopentadienylmangantricarbonyl (**78**) unter CO-Abspaltung zum Komplex **79** mit 86 % Ausbeute (Schema 16). Die Koordination erfolgt über eine B-H-M-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung. Weil vom Metall höchstwahrscheinlich nur sehr wenig Elektronendichte in die Bindung zurückgegeben wird, ist der NHC-Boran-Ligand nur schwach koordiniert und kann gegen stärker bindende Liganden ausgetauscht werden.



Scheme 16. Ein Mangankomplex **79** von diMe-Imd-BH₃.

5.6. Eliminierungen

An NHC-stabilisierten Chlorboranen wie **80** (Schema 17) können Basen Eliminierungen unter Bildung einer B=C-Bindung auslösen. Piers nutzte diese Reaktion zur Herstellung von durch 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden stabilisierten 9-Boraanthracenen **37a**.^[42] Die photophysikalischen und chemischen Eigenschaften der hellorangefarbenen Verbindungen werden der Einführung des Boratoms zugeschrieben und können für die Molekularelektronik genutzt werden. So zeigt sich der kleine HOMO-LUMO-Abstand in



Scheme 17. Ein durch basenvermittelte Eliminierung entstandenes NHC-Boraanthracen.

der raschen Reaktion mit Disauerstoff, bei der durch eine formale Diels-Alder-Cycloaddition das oxygenierte NHC-Boran **81** entsteht. Auch größere Systeme wie ein NHC-Boratetracen und ein NHC-Borapentacen wurden hergestellt.^[72]

6. NHC-Borane als Reagentien und Katalysatoren

In diesem Abschnitt konzentrieren wir uns auf die Umwandlung des „anderen“ Reaktanten. Anders gesagt kann sich das NHC-Boran auch als Reagens oder Katalysator verhalten, und beide Fälle sind sehr interessant. Die Komplexe sind metallfrei und normalerweise in organischen Lösungsmitteln hervorragend löslich. NHC-BH₃-Komplexe und ihre Analoga sind stabile weiße Feststoffe, leicht herzustellen und gut zu handhaben. Reaktivere Komplexe wie NHC-BH₂OTf können in situ aus stabilen Vorstufen leicht gewonnen werden. Auch die Abtrennung des NHC-Borans vom Zielprodukt ist im Allgemeinen nicht sonderlich schwer. Zwar ist uns noch kein käufliches NHC-Boran bekannt, aber in unseren Laboratorien können wir diese bereits im Multi-gramm-Maßstab aus preisgünstigen Chemikalien produzieren. Sobald genügend Nachfrage vorhanden ist, sollte die Produktion also kein Problem sein.

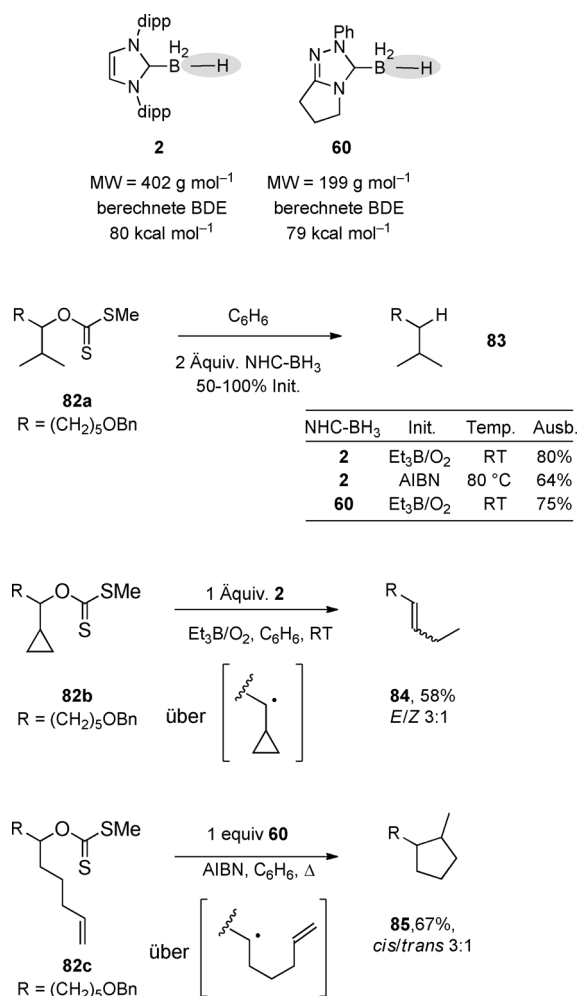
6.1. Radikalische Reaktionen

Ihren Einsatz als Reagentien in der Synthese gaben NHC-Borane bei der Reduktion von Xanthaten und ähnlichen funktionellen Gruppen nach einem radikalischen Kettenmechanismus.^[56] Unsere eigene Arbeit auf dem Gebiet fußte auf unseren vorherigen Arbeiten zu Amin-^[73] und Phosphin-Boranen sowie auf der Vorhersage, dass der Carbenligand die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der betreffenden B-H-Bindung beträchtlich senken sollte.^[74]

Zunächst führten wir eine Reihe von Reduktionen mit diMe-Imd-BH₃ (**2**) und dem Triazolylen-Komplex **60** durch, die beide seit 2007 einfach herzustellen sind und deren B-H-Bindung laut DFT-Rechnungen eine BDE von 79–80 kcal mol⁻¹ hat.^[56,75] Wir setzten also unterschiedliche sekundäre

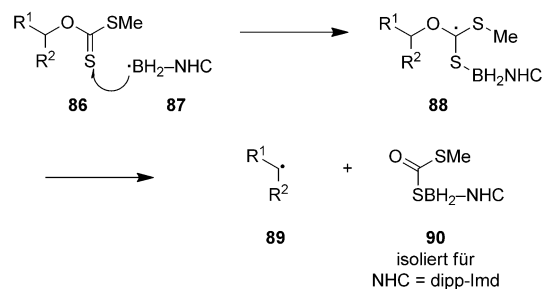
Xanthate mit diesen NHC-Boranen bei 80 °C mit AIBN (Bedingung A) oder bei Raumtemperatur mit Triethylboran als Radikalstarter (Bedingung B) um. Die Ausbeuten an desoxygeniertem Produkt waren gut – was die Umsetzung von **82a** zu **83** veranschaulicht –, aber nur wenn eine große Menge an Radikalstarter (50–100 %) sowie ein Überschuss an Boranreagens (meist 2 Äquiv.) eingesetzt wurden. Wir beobachteten auch charakteristische radikalische Umlagerungen, zum Beispiel die Cyclopropyl-Ringöffnung von **82b** zu **84** oder die 5-*exo*-trig-Cyclisierung von **82c** zu **85** (Schema 18).

Die NHC-Boryl-Radikale (NHC-BH₂•) bilden eine neue Klasse von Bor-zentrierten Radikalen. Im Barton-McCombie-Kettenmechanismus sind sie eine zentrale Zwischenstufe (Abbildung 8), was wir umfassend belegten. Während der Umsetzung kommt es zur (möglicherweise reversiblen) Addition des Boryl-Radikals **87** an das Xanthat **86**, Fragmentierung der Radikal-Zwischenstufe **88** zu einem Alkylradikal **89** und letztlich zur Abspaltung von Wasserstoff zum reduzierten Produkt **92**. Diese frühen Arbeiten konzentrierten sich im Wesentlichen auf dipp-Imd-BH₃ (**2**) und das davon abgeleitete Radikal dipp-Imd-BH₂• (**91**, NHC = dipp-Imd).



Schema 18. Radikalische Reduktionen der ersten Generation von Xanthaten mit **2** und **60**.

Angriff auf ein Xanthat und Fragmentierung



Wasserstoffabstraktion

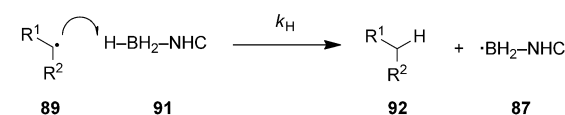


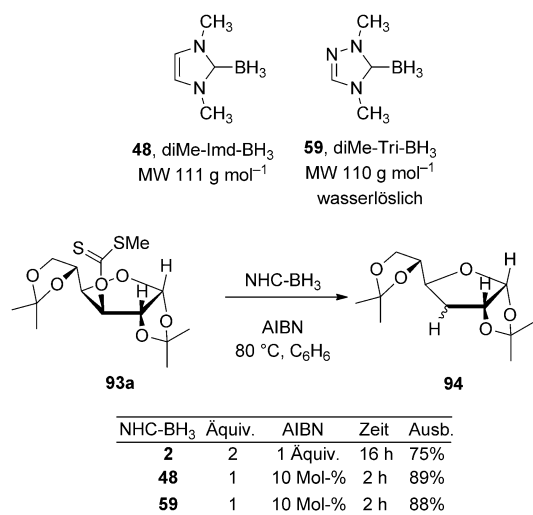
Abbildung 8. Barton-McCombie-Mechanismus mit dem neuen NHC-Boryl-Radikal als Intermediat.

Außer den radikalischen Umlagerungen in Schema 18 beobachteten wir noch den Einbau von Deuterium, wenn ein BD₃-Komplex verwendet wurde. In mehreren Reaktionen isolierten wir das Bordithiocarbonat **90** mit Ausbeuten, die mit denen des Kohlenwasserstoffs **92** vergleichbar waren.^[76]

Wir bestimmten auch die Geschwindigkeitskonstante für die Wasserstoffübertragung (k_H) von **2** auf ein sekundäres Alkylradikal und wiesen die radikalische Zwischenstufe **87** durch ESR-Spektroskopie nach (siehe Abschnitt 8). Boran **2** erwies sich als ein mäßiger Wasserstoffdonor ($k_H = 2\text{--}4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), und das von **2** abgeleitete Radikal (**87**, NHC = dipp-Imd) zeigte sich recht persistent. Diese Beständigkeit beruht wahrscheinlich auf der sterischen Abschirmung des Borylradikals durch die großen Diisopropylphenyl(dipp)-Substituenten. Die ESR-Experimente deuteten außerdem darauf hin, dass der tatsächliche BDE-Wert der B-H-Bindung von **2** eher bei 88 kcal mol⁻¹ liegt als bei den berechneten Werten von 79–80 kcal mol⁻¹. Der mögliche Nutzen für radikalische Reduktionen steht dennoch außer Frage.

Als nächstes bestimmten wir die Geschwindigkeitskonstanten für die Wasserstoffübertragung von etwa zwei Dutzend NHC-Boranen und identifizierten 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden-Boran (diMe-Imd-BH₃, **48**) und 1,4-Dimethyl-1,2,4-triazol-5-yliden-Boran (diMe-Tri-BH₃, **59**) als stark verbesserte „Reagentien der zweiten Generation“.^[50] Diese NHC-Borane sind bessere Wasserstoffdonoren ($k_H \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als **2**, und die von ihnen abgeleiteten Radikale sind nicht persistent.^[77]

Dies manifestiert sich auch in verbesserten Reaktivitäten. Um zum Beispiel **94** durch Reduktion des Zucker-Xanthats **93a** mit akzeptabler Ausbeute zu produzieren (75 %, Schema 19), wurden noch 2 Äquiv. dipp-Imd-BH₃ (**2**), 100 Mol-% AIBN und 16 h Reaktionszeit bei 80 °C benötigt. Dagegen war die Reduktion von **93a** mit nur 1 Äquiv. **48** oder **59** und 10 % AIBN nach nur 2 h beendet, und das Produkt **94** wurde in höheren Ausbeuten isoliert.^[78] Darüber hinaus haben **48** und **59** ein geringes Molekulargewicht (110 bzw. 111 g mol⁻¹) und werden leicht aus preisgünstigen Vorstufen hergestellt. Weil das Triazolylden-Boran **59** zudem stabil und

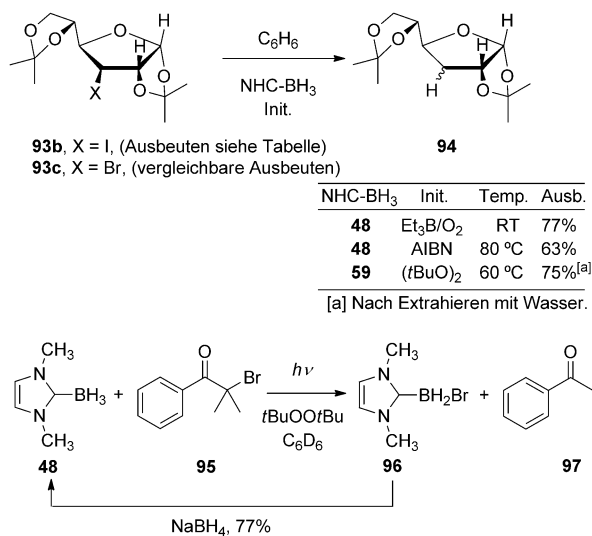


Schema 19. Xanthatreduktion mit den verbesserten Reagentien **48** und **59** der zweiten Generation.

wasserlöslich ist, sind auch Reaktionen in wässrigen Medien und unkomplizierte Trennungen durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln möglich. Kurz gesagt sind die Reagentien der zweiten Generation billiger, atomökonomischer und leistungsfähiger als ihre Vorläufer der ersten Generation.

Mit den Reagentien der zweiten Generation **48** und **59** können auch einige Halogenidklassen reduziert werden, insbesondere Alkylhalogenide mit benachbarten elektronenziehenden Gruppen.^[79] So wurde nach der Reduktion von **93b,c** mit **48** oder **59** unter den Standardbedingungen mit Radikalstarter AIBN (80 °C) oder Et₃B (Raumtemperatur) das Produkt **94** in moderater Ausbeute isoliert (Schema 20). Die borhaltigen Nebenprodukte wurden durch Flash-Chromatographie problemlos entfernt.

Diese radikalischen Reduktionen lassen sich auch durch Photolyse von Di-*tert*-butylperoxid starten. Dies ist für **59**



Schema 20. Reduktionen von Alkylhalogeniden mit benachbarten elektronenziehenden Gruppen durch **48** und **59**.

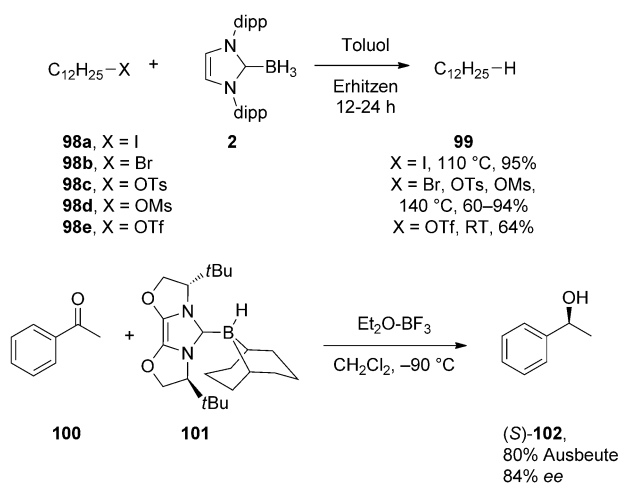
wichtig, da sämtliche vom Radikalstarter abgeleiteten Produkte (*t*BuOH) flüchtig und alle vom Reagens abgeleiteten Produkte (nicht umgesetztes **59** und DiMe-Tri-BH₂X) wasserlöslich sind. Somit kann **94** einfach durch Extraktion und Abdampfen der organischen Phase ohne Chromatographie-schritt sauber isoliert werden.

Ein Nachteil der Xanthat-Reduktionen ist die schlechte Rezyklierbarkeit des Bor-haltigen Produkts **90** (Abbildung 8). Jedoch konnten wir durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie zeigen, dass bei der durch **48** vermittelten Reduktion von **95** zu **97** auch das Borbromid **96** gebildet wurde. Bei direkter Zugabe von Natriumborhydrid zur Reaktionsmischung wurde daraus des Reagens **48** mit 77% Ausbeute zurückgewonnen. Dieses Beispiel demonstriert, dass katalytische Prozesse mit NHC-Boryl-Radikalen prinzipiell möglich sein sollten.

Leider hat die Halogenidreduktion mit **48** und **59** nicht ganz die Reagentienbandbreite wie mit Tributylzinnhydrid. Substrate wie Adamantylhalogenid und Arylhalogenide werden durch die bislang bekannten Verfahren nicht effizient reduziert. Dennoch stecken radikalische Reduktionen mit NHC-Boranen erst in einer frühen Phase der Entwicklung, und manch nützliches Verfahren für präparative Umsetzungen wurde bereits angewendet.

6.2. Ionische Reaktionen

Den B-H-Bindungen der NHC-Borane wird ein gewisser Hydridcharakter zugesprochen, der sich auch tatsächlich in der Verwendungsmöglichkeit der NHC-Borane als ionische Reduktionsmittel manifestiert. So kann, wie die Beispiele in Schema 21 zeigen, dipp-Imd-BH₃ (**2**) aliphatische Halogenide und Sulfonate **98** bei Erwärmen reduzieren.^[80] Bei diesen Reduktionen wurde kein Radikalstarter zugesetzt, und Untersuchungen auf Radikalzwischenstufen verliefen negativ. Dies macht einen ionischen Mechanismus wahrscheinlich. Während bei Halogeniden (**98a,b**), Mesylaten (**98d**) und Tosylaten (**98c**) befriedigende Reaktionsgeschwindigkeiten



Schema 21. Beispiele für ionische Reduktionen von Halogeniden, Sulfonaten und Ketonen.

nur durch Erhitzen erreicht werden, werden Triflate (**98e**) rasch bei oder nahe Raumtemperatur reduziert. Die ebenfalls erwarteten Borprodukte (dipp-Imd-BH₂X, **69**) wurden in mehreren Reaktionen nachgewiesen. Diese Reduktionen sind vielversprechend, wenn komplexe Moleküle durch selektive Reaktionen synthetisiert werden sollen. Unter den Bedingungen der Triflatreduktion reagieren zum Beispiel Alkene, Carbonylverbindungen und selbst Peroxide (!) nicht mit dipp-Imd-BH₃.

Lindsay und McArthur berichteten, dass sich Ketone durch Lewis-Säuren wie Scandiumtriflat oder Bortrifluorid-Etherat für die Reduktion durch NHC-Borane aktivieren lassen.^[65a] Eine solche Ketonreduktion läuft unter Aktivierung durch eine Lewis-Säure schon bei –78 °C oder darunter ab. Komplexe von Boranen mit chiralen Carbenen können auch eine asymmetrische Reduktion induzieren. So ergab die Reduktion von Acetophenon **100** mit dem Carben-komplexierten 9-BBN **101** (1 Äquiv.) und BF₃·OEt₂ (1 Äquiv.) bei –90 °C in Dichlormethan (*S*)-1-Phenylethanol **102** mit 80 % Ausbeute und 84 % *ee* (Schema 21).

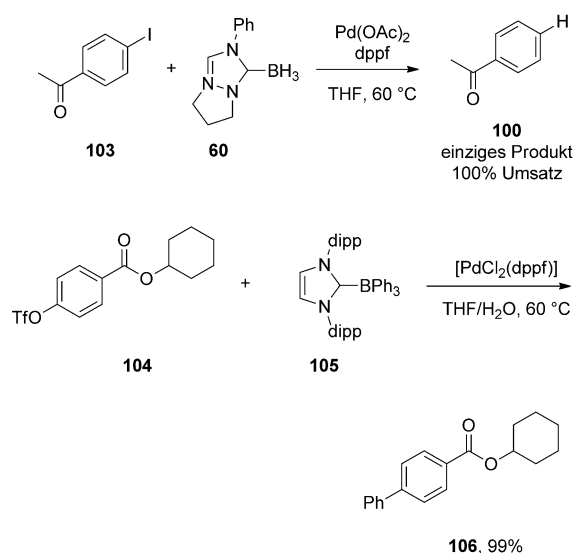
Diese ersten Ergebnisse mit noch wenigen Substraten und Reagentien lassen bereits auf ein beträchtliches Potenzial von NHC-Boranen als ionische Reduktionsmittel schließen, entweder nicht aktiviert oder unter Aktivierung durch eine Lewis-Säure.

6.3. Metallorganische Reaktionen

Aryl- und Alkenylhalogenide und -triflate können von NHC-Boranen nicht direkt reduziert werden, aber verschiedene Palladiumkatalysatoren können solche Reduktionen vermitteln. Wurden zum Beispiel 4-Iodacetophenon **103** und Triazolyliden-Boran **60** mit Palladiumacetat (10 Mol-%) und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (10 Mol-%) in THF erhitzt, wurde das Acetophenon **100** als einziges Produkt durch GC-Analyse nachgewiesen (Schema 22).^[80] Auch Aryl- und Alkenyltriflate ließen sich so reduzieren, wenn auch deutlich schwerer. Daraus folgt, dass Aryliodide in Gegenwart von Aryltriflaten selektiv reduziert werden können. Der entscheidende Schritt in diesen Reaktionen ist wahrscheinlich ein Hydrid-Transfer von Bor auf Palladium.

Palladium katalysiert auch Suzuki-Miyaura-Kupplungen unter Aryl-Aryl- und Alkyl-Aryl-Verknüpfung ausgehend von NHC-Addukten dreifach substituierter Borane.^[81] Wurden zum Beispiel das Triflat **104** (0.34 Äquiv.) und dipp-Imd-BPh₃ (**105**; 1 Äquiv.) mit [PdCl₂(dppf)] (6 Mol-%) und K₂CO₃ (3 Äquiv.) in wasserhaltigem THF erhitzt, wurde **106** mit 99 % Ausbeute erhalten. Dass die Reaktion auch ohne Zugabe einer Base ablief, wurde dem bereits zu Beginn der Reaktion vierfach koordinierten Boratom zugeschrieben. Allerdings wurde in dem Fall nur eine der drei Arylgruppen übertragen. Unter ähnlichen Bedingungen wurde ebenfalls eine Ethylgruppe aus dipp-Imd-BEt₃ übertragen. Auch hier musste für den Transfer einer der drei Et-Gruppen keine Base zugesetzt werden; mit Base wurden allerdings auch keine weiteren Ethylgruppen übertragen.

Nicht geklärt ist jedoch, welches der aktive Katalysator in diesen Palladium-katalysierten Reaktionen ist. Insbesondere



Schema 22. Erste metallorganische Reaktionen von NHC-Boranen.

im Fall der BPh₃- und BEt₃-Komplexe könnte eine Dissoziation der Liganden infrage kommen, die zum Transfer eines Carbenliganden vom Bor auf das Metall führt. Wie auch bei den oben genannten ionischen Reduktionen stehen die Untersuchungen erst am Anfang, und die Variationsmöglichkeiten von Carben und Katalysator sind bei weitem noch nicht ausgereizt.

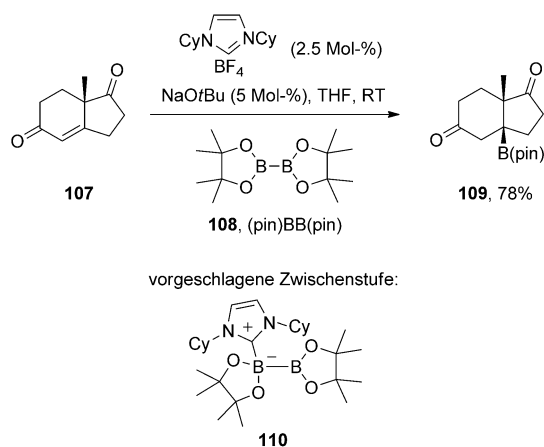
6.4. Katalyse mit NHC-Boranen

Reaktionen von Boranen in Gegenwart von Carbenen oder Metallkomplexen von Carbenen wurden in großer Zahl beschrieben. NHC-Borane können in einigen dieser Reaktionen Zwischenstufen oder Katalysator sein. Zwei Forschungsgruppen berichteten, dass NHC-Borane bei der katalytischen Zersetzung von Ammoniakboran (NH₃·BH₃) mit Nickelcarbenen als Zwischenstufen entstehen.^[82] Mit Blick auf organokatalytische Reaktionen beobachteten Hoveyda und Mitarbeiter, dass das 1,4-Addukt **109** als einziges Diastereomer gebildet wurde, wenn das Enon **107** mit Bis(pinacolato)dibor (**108**) und einem in situ erzeugten NHC reagierte (Schema 23).^[83] Der NHC-Diboran-Komplex **110** wurde hierbei als Intermediat im Katalysezyklus vorgeschlagen.

6.5. Frustrierte Lewis-Paare (FLPs)

Bis hierher wurde das gesamte chemische Verhalten der NHC-Borane anhand der Komplexbildung von Lewis-basischen NHCs an Borane erklärt. Wenn diese Komplexbildung jedoch durch sterische Hinderung blockiert (oder beeinträchtigt) wird, bilden sich frustrierte Lewis-Paare (FLPs) mit einzigartigen Reaktivitäten.^[84]

Die ersten Berichte zu NHC/Boran-FLPs kamen zeitgleich von Chase und Stephan^[85] sowie Tamm und Mitarbei-



Schema 23. Konjugierte Addition von Bis(pinacolato)dibor an ein Enon, die vermutlich durch ein in situ gebildetes NHC-Boran katalysiert wird.

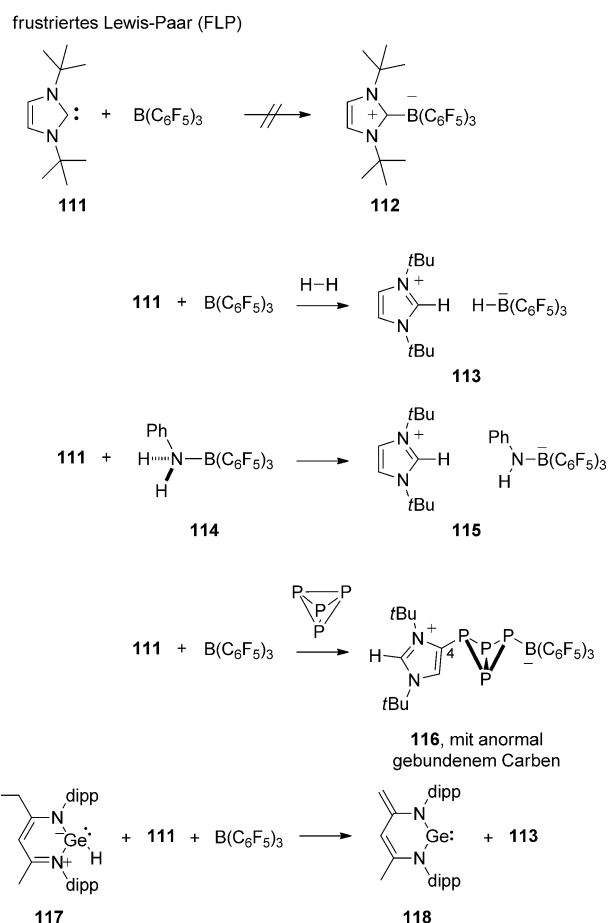
tern.^[86] Beide Gruppen beobachteten, dass das Carben **111** (di-*t*Bu-Imd) mit $B(C_6F_5)_3$ nicht das erwartete Addukt **112** bildet (Schema 24). Stattdessen aktivierte das NHC/Boran-Paar heterolytisch H_2 in einer offensichtlich irreversiblen Reaktion zum Imidazoliumtris(pentafluorphenyl)hydridoborat **113**. Rechnungen zufolge ist eine solche Wasserstoffaktivierung für NHC/Boran-FLPs günstiger als für bekannte FLPs auf Phosphinbasis.^[86,87]

In Kombination mit $B(C_6F_5)_3$ aktiviert **111** THF für eine Ringöffnung^[87] sowie die N-H-Bindungen von Aminboranen. So reagierte Aminboran **114** mit dem Carben **111** zum Imidazoliumaminoborat **115**,^[88] was – wie bei der H_2 -Aktivierung – im Wesentlichen als Säure-Base-Reaktion ablief.^[87] Je nach Amin werden entweder Aminoborate oder Amino-borane gebildet.

Das Paar **111**/ $B(C_6F_5)_3$ aktivierte auch weißen Phosphor unter heterolytischer Spaltung einer P-P-Bindung zu **116**. Das entstandene Addukt entspricht einem Imidazolium-4-yliden-Carben (häufig als „anormales“ Carben bezeichnet), dessen Substituenten sowie die des $B(C_6F_5)_3$ eine *trans-trans*-Anordnung einnehmen.^[87,89] Die Umlagerung der normalen Carbenposition zur „anormalen“ ist bei Reaktionen mit FLP-NHCs häufig zu beobachten und wird durch eine Dehydrierung des Carben-Rückgrats durch das FLP ausgelöst. Durch FLP-Dehydrierung der Germane **117** stellten Roesky und Mitarbeiter interessante Germylene wie **118** her.^[90]

7. NHC-Borane als Costarter bei radikalischen Polymerisationen

NHC-Borane werden zunehmend als effiziente Costarter bei radikalischen Photopolymerisationen von Acrylaten genutzt, deren Hauptstarter Verbindungen wie Benzophenon sind. Initiatorsysteme mit NHC-Boranen zeigten unter Ausschluss und in Gegenwart von Luft hohe Reaktivitäten. Insbesondere für Anwendungen wie die UV-Photopolymerisation von Laminaten, bei der ein Luftausschluss nicht machbar ist, ist dieses System interessant.^[91]



Schema 24. Nicht komplexierende Carbene und Borane können frustrierte Lewis-Paaren (FLPs) bilden.

Die ersten Studien hierzu wurden mit *dipp*-Imd- BH_3 (**2**), Triazolylidenboran **60** und Di-(4-*t*Bu-2,6-Me₂C₆H₂)-Imd- BH_3 (**52**) durchgeführt.^[92] Inzwischen gibt es auch verbesserte Systeme der zweiten Generation. So könnte sich die Kombination von Benzophenon (BP), diMe-Imd- BH_3 (**48**) und Diphenyliodoniumhexafluorophosphat (Ph_2IPF_6) als ein nützliches System erweisen, um niedrigviskose Monomere wie ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacetat oder Trimethylolpropantriacrylat photochemisch zu Laminaten zu polymerisieren.^[93] Das System erwies sich als ähnlich gut wie das beste derzeit verfügbare Photostartersystem und hat zudem einen Stabilitätsvorteil, denn es reagiert nicht direkt mit dem Iodoniumsalz. Es könnte somit möglich sein, NHC-Borane als stabile und effektive Initiator-Komponenten für In-situ-Anwendungen zu verwenden.

In Abbildung 9 sind die wichtigsten vorgeschlagenen Teilreaktionen der Photopolymerisation sowie die Monomerstrukturen dargestellt. Für die meisten Reaktionen wurden mithilfe von Laser-Blitzlichtphotolyse Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.^[92,93] Benzophenon im Triplettzustand (³BP) ist ein gutes Abstraktionsmittel für Wasserstoffatome und setzt sofort NHC-Boran zu einem Carben-Boryl-Radikal um (1). Durch Addition dieses Radikals an ein Acrylat kann dann die Polymerisation direkt starten (2). Eine andere Möglichkeit ist die Reduktion des Diphenyliodo-

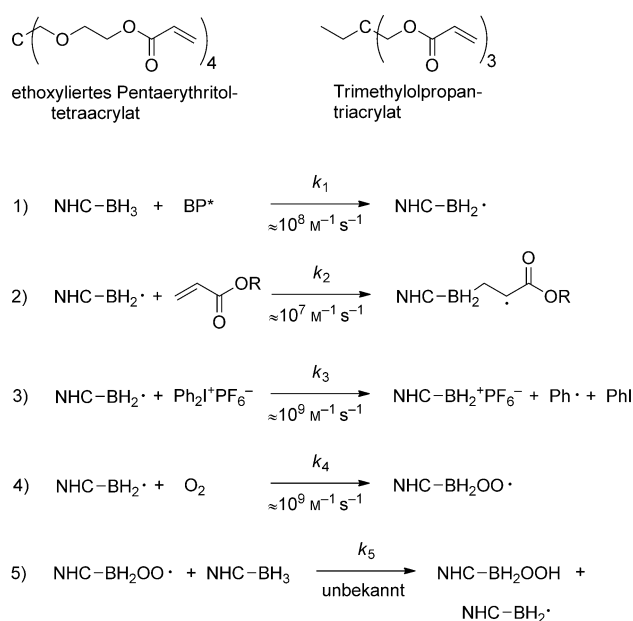


Abbildung 9. Monomerstrukturen für die Laminatpolymerisation und Radikalstartermechanismus mit einer Formulierung aus Benzophenon (BP), NHC-Boran und Diphenyliodoniumhexafluorophosphat.

niumsalzes zu einem Phenylradikal durch das Carben-Boryl-Radikal, die annähernd diffusionskontrolliert abläuft (3). In dieser Teilreaktion bildet sich auch ein Boreniumion oder dessen Komplex (siehe Abschnitt 8.1). Das Phenylradikal wiederum ist gleichfalls ein hervorragender Polymerisationsstarter und addiert annähernd diffusionskontrolliert an Acrylate.

Wie an den Teilreaktionen (4) und (5) gezeigt, entzieht das NHC-Boran dem System Sauerstoff. Die Reaktion des Carben-Boryl-Radikals mit O₂ zum Borylperoxyradikal läuft annähernd diffusionskontrolliert ab (4). Das Borylperoxyradikal wiederum abstrahiert vom NHC-Boran ein Wasserstoffatom und regeneriert somit das Carben-Boryl-Radikal (5). Auf diese Weise verbraucht der Sauerstoff zwar etwas NHC-Boran, inhibiert aber nicht die Polymerisation, weil die Kette nicht unterbrochen wird. Auch andere Radikale können durch im System verbleibenden Sauerstoff abgefangen werden, aber die dabei entstehenden Peroxylradikale abstrahieren nur Wasserstoffatome vom NHC-Boran und stellen somit das Carben-Boryl-Starterradikal wieder her. Auch hierdurch wird die Polymerisation nicht unterbrochen.

Diese ersten Versuche sind sehr vielversprechend und lassen genügend Spielraum für weitere Verbesserungen an Photopolymerisationssystemen mit NHC-Boranen als Co-startern.

8. Reaktive Zwischenstufen aus NHC-Boranen

In den vorhergehenden Abschnitten interessierten wir uns vor allem für Umsetzungen von NHC-Boranen oder für solche, die von NHC-Boranen ausgelöst wurden. Vielfach waren an diesen Reaktionen auch ungewöhnliche neue In-

termediate wie Boreniumionen (Kationen), Borylradikale und Borylanionen beteiligt. Hier fassen wir nun sämtliche verfügbare Daten zu Existenz und Strukturen dieser Intermediate sowie die Geschwindigkeitskonstanten bei radikalischen Reaktionen zusammen.

8.1. Kationen

NHC-Borane mit positiver Nettoladung und dreifach koordiniertem Bor werden als NHC-Boreniumionen bezeichnet.^[94] Sie haben grundlegende Bedeutung als eine neue Klasse kationischer Lewis-Säuren. Bereits dreibindige Borane sind starke Lewis-Säuren. Als dreibindige kationische Borane sind die NHC-Boreniumionen **119** potenzielle Lewis-Supersäuren. Bei den schon existierenden Klassen von Lewis-sauren kationischen Boranen wie **120a** (wahrscheinliches Intermediat bei der CBS-Reduktion^[95]) und **120b** (wahrscheinliches Intermediat bei der elektrophilen Borylierung^[94]) befindet sich die positive Ladung in der Regel an einem vierbindigen Stickstoffatom, das an das Boratom gebunden ist. Dadurch steigt die Lewis-Acidität von Bor, und Komplexe mit stickstoffgebundenem Proton (R = H) können sogar als Brønsted-Säuren wirken. Bei NHC-Boreniumionen ist dagegen die positive Ladung über das π -System des Carbens verteilt, und die Strukturen sind grundlegend verschieden (Abbildung 10).

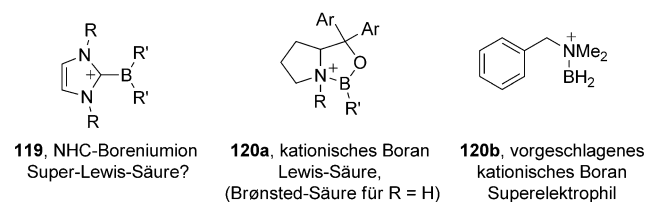
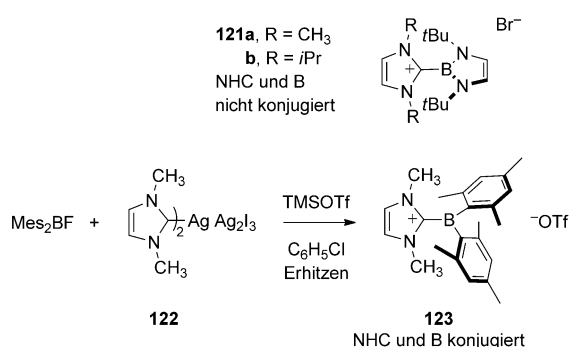


Abbildung 10. Kationische Bor-Lewis-Säuren: die neuen NHC-Boreniumionen im Vergleich mit zwei bekannten Klassen von kationischen Boranen.

Verbindungen wie Bortriflate und Borhalogenide können vielfach als Äquivalent für Boreniumionen eingesetzt werden; nicht immer ist jedoch klar, ob in der Reaktion dann auch echte Boreniumionen auftreten. Die Ketonreduktionen von McArthur und Lindsay mit Bortriflaten werden allgemein mit einem intermediär auftretenden Komplex aus Keton und Boreniumion erklärt.^[65a] Und wir schlugen anhand von ¹¹B-NMR-Experimenten vor, dass durch DMSO und andere stark Lewis-basische Lösungsmittel ein Austausch der Triflate unter Bildung der Lösungsmittelkomplexe von Boreniumionen stattfindet.^[52] Komplexe, die sowohl B-C_{Carben}- als auch B-N-Bindungen enthalten, können auch als N-komplexierte Boreniumionen betrachtet werden.^[96]

Geeignete Substituenten am NHC-Boreniumion sollten die Verbindung zusätzlich stabilisieren, was tatsächlich für mehrere Substituenten bestätigt wurde (Schema 25). Die ersten gut charakterisierten NHC-Borenium-Ionen wurden 1997 von Weber und Mitarbeitern beschrieben.^[97] Durch Mischen des entsprechenden N-heterocyclischen Carbens mit



Schema 25. Einige gut charakterisierte NHC-Boreniumionen.

einem Borbromid und anschließende Fällung wurden die Kationen **121a,b** hergestellt. Ihre Stabilität verdanken sie wahrscheinlich den elektronenspendenden Gruppen am Boratom. Die Kationen wurden gut charakterisiert, und eine Röntgenkristallstrukturanalyse für **121a** beendete jegliche Diskussion über die formale Struktur des Boreniumions; allerdings ist das π -Orbital am Bor durch die beiden annähernd orthogonalen Ringe am Kation von denen des NHC-Rings „abgeschnitten“.

Unlängst beschrieben Matsumoto und Gabbaï das weniger stark stabilisierte NHC-Boreniumion [diMe-Imd-B(Mes)₂]⁺OTf[−] (**123**) mit zwei raumfüllenden Arylgruppen am Bor (Schema 25).^[98] Durch 12 h Erhitzen von Dimesitylbortrifluorid (Mes₂BF), Bis(diMe-Imd)-Silber-Komplex **122** und TMSOTf in Chlorbenzol unter Rückfluss stellten sie das stabile Boreniumion **123** her, das sie durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie charakterisierten. In diesem Ion ist das π -Orbital am Bor mit dem NHC-Ring konjugiert, und die Mesitylringe sind verdreht. Hier bietet sich eher ein Vergleich mit sterisch gehinderten Tritylkationen wie (Mes₂CPh)⁺ an, wenn auch das Kation **123** möglicherweise noch stärker Lewis-sauer ist. Elektrochemisch lässt sich das Kation leicht zu einem stabilen Radikal reduzieren, was im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

In Anbetracht der Bedeutung, die die bereits existierenden Klassen von kationischen Bor-Lewis-Säuren in der organischen Synthese haben, liegen weitere Studien zu den NHC-Boreniumionen auf der Hand.

8.2. Radikale

Die meisten Elemente, die in der organischen Chemie eingesetzt werden (C, N, O, Halogene, S, usw.), bilden gut untersuchte Radikale mit vielfältigen Eigenschaften. Über Borylradikale weiß man hingegen noch wenig, und man kennt erst sehr wenige Klassen. Unser erster Vorschlag über ein NHC-Boryl-Radikal als Zwischenstufe bei der Xanthat-reduktion stammt aus dem Jahr 2008.^[56] Seitdem nehmen jedoch die Berichte über Bildung, Struktur und Reaktionen dieser Borylradikale^[76] rasch zu.

NHC-Boryl-Radikale wurden durch ESR-Spektroskopie (direkt^[76,77] und mit „Spin-Trapping“^[93]) und UV/Vis-Spektroskopie bei der Laser-Blitzlichtphotolyse beobachtet.^[92,93]

Mit DFT berechnete Strukturen und experimentelle Beobachtungen ergeben ein konsistentes Bild.^[70,77,92,93,99] Als Beispiel ist das berechnete SOMO von DiPh-Imd-BH₂[•] (**124**) in Abbildung 11 gezeigt.

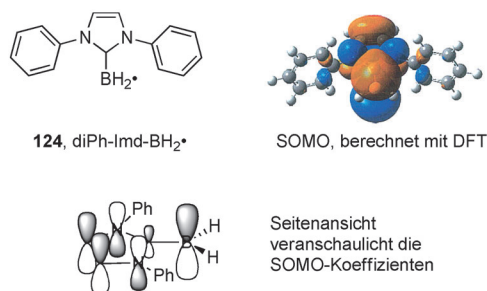


Abbildung 11. Struktur des Carben-Boryl-Radikals **124** und sein DFT-berechnetes SOMO.

NHC-Boryl-Radikale wie **124** werden in Analogie zum Benzylradikal am besten als π -Radikale bezeichnet. Das Boratom ist planar von seinen Substituenten umgeben, und es wird eine beträchtliche Menge an Spindichte in den NHC-Ring hinein delokalisiert. Deshalb unterscheiden sich die NHC-Boryl-Radikale auch stark von den Amin-Boryl- und den Phosphin-Boryl-Radikalen, denn diese haben eine σ -Struktur und eine pyramidale Umgebung des Boratoms.^[100]

Zusammen mit der Delokalisierung in den NHC-Ring erklärt diese Struktur auch die relativ niedrigen Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) der B-H-Bindung von NHC-Boranen. Mehrere unterschiedliche DFT-Rechnungen lieferten BDE-Werte für die B-H-Bindung im Bereich 79–83 kcal mol^{−1}.^[56,75,93] Der Schätzwert von 88 kcal mol^{−1} für die B-H-BDE von dipp-Imd-BH₃ (**2**) stammt dagegen aus der Anwendung einer Evans-Polanyi-Beziehung auf Grundlage der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die H-Abstraktion durch Kohlenstoffradikale.^[76] Ungeachtet des exakten Werts sind diese B-H-Bindungen um einiges schwächer als die B-H-Bindungen von freien Boranen und Borankomplexen mit Ethern, Aminen und sogar Phosphinen.^[74] Vergleichbar niedrige Werte haben nur noch andere π -Komplexe von Boran, zum Beispiel Pyridin-Boran. Dies bestätigte die Vermutung,^[56] dass NHC-Borane niedrige BDEs aufweisen und daher gute Wasserstoffatom-Donoren in radikalischen Prozessen sind. Interessant ist auch ein Vergleich dieser BDEs mit denen von anderen Klassen von Wasserstoffatom-Donoren. NHC-Borane binden Wasserstoff nicht so stark wie Et₃Si-H (BDE(Si-H) = 95 kcal mol^{−1}), das kein guter Wasserstoffatom-Donor ist. Im Vergleich zu anderen reaktiven Wasserstoffatom-Donoren ist die Bindung in NHC-Boranen stärker als in (TMS)₃Si-H (84 kcal mol^{−1}) und Bu₃Sn-H (79 kcal mol^{−1}) und etwa gleich stark wie in Bu₃Ge-H (89 kcal mol^{−1}).^[101]

Sowohl für die Bildung als auch für die Weiterreaktion von NHC-Boryl-Radikalen wurden Geschwindigkeitskonstanten gemessen. Dabei wurden entweder direkte oder auf Konkurrenzprozessen basierende Methoden verwendet (Produktanalyse,^[50,76] ESR-Spektroskopie,^[77] Laser-Blitzlichtphotolyse^[92,93]). Tabelle 1 fasst die Geschwindigkeitskonstanten für die Abstraktion von Wasserstoff von diMe-Imd-BH₃ (**48**) durch Kohlenstoff- und Sauerstoff-zentrierte

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoffabstraktion von diMe-Imd-BH₃ (**48**) durch Radikale.

Nr.	Radikal	k_H [M ⁻¹ s ⁻¹]
1	R ² R ¹ CH [•]	8×10^4
2	<i>t</i> BuO [•]	3×10^8
3	³ Bp ^[a]	1×10^9

[a] Triplett-Benzophenon.

Radikale zusammen. Mit sekundären Alkylradikalen reagiert **48** mit einer Geschwindigkeitskonstante von etwa $8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[50] Übereinstimmend mit den oben genannten BDEs ist diese k_H höher als die von Trialkylsilanen und niedriger als die von (TMS)₃SiH und Bu₃SnH.^[101] Andererseits ist k_H für das *tert*-Butoxyradikal (*t*BuO[•]) und Triplett-Benzophenon (³Bp) um etwa vier Größenordnungen höher (3×10^8 bzw. $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[93] Teilweise beruht dieser Unterschied auf der stärkeren Exothermie, teilweise wahrscheinlich auch auf einem günstigen polaren Effekt zwischen dem elektrophilen Alkoxyradikal und dem nukleophilen NHC-Boran.

Geschwindigkeitskonstanten für radikalische Reaktionen von diMe-Imd-BH₂[•] (**125**) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.^[93] Wie bei den meisten Kohlenstoff-zentrierten Radikalen läuft die Reaktion von **125** mit Sauerstoff annähernd diffusionskontrolliert ab. Die Reduktion von Diphenyliodoniumhexafluorophosphat ($8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und die Addition an Methylacrylat sind ebenfalls sehr rasch ($4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Relativ langsam (zu langsam für die Messung) addiert **125** dagegen an Ethylvinylether und Styrol. Auch hier deutet alles auf einen nucleophilen Charakter des Carben-Boryl-Radikals hin. Das Radikal vermag auch Chlor von CHCl₃ ($6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Iod von C₃H₇I ($2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu abstrahieren. Elektrochemisch lassen sich solche Radikale relativ einfach oxidieren und schwer reduzieren.^[70,98]

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten für radikalische Reaktionen von diMe-Imd-BH₂[•] mit Molekülen.

Nr.	Molekül	k [M ⁻¹ s ⁻¹]
1	Methylacrylat ^[a]	4×10^7
2	O ₂ ^[a]	7×10^8
3	Ph ₂ IPF ₆ ^[b]	8×10^8
4	CHCl ₃ ^[c]	6×10^6
5	C ₃ H ₇ I ^[c]	2×10^8

Vermutete Reaktionen: [a] Addition, [b] Oxidation, [c] Halogenabstraktion.

Auch die Geschwindigkeitskonstanten für die Erzeugung und Weiterreaktion des stärker sterisch gehinderten Radikals dipp-Imd-BH₂[•] (**126**) wurden in vielen Fällen gemessen.^[76,77,92] Im hohen Geschwindigkeitsbereich wie bei der Wasserstoffabstraktion durch das *tert*-Butoxyradikal und der Addition an Sauerstoff und Reduktion von Ph₂IPF₆ ändert sich wenig. Die anderen Geschwindigkeitskonstanten für radikalische Reaktionen mit Molekülen nehmen dagegen zum Teil sogar beträchtlich ab. So ist die Geschwindigkeitskonstante von dipp-Imd-BH₂[•] für die Addition an Methylacrylat etwa 100-mal

kleiner als die von diMe-Imd-BH₂[•]. Die Unterschiede rühren wahrscheinlich aus der Abschirmung des Boratoms in dipp-Imd-BH₃ und dem davon abgeleiteten Radikal durch die Diisopropylphenyl-Substituenten.

Auch Konstanten für Terminierungsreaktionen zwischen zwei Radikalen wurden für mehrere Carben-Boryl-Radikale gemessen. Je nach Substituenten am Carbenring und am Bor wurden sehr unterschiedliche Werte gefunden.^[76,77] Dies ist durch die Strukturen und Geschwindigkeitskonstanten in Abbildung 12 illustriert. Ein Extrem ist diMe-Imd-BH₂[•] (**125**), dessen Reaktion mit sich selbst unter Diffusionskontrolle

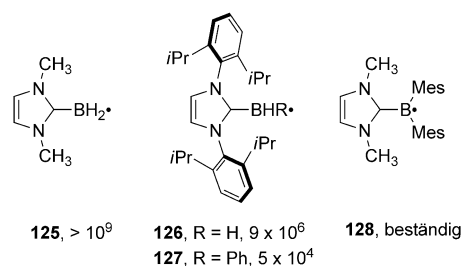


Abbildung 12. Geschwindigkeiten für den Selbstabbruch ($2k_t$ in M⁻¹s⁻¹) für mehrere Carben-Boryl-Radikale.

abläuft. Das Borylradikal unterscheidet sich hier also nicht von anderen gängigen Kohlenstoffradikalen und Radikal-klassen anderer Elemente. Das andere Extrem bildet das durch Reduktion vom Boreniumion **123** abgeleitete Radikal **128**, das bei Raumtemperatur stabil ist und somit etwas an Kohlenstoff-zentrierte Tritylradikale erinnert. Zwischen diesen Extremen befinden sich Radikale wie **126** und **127**, für deren Selbstabbruchsreaktionen Geschwindigkeitskonstanten von 9×10^6 bzw. $5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurden. Zumindest für die weniger stark sterisch abgeschirmten Radikale wie **125** und **126** wird für die Abbruchprodukte die allgemeine Struktur NHC-BH₂-BH₂-NHC angenommen (siehe **39**, Abbildung 6), welche allerdings aus diesen Reaktionen noch nicht isoliert wurden. In Summe kann man sagen, dass sich eine weitere Erkundung dieses überaus vielfältigen Forschungsfelds der NHC-Boryl-Radikale sehr lohnen wird.

8.3. Anionen

Borylanionen sind noch seltener als Borylradikale. Nozaki und Mitarbeiter begannen unlängst mit der Entwicklung von zweifach koordinierten Borylanionen (R₂B⁻; Bor mit 6 Elektronen).^[61] Dreifach koordinierte Borylanionen (Bor mit 8 Elektronen) gibt es jedoch nach wie vor nur sehr wenige.^[68] Das ist nicht überraschend, denn solche Anionen (R₃B²⁻) tragen formal eine doppelte negative Ladung am Bor. Mit ihrer formal positiven Ladung könnten NHC-Liganden solche Anionen zu einem gewissen Grad stabilisieren, jedoch sind Carben-Boryl-Radikale elektrochemisch schwer zu reduzieren.^[70,98]

Kürzlich wurden zwei sehr unterschiedliche Carben-Boryl-Anionen entdeckt (Abbildung 13). Braunschweig und

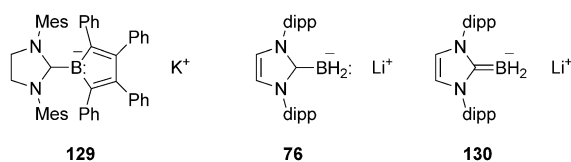


Abbildung 13. Carben-Boryl-Anionen (die formalen positiven und negativen Ladungen sind in den Strukturen **129** und **76** nicht eingezeichnet).

Mitarbeiter stellten das Carben-stabilisierte π -Borylanion **129**^[69] durch Reduktion des entsprechenden 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol-Komplexes mit Kaliumgraphit her.^[102] **129** wurde mithilfe von ^{11}B -NMR-Spektroskopie in Lösung beobachtet und durch Röntgenkristallographie charakterisiert. Diese Daten sowie Rechnungen deuten auf eine aromatische π -Struktur mit beträchtlicher Elektronendichte im Boracyclopentadienring hin. Am dem Bor befindet sich besonders hohe Elektronendichte, die nicht sehr stark in den NHC-Ring delokalisiert ist. In anderen Worten ähnelt **129** einem Tetraphenylcyclopentadienylanion. Dazu passt, dass bei Zugabe von Methyljodid das Boratom methyliert wird; ebenso wird auch am Boratom protoniert.^[103]

Wie in Schema 15 gezeigt, erzeugten wir das nichtsubstituierte NHC-Boryllithium-Anion **76** durch Reduktion des entsprechenden Iodids mit LDBB. Das Anion trat nur transient in Lösung auf, wurde aber mithilfe von ^{11}B -NMR-Spektroskopie beobachtet und konnte durch eine Vielzahl von Elektrophilen abgefangen werden. Rechnungen ergaben ein HOMO mit hoher Elektronendichte am Boratom (übereinstimmend mit der Reaktivität), die aber weiterhin stark in den NHC-Ring delokalisiert ist. Dies lässt sich resonanztheoretisch durch die ungewöhnliche Struktur **130** mit einer Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung ausdrücken. Das Anion **76** ähnelt also in gewisser Weise einem Benzylanion.

Dass sich zwei NHC-stabilisierte Borylanionen, die so unterschiedlich wie **129** und **76** sind, herstellen, beobachten und sogar in weiteren Reaktionen umsetzen lassen, lässt für weitere Untersuchungen von NHC-substituierten Borylanionen viel erwarten.

9. Charakterisierung von NHC-Boranen

NHC-Borane können im Allgemeinen durch sämtliche klassische Methoden (NMR- und IR-Spektroskopie, MS, Röntgenkristallographie) der organischen und Hauptgruppenchemie charakterisiert werden. Zusätzlich bietet sich die ^{11}B -NMR-Spektroskopie als ein leistungsstarkes Analyseverfahren an, um unkompliziert an einzigartige Informationen zu kommen. Im Folgenden geben wir eine Zusammenstellung der wichtigsten Beobachtungen und Trends bei der Charakterisierung von NHC-Boranen. Gestützt wird die Diskussion durch Tabellen in den Hintergrundinformationen, die eine umfassende Darstellung der verfügbaren Daten, Strukturen sowie weitere Verweise auf Originalliteratur bieten.

9.1. ^{11}B -NMR-Spektroskopie

Die ^{11}B -NMR-Spektroskopie ist ein außerordentlich nützliches Verfahren zur Charakterisierung von NHC-Boranen und zur Beobachtung ihrer Reaktionen. Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen enthält die ^{11}B -chemischen Verschiebungen von etwa 200 NHC-Boranen, die zumeist zwischen 2007 und 2010 gemessen wurden. In der Regel wurden die Substanzen in C_6D_6 oder CDCl_3 vermessen, und beide Lösungsmittel ergaben Unterschiede von normalerweise weniger als 2 ppm. Abbildung 14 zeigt die Trends in der ^{11}B -chemischen Verschiebung bei verschiedenen NHC-Boranen.

Im hohen Feld auf der rechten Seite wird die ^{11}B -chemische Verschiebung nicht maßgeblich von der Struktur des N-heterocyclischen Carbens bestimmt. So liegen die ^{11}B -NMR-Resonanzen sämtlicher bekannter NHC-BH₃-Komplexe (etwa 40) zwischen $\delta = -32$ und -38 ppm. Die CAAC-BH₃-Komplexe haben Resonanzen von $\delta = -27$ bis -30 ppm. Diese Resonanzen sind hochfeldverschoben verglichen mit denen von Ether-, Sulfid- oder Amin-BH₃-Komplexen und liegen im Bereich von den Phosphin-BH₃-Komplexen.^[104] Man vergleiche die δ -Werte für $\text{Me}_2\text{O-BH}_3$ (2.5 ppm), $\text{Me}_3\text{N-BH}_3$ (-8.3 ppm), $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$ (-20.1 ppm) und $\text{Me}_3\text{P-BH}_3$ (-36.8 ppm).

Dagegen ist die ^{11}B -chemische Verschiebung sehr oft diagnostisch für Atome, die direkt an das Bor gebunden sind. Ein Austausch von Wasserstoffatomen am Bor durch Alkylgruppen oder Heteroatome resultiert meistens in Verschiebungen zu tieferem Feld. Charakteristische Tieffeldverschiebungen werden auch für NHC-Borane mit dreifach koordiniertem Bor wie [NHC-BMes₂]OTf^[98] oder NHC-(9-Boranthracen) beobachtet.^[42]

Durch Spin-Spin-Kopplung von ^{11}B mit den drei äquivalenten Protonen sind die Carben-BH₃-Resonanzen normalerweise in 1:3:3:1-Quartette aufgespalten; die Kopplungskonstante $^1J_{\text{B-H}}$ liegt dabei im Bereich von 80 bis 90 Hz. Ähnliche Kopplungskonstanten werden für Carben-BH₂R (R = Alkyl, Aryl, CN) beobachtet. Hingegen steigt bei Carben-BH₂X (X = O, N, Halogenid, d. h. ein stärker elektronegatives Atom) der $^1J_{\text{B-H}}$ -Wert infolge des stärkeren s-Charakters der B-H-Bindungen auf 90–110 Hz. Fluorsubstituierte NHC-Borane NHC-BR_{3-n}F_n weisen ^{11}B - ^{19}F -Kupplungskonstanten ähnlich denen anderer ligierter Fluorborane auf: $^1J_{\text{B-F}} = 35\text{--}50$ Hz.

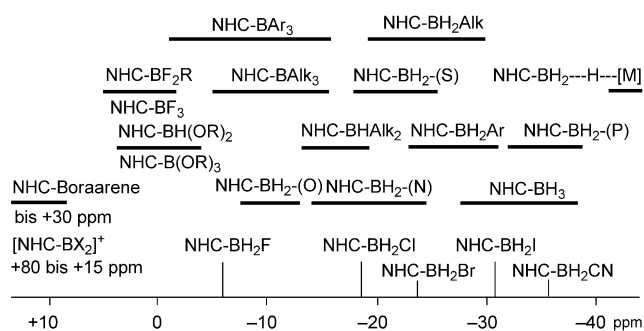


Abbildung 14. Der Bereich der ^{11}B -chemischen Verschiebung von NHC-Boranen (Lösungsmittel C_6D_6 oder CDCl_3).

Bei vielen substituierten Boranen erscheinen die ^{11}B -NMR-Resonanzen aufgrund von Quadrupolverbreiterung als breites Singulett (^{11}B hat ein Quadrupolmoment von $4.1 \times 10^{-30} \text{ Q m}^{-2}$).^[104] Diese Verbreiterung ist bei Verbindungen mit höherem Molekulargewicht (diMe-Imd-BH₂X hat schmalere Linien als dipp-Imd-BH₂X) und bei Verbindungen mit einer weniger symmetrischen Ladungsverteilung am Boratom (einem höheren elektrischen Feldgradienten) stärker ausgeprägt (dipp-Imd-BH₂Ph gibt ein Triplett, dipp-Imd-BH₂Cl ein breites Singulett). Weniger viskose Lösungsmittel oder ein Erwärmen der Probe (einige $^1J_{\text{B-H}}$ in Tabelle S1 wurden bei 50 °C gemessen) verringern hingegen die Verbreiterung. Diese Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ist jedoch nicht mit einem dynamischen Prozess wie der Bindungsrotation zu verwechseln.

Weil zum einen hervorragende Spektren in nichtdeutierten Lösungsmitteln aufgenommen werden können und zum anderen die ^{11}B -chemische Verschiebung stark von den Substituenten am Bor abhängt, gilt die ^{11}B -NMR-Spektroskopie oft als Methode der Wahl für die Beobachtung des Reaktionsverlaufs in Echtzeit. So verfolgten wir beispielsweise die Reaktion von dipp-Imd-BH₃ mit CCl₄ (siehe Abschnitt 5.2 und 6.2 für ähnliche Reaktionen), deren Spektrum bei etwa 50 % Umsatz zu dipp-Imd-BH₂Cl und CHCl₃ in Abbildung 15 gezeigt ist.

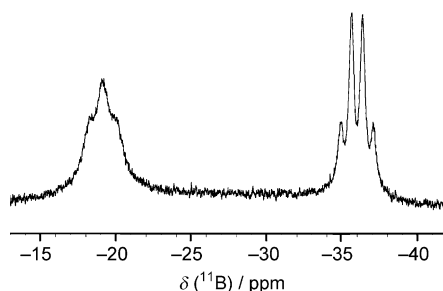


Abbildung 15. Das ^{11}B -NMR-Spektrum (128.4 MHz, CCl₄, 50 °C) der Reaktion von dipp-Imd-BH₃ ($\delta = -36.0$ ppm) mit CCl₄ zu dipp-Imd-BH₂Cl ($\delta = -19.2$ ppm) und CHCl₃ (nach 24 h bei 80 °C).

Die Resonanz der Vorstufe ist ein definiertes Quartett bei $\delta = -36.0$ ppm mit $J = 90$ Hz. Im Reaktionsverlauf verschwindet dieses Quartett allmählich zugunsten eines breiten Triplettts bei $\delta = -19.2$ ppm ($w_{1/2} = 320$ Hz) für das Produkt. Um die Quadrupolverbreiterung der Produktresonanz zu minimieren, wurden die Spektren bei 50 °C aufgenommen.

Zusammengefasst ist die ^{11}B -NMR-Spektroskopie ein leistungsstarkes Verfahren, um nahezu jede Reaktion eines NHC-Borans zu verfolgen. Besonders nützlich ist sie, wenn labile Zwischenstufen auftreten. Mit zunehmender Datenbankgröße der ^{11}B -chemischen Verschiebungen wird die ^{11}B -NMR-Spektroskopie immer nützlicher werden, um NHC-Boranen Strukturen zuweisen zu können.

9.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Auch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist ein gängiges Verfahren, um neue NHC-Borane zu charakterisieren, und in Tabelle S2 der Hintergrundinformationen sind ausgewählte

^{13}C -NMR-Daten zusammengestellt. Das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms ist wegen der Quadrupolverbreiterung und der Spin-Spin-Kopplung zum benachbarten Boratom im ^{13}C -NMR-Spektrum nur sehr selten zu sehen. Gelegentlich erscheint es als breites Multipllett. Die chemische Verschiebung von $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-B}$ reicht von $\delta = 153.3$ bis $\delta = 186.0$ ppm für Imidazol-2-yliden-Borane und erreicht $\delta = 221.2$ ppm für Thiazol-2-yliden-Borane (siehe Tabelle S2). Diese Werte liegen zwischen den chemischen Verschiebungen für freie Carbene ($\delta = 220.6$ ppm für dipp-Imd in C₆D₆)^[105] und denen für Imidazoliumsalze ($\delta = 145$ ppm für dipp-Imd-HCl in CDCl₃)^[106] und belegen die Zwischenstellung des NHC-Substruktur in NHC-Boranen. Die Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{C-B}} = 49$ bis 56 Hz für Carben-BH₃- oder Carben-BEt₃-Komplexe und $^1J_{\text{C-B}} = 78$ bis 86 Hz für Carben-BF₃-Komplexe. Bei letzteren kann auch eine Kopplung mit den Fluoratomen mit $^2J_{\text{C-F}} = 62$ bis 66 Hz beobachtet werden.

9.3. ^1H -NMR-Spektroskopie

In Tabelle S3 der Hintergrundinformationen sind ausgewählte ^1H -NMR-Daten von NHC-Boranen zusammengestellt. Ebenso wie das Carben-Kohlenstoffatom sind auch die an das Boratom gebundenen Protonen oftmals nur sehr schwer in den ^1H -NMR-Spektren zu sehen, was ebenfalls an der Quadrupolverbreiterung und der Spin-Spin-Kopplung mit Bor liegt. Zumindest in den Carben-BH₃-Komplexen sind die Resonanzen der borgebundenen Protonen als breite 1:1:1:1-Quartette (der Kernspin von ^{11}B ist $I = 3/2$; ein Boratom spaltet die benachbarten Signale in $(2I + 1) = 4$ Linien auf) bei $\delta = 0.5$ –1.5 ppm (in CDCl₃) zu erkennen (siehe Tabelle S3). Im Fall von diMe-Imd-BH₃ kann auch die Kopplung mit dem Nebenisotop ^{10}B beobachtet werden (19 % Vorkommen; $I = 3$: Aufspaltung in sieben Linien gleicher Intensität; $J(^{10}\text{B-}^1\text{H}) = 1/3 \times J(^{11}\text{B-}^1\text{H}) = 29$ Hz).

Im Fall der alkylsubstituierten NHC-BH₂CHR₂-Komplexe ist das Signal für das Proton am α -Kohlenstoffatom um etwa 1.5 ppm relativ zum C-CHR₂-Analog hochfeldverschoben (Bor ist schwächer elektronegativer als Kohlenstoff) und spaltet in ein durch den Quadrupoleffekt verbreitertes Triplett mit $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz auf (wegen vicinaler Kopplung mit den zwei Protonen am Boratom). Hochfeldverschobene chemische Verschiebungen sind charakteristisch für Borate: Man vergleiche dipp-Imd-BH₂CH₃ ($\delta = -0.73$ ppm, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz)^[70] mit Me₃N-BH₂CH₃ (CH₃ = 0.24 ppm, br s)^[107] und B(CH₃)₄[−] ($\delta = -0.7$ ppm, $^2J_{\text{B-H}} = 4$ Hz).^[108]

9.4. ^{19}F -NMR-Spektroskopie

In Tabelle S4 der Hintergrundinformationen sind ausgewählte ^{19}F -NMR-Daten von NHC-Boranen mit B-F-Bindungen zusammengestellt. Anders als Kohlenstoff und Protonen können borgebundene Fluoratome von NHC-Komplexen leicht durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Fluoratome von Carben-BF₃-Komplexen geben 1:1:1:1-Quartette ($^1J_{\text{B-F}} = 35$ –50 Hz) bei Resonanzen von $\delta = -135$ bis -158 ppm (siehe Tabelle S4). Die Signale von NHC-

BHF₂ ($\delta = -165$ ppm) und NHC-BH₂F ($\delta = -248$ ppm) sind hochfeldverschoben, haben größere $^1J_{\text{B-F}} = 70$ Hz und sind durch ^{19}F - ^1H -Kopplung mit $^2J_{\text{F-H}} = 58$ bzw. 36 Hz weiter aufgespalten.

9.5. IR-Spektroskopie

In Tabelle S5 der Hintergrundinformationen sind ausgewählte IR-Daten von NHC-Boranen zusammengestellt. Die charakteristischsten Banden im IR-Spektrum sind die B-H-Streckschwingungen bei 2100–2450 cm⁻¹ (siehe Tabelle S5). Auch die deuterierten Analoga ergeben starke B-D-Banden bei 1700–1800 cm⁻¹. Weil der Absolutwert der Absorptionsfrequenz der B-H-Banden im Allgemeinen schlecht mit etwaigen Substituenten am Bor korreliert, liefern die IR-Spektren jedoch keine entscheidenden Informationen zur Struktur.

9.6. Massenspektrometrie

Viele NHC-Boran-Klassen sind thermisch stabil und bieten sich daher für den gesamten Bereich moderner Massenspektrometrietechniken und Ionisationsmethoden an. Routinemäßige ESI-, EI- und APCI-Experimente liefern HRMS-Daten zu Moleküllionen von intakten Komplexen. Die Isotopenverteilung von Bor (81 % ^{11}B , 19 % ^{10}B) gibt den zweifelsfreien Nachweis, ob der Komplex vorliegt (oder eben nicht). Auch die LCMS ist nützlich, vor allem als Ergänzung zur ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Es ist bemerkenswert, dass manche Komplexe selbst die hohen Temperaturen der GCMS-Experimente überstehen.

9.7. Röntgenkristallographie

In Tabelle S6 der Hintergrundinformationen sind ausgewählte Röntgendaten von den vielen NHC-Boran-Komplexen zusammengestellt, deren Strukturen durch Röntgenkristallographie ermittelt wurden. Die Natur des Carbenliganden kann anhand der geometrischen Parameter näher spezifiziert werden. Am charakteristischsten sind die Werte der N-C_{Carben}-N-Bindungswinkel (102–106°) und die N-C_{Carben}-Bindungslängen (1.34–1.36 Å; siehe Tabelle S6-1). Ebenso wie die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigt auch die kristallographische Analyse die Mittelstellung von NHC-Boranen zwischen freien Carbenen (101°; 1.37 Å) und Imidazoliumsalzen (108°; 1.33 Å).^[109] Die geometrischen Parameter liegen näher bei denjenigen von Metall-Carben-Komplexen als bei denen von zwitterionischen Carboxylaten [NHC]⁺-CO₂⁻. Der Komplex [diMe-Imd-BMes₂]OTf mit dreifach koordiniertem Boratom lässt sich besser als Carben-stabilisiertes Boreniumion als als 2-Borylimidazoliumtriflat beschreiben.

Die Länge der C_{Carben}-B-Bindungen reicht von 1.532(15) Å in dipp-Imd-BH(=)₂ (**40**) und 1.585(4) Å in dipp-Imd-BH₃ (**2**) bis zu 1.685(5) Å in dipp-Imd-B(C₆F₅)₃ und spiegelt den Raumbedarf der jeweiligen Borangruppe wider (siehe Tabelle S6-2).

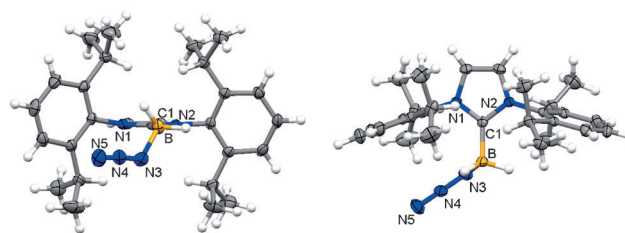


Abbildung 16. Zwei Ansichten (Seiten- und Aufsicht) der Kristallstruktur von dipp-Imd-BH₂N₃, eine seltene, aber stabile Verbindung mit einer B-N_{Azid}-Bindung.

Abbildung 16 zeigt zwei Ansichten der Kristallstruktur von dipp-Imd-BH₂N₃ (**74**, Nu = N₃; Schema 14). Diese stabile Verbindung gehört zu einer seltenen Klasse mit sowohl B-H- als auch B-N_{Azid}-Bindungen. (Mischen von B-H-Verbindungen und Aziden ergibt normalerweise eine stark exotherme Reduktion des Azids.) Ähnlich wie bei den meisten NHC-Derivaten stehen die Ebenen des N-Aryl-Rings und die des Heterocyclus nahezu orthogonal zueinander. Somit ist zwar reichlich Platz für Substituenten am Bor, aber die *ortho*-Isopropylgruppen des N-Aryl-Rings behindern sterisch die Weiterreaktion. Diese sterische Hinderung erklärt auch, warum bislang schon so viele ungewöhnliche dipp-Imd-Borane isoliert und charakterisiert werden konnten.

10. Schlussfolgerungen

Vor 2008 galten NHC-Borane noch als seltene, vielleicht gar exotische Verbindungen. Dank der raschen Fortschritte durch uns und andere Forschungsgruppen hat sich dies grundlegend geändert. NHC-Borane sind leicht zugänglich und gut zu charakterisieren. Viele sind wasser- und luftstabil und lassen sich chromatographisch reinigen. In der Regel bilden sie Festkörper, die sich röntgenkristallographisch untersuchen lassen.

Für die Organobor- und Hauptgruppenchemie haben NHC-Borane grundlegende Bedeutung. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen hat mit dem der existierenden Borverbindungsklassen nichts zu tun, und sogar ihren nächsten Verwandten, den Amin- und Phosphinboranen sind NHC-Borane nicht sehr ähnlich. NHC-Borane sind mit einer großen Bandbreite an Funktionalitäten verträglich, die normalerweise in bororganischen Verbindungen nicht vorkommen. Diese Funktionalitäten können direkt am Boratom oder entfernt im Komplex gebunden sein. Neue Klassen von reaktiven Borintermediaten (Kationen, Radikale und Anionen) wurden beschrieben, die interessante Strukturen und großes Potenzial in Synthesen haben. NHC-Borane bieten sich als Reagentien und Katalysatoren für die organische Synthese an und sind für die radikalische Polymerisation vielversprechende Costarter.

Welche weiteren NHC-Borane könnten hergestellt werden? Und wofür lassen sie sich verwenden? Das Spielfeld ist freigegeben und das Spiel angepfiffen.

Addendum

Nach Einreichen dieses Aufsatzes berichteten Lindsay und Mitarbeiter über die Herstellung und Charakterisierung des ersten NHC-stabilisierten Dialkylboreniumions.^[65b] Braunschweig und Mitarbeiter beobachteten die Bildung eines Borirans (Boracyclopropans) durch Reaktion eines NHC-Dichlorborans mit Natriumnaphthalid, wobei sie ein Borylenintermediat vorschlugen.^[110] Unsere Gruppe charakterisierte Strukturen und Reaktionen von substituierten Borylradikalen NHC-BH([•])R mit R = Aryl, Alkyl und BH(R)-NHC (d.h. ein Diboranylradikal).^[111] Bertrand und Mitarbeiter isolierten und charakterisierten ein durch zwei CAAC-Liganden stabilisiertes Borylen.^[112] Wang und Robinson veröffentlichten einen Überblick über ihre Komplexe zwischen NHC-Liganden und reaktiven Verbindungen verschiedener Hauptgruppenelemente einschließlich Bor.^[113]

Für ihre vielen intellektuellen und experimentellen Beiträge sind wir unseren Mitarbeitern, Studenten und Postdoktoranden zutiefst dankbar. Sie sind in der Literatur namentlich erwähnt. Besonderer Dank geht an Dr. Shau-Hua Ueng, die 2007 in unser gemeinsames Paris-Pittsburgh-Projekt eintrat. Ebenfalls danken wir unseren Kollegen aus anderen Arbeitsgruppen und deren Mitarbeitern für den regen Austausch: Dr. Étienne Derat und den Professoren Martin Newcomb, John Walton, Kyoko Nozaki und Makoto Yamashita, Jacques Lalevée und Edwin Vedejs. Unsere Arbeit wurde durch Fördermittel der US National Science Foundation (CHE-0645998), UPMC, IUF CNRS und der französischen Agence Nationale de la Recherche (ANR, BLAN0309 Radicaux Verts sowie08-CEXC-011-01 Borane) unterstützt. D.P.C. dankt l'État et la Région Île de France für einen „Chaire Blaise Pascal“ und dem ANR für einen „Chaire d'excellence“. Wir danken Achim Bruch, Universität Münster, für Hilfe mit der deutschen Fassung dieses Aufsatzes.

Eingegangen am 19. April 2011

Online veröffentlicht am 7. September 2011

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] D. E. Kaufmann, D. S. Matteson in *Science of Synthesis*, Band 6 (Hrsg.: D. Bellus, E. N. Jacobsen, S. V. Ley, R. Noyori, M. Regitz, P. J. Reider, E. Schaumann, I. Shinkai, E. J. Thomas, B. M. Trost), Georg Thieme, Stuttgart, **2004**.
- [2] e-EROS, DOI: 10.1002/047084289x.rb250.
- [3] H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, Reading, MA, **1980**.
- [4] H. Doucet, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2013–2030.
- [5] G. Chen in *Organometallics: Boron Compounds*, Band 6 (Hrsg.: D. E. Kaufmann, D. S. Matteson), Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, S. 81–115.
- [6] a) B. Carboni, F. Carreaux in *Science of Synthesis Organometallics: Boron Compounds*, Band 6 (Hrsg.: D. E. Kaufmann, D. S. Matteson), Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, S. 455–484; b) B. Carboni, L. Monnier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1197–1248.
- [7] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
- [8] A. C. Gaumont, B. Carboni in *Science of Synthesis Organometallics: Boron Compounds*, Band 6 (Hrsg.: D. E. Kaufmann, D. S. Matteson), Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, S. 485–512.
- [9] C. A. Busacca, E. Farber, J. DeYoung, S. Campbell, N. C. Gonnella, N. Grinberg, N. Haddad, H. Lee, S. Ma, D. Reeves, S. Shen, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5594–5597.
- [10] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [11] a) S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) O. Köhl, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592–607; c) A. J. Arduengo, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209–3210.
- [12] a) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 1–20; b) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [13] a) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655; b) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000.
- [14] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [15] a) C. J. Carmalt, A. H. Cowley in *Advances In Inorganic Chemistry*, Band 50, Academic Press, **2000**, S. 1–32; b) W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 237–260; c) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857.
- [16] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [17] CA-Name für **1**: 1,3-bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene; folglich wäre **2** [1,3-bis[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene]tri-hydroboron.
- [18] V. K. Aggarwal, G. Y. Fang, X. Ginesta, D. M. Howells, M. Zaja, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 215–229.
- [19] G. Bittner, H. Witte, G. Hesse, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *713*, 1–11.
- [20] a) W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, H. Stolzenberg, B. Boyadjiev, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 419–426; b) W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, B. Boyadjiev, T. Kolrep, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 917–922; c) C. Lambert, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, *Organometallics* **1996**, *15*, 452–455; d) M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, *15*, 1251–1256.
- [21] a) K. Fujita, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 117–119; b) K. Fujita, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1255–1260; c) K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4472–4479; d) B. Ramalingam, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Synthesis* **2007**, 572–582.
- [22] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 789–793.
- [23] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849.
- [24] D. Vagedes, G. Kehr, D. König, K. Wedeking, R. Frölich, G. Erker, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2015–2021.
- [25] a) I. I. Padilla-Martínez, M. D. J. Rosalez-Hoz, R. Contreras, S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 343–346; b) K. Okada, R. Suzuki, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2069–2070; c) R. F. Cunico, C. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 1066–1068; d) M. Arrowsmith, A. Heath, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2009**, *28*, 4550–4559.
- [26] I. I. Padilla-Martínez, F. J. Martínez-Martínez, A. López-Sandoval, K. I. Girón-Castillo, M. A. Brito, R. Contreras, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1547–1553.
- [27] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.

- [28] a) N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045; b) N. Kuhn, R. Fawzi, H. Kotowski, M. Steimann, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 259–260.
- [29] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019–2028.
- [30] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368–3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296–3300.
- [31] a) P. L. Arnold, A. L. Blake, C. Wilson, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6095–6099; b) I. J. Casely, S. T. Liddle, A. J. Blake, C. Wilson, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2007**, 5037–5039; c) Z. R. Turner, R. Bellabarba, R. P. Tooe, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4050–4051.
- [32] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251–265.
- [33] R. Cariou, C. Fischmeister, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **2006**, *25*, 2126–2128.
- [34] a) B. Wrackmeyer, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 98–102; b) B. Wrackmeyer, H. Maisel, W. Milius, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 45–50.
- [35] T. Ramnial, H. Jong, I. D. McKenzie, M. Jennings, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2003**, 1722–1723.
- [36] A. D. Phillips, P. P. Power, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2005**, *61*, o291–o293.
- [37] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 143–150.
- [38] a) J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2798–2811; b) A. W. Taylor, K. R. J. Lovelock, R. G. Jones, P. Licence, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1463–1470.
- [39] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.
- [40] a) K. Ogata, Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, T. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5701–5709; b) D. Takaki, T. Okayama, H. Shuto, S. Matsumoto, Y. Yamaguchi, S. Matsumoto, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1445–1447.
- [41] X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, *19*, 3751–3753.
- [42] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4069–4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4009–4012.
- [43] a) D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2021–2023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1995–1997; b) Z. Liu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 084303.
- [44] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. M. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [45] E. Peris, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 83–116.
- [46] C. Y. Tang, W. Smith, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1395–1398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1359–1362.
- [47] M. Makhoul Brahmi, J. Monot, M. Desage-El Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6983–6985.
- [48] M. Makhoul Brahmi, Dissertation, UPMC, **2010**.
- [49] P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2010**, *29*, 3987–3990.
- [50] A. Solov'yev, S.-H. Ueng, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2998–3001.
- [51] Der Komplex dipp-Imd-BH₂X mit X=Cl ist beispielsweise sehr stabil und kann durch Flash-Chromatographie gereinigt werden. Während eine entsprechende chromatographische Reinigung für X=Br schon deutliche Ausbeuteverluste nach sich zieht, sind die Komplexe mit X=I und OTf stark feuchtigkeitsempfindlich.
- [52] 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.
- [53] C. E. Willans, C. A. Kilner, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10644–10648.
- [54] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849.
- [55] a) X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342–1343; b) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354–1355; c) N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806–6807; d) Y. Canac, G. E. Aniol, S. Conejero, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5076–5080; e) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4507–4517; f) D. R. Snead, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, S. Hong, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3274–3277; g) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121; h) H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063–3069.
- [56] S.-H. Ueng, M. Makhoul Brahmi, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082–10083.
- [57] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.
- [58] J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, S. J. Geib, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 709–712.
- [59] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634–9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447.
- [60] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657–2658.
- [61] M. Yamashita, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1377–1391.
- [62] K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11449–11451.
- [63] C.-H. Lai, P.-T. Chou, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2258–2262.
- [64] G. W. Gribble, D. C. Ferguson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 535–536.
- [65] a) D. M. Lindsay, D. McArthur, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2474–2476; b) D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650–6652.
- [66] A. Adolf, U. Vogel, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3482–3492.
- [67] a) P. Vedrenne, V. Le Guen, L. Toupet, T. Le Gall, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1090–1091; b) L. Charoy, A. Valleix, L. Toupet, T. Le Gall, P. P. van Chuong, C. Mioskowski, *Chem. Commun.* **2000**, 2275–2276; c) T. Imamoto, H. Morishita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6329–6330.
- [68] T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6753–6759.
- [69] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [70] J. Monot, A. Solov'yev, H. Bonin-Dubarle, É. 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.
- [71] P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1849–1852.
- [72] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12199–12206.
- [73] a) B. P. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 25–35; b) D. H. R. Barton, M. Jacob, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1331–1334.
- [74] P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350–8360.

- [75] J. Hioe, A. Karton, J. M. L. Martin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6861–6865.
- [76] S.-H. Ueng, A. Solov'yev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262.
- [77] J. C. Walton, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solov'yev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
- [78] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3002–3005.
- [79] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3415–3420.
- [80] Q. Chu, M. Makhlof Brahmi, A. Solov'yev, S.-H. Ueng, D. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12937–12940.
- [81] J. Monot, M. Makhlof Brahmi, S.-H. Ueng, C. Robert, M. Desage-El Murr, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4914–4917.
- [82] a) R. J. Keaton, J. M. Blacquire, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845; b) P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Y. Zhang, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2235–2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2201–2205.
- [83] K.-S. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [84] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [85] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [86] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432.
- [87] D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2009**, 6927–6929.
- [88] P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 7179–7188.
- [89] D. Holschumacher, T. Bannenberg, K. Ibrom, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10590–10592.
- [90] a) A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7645–7649; b) A. Jana, G. Tavcar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6217–6220.
- [91] J. Lalevé, M.-A. Tehfe, X. Allonas, J.-P. Fouassier, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9057–9062.
- [92] M.-A. Tehfe, M. Makhlof Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevé, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261–2267.
- [93] M.-A. Tehfe, J. Monot, M. Makhlof Brahmi, H. Bonin-Dubarle, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevé, J.-P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 625–631.
- [94] T. S. De Vries, A. Prokof'evs, J. N. Harvey, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14679–14687.
- [95] B. B. Lohray, V. Bhushan, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 740–741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 729–730.
- [96] J.-H. Tsai, S.-T. Lin, R. B.-G. Yang, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics* **2010**, *29*, 4004–4006.
- [97] L. Weber, E. Dobbelt, H.-G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705–710.
- [98] T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253.
- [99] J. C. Walton, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1754–1756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1726–1728.
- [100] J. N. Kirwan, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 539–550.
- [101] C. Chatgililoglu, M. Newcomb in *Advances In Organometallic Chemistry*, Band 44 (Hrsg.: R. West, A. F. Hill), Academic Press, San Diego, **1999**, S. 67–112.
- [102] a) K. Nozaki, *Nature* **2010**, *464*, 1136–1137; b) M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2524–2526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2474–2475.
- [103] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249.
- [104] a) H. Beall, C. H. Bushweller, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 465–486; b) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 61–102; c) S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.
- [105] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [106] S. P. Nolan, US-Patent 7,109,348B, **2006**, S. 7.
- [107] V. Paul, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1183–1193.
- [108] D. Zhu, J. K. Kochi, *Organometallics* **1999**, *18*, 161–172.
- [109] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [110] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [111] J. C. Walton, M. Makhlof Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321.
- [112] a) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; b) Perspective: Y. Wang, G. H. Robinson, *Science* **2011**, *333*, 530–531.
- [113] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1021/ic200675u.