

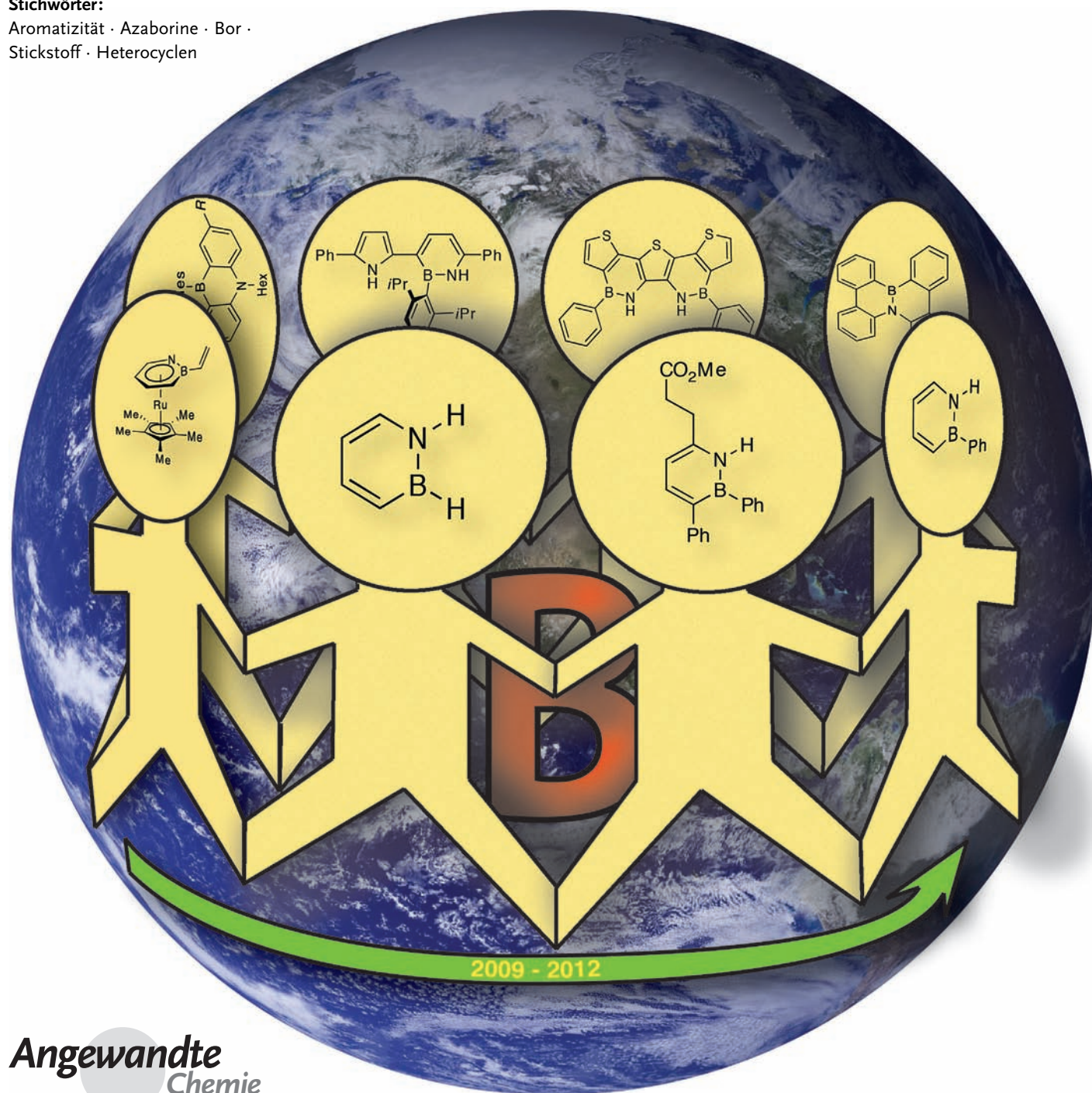


Jüngste Fortschritte in der Azaborin-Chemie

Patrick G. Campbell, Adam J. V. Marwitz und Shih-Yuan Liu*

Stichwörter:

Aromatizität · Azaborine · Bor · Stickstoff · Heterocyclen



Die Chemie der Organoborverbindungen wurde im Wesentlichen durch ihre Verwendung als leistungsfähige Reagentien in der organischen Synthese beherrscht. Neuerdings hat sich die Einbindung von Bor als Bestandteil einer funktionellen Zielstruktur als ein geeigneter Weg erwiesen, um Diversität in organischen Verbindungen hervorzurufen. Eine üblicherweise angewendete Strategie ist der Austausch einer CC- gegen eine isoelektronische BN-Einheit. Besonders die BN/CC-Isosterie von Arenen erfuhr im vergangenen Jahrzehnt eine Renaissance. Die Stammverbindung der 1,2-Dihydro-1,2-azaborin-Familie wurde jetzt isoliert. Für mögliche Anwendungen in der Bio-medicin und den Materialwissenschaften wurden neue mono- und polycyclische BN-Heterocyclen synthetisiert. Dieser Aufsatz ist eine Würdigung der 50 Jahre zurückliegenden ersten Synthese eines monocyclischen 1,2-Dihydro-1,2-azaborins durch Dewar und diskutiert die neuesten Fortschritte in der Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Bor-Stickstoff-Heterocyclen.

1. Einleitung

Das Element Bor ist in der Chemie von herausragender Bedeutung. William Lipscomb (1976),^[1] Herbert C. Brown (1979)^[2] und zuletzt Akira Suzuki (2010)^[3] wurde für ihre Beiträge zur Borchemie jeweils der Nobelpreis verliehen. Heute dienen Borverbindungen als leistungsfähige Werkzeuge für Syntheschemiker.^[4–7] In den meisten gezielten Syntheseanwendungen ist das Element Bor jedoch üblicherweise nicht ein Teil der Struktur des angestrebten Produkts. Aufgrund der einzigartigen elektronischen Struktur des Bors und seiner Fähigkeit, kovalente Bindungen mit Kohlenstoff zu bilden, erfuhr die Einfügung von Bor in organische Strukturen in der letzten Zeit eine erhebliche Beachtung auf den Gebieten der biomedizinischen Forschung^[8] und der optoelektronischen Materialien.^[9]

Eine aufkommende Strategie zur Einbindung von Bor in organische Strukturen ist die Substitution einer C=C-Bindung durch eine isoelektronische und isostere B-N-Einheit (BN/CC-Isosterie). Die isoelektronische Beziehung zwischen der B-N- und C=C-Bindung geht aus der Tatsache hervor, dass ein Boratom über drei und ein Stickstoffatom über fünf Valenzelektronen verfügt. Folglich weist eine BN-Einheit acht Valenzelektronen auf – die gleiche Zahl wie eine entsprechende CC-Einheit, in der jedes Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen beisteuert (Abbildung 1).

Trotz derselben Gesamtzahl an Valenzelektronen kommt es erwartungsgemäß zu Unterschieden in den molekularen Eigenschaften, wenn eine organische CC-Einheit gegen die entsprechende BN-Einheit ausgetauscht wird. Anhand eines Vergleichs zwischen Ethan und Ammoniak-Boran (AB) oder zwischen Ethen und Aminoboran lässt sich diese Aussage schön veranschaulichen (Abbildung 2). Ethan ist bei Standardbedingungen ein flüchtiges Gas (Sdp.: –89°C); es hat kein effektives Dipolmoment,^[10] und die CC-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) beträgt 90.1 kcal mol^{–1}.^[11] Dagegen ist Ammoniak-Boran bei Standardbedingungen ein Feststoff

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6179
2. Frühe Arbeiten	6181
3. Die Arbeitsgruppe von Ashe – University of Michigan	6183
4. Die Arbeitsgruppe von Liu – University of Oregon	6185
5. Die Arbeitsgruppe von Perepichka – McGill University	6191
6. Die Arbeitsgruppe von Yamaguchi – Universität Nagoya	6192
7. Die Arbeitsgruppe von Kawashima – Universität Tokyo	6193
8. Die Arbeitsgruppe von Nakamura – Universität Kyoto	6195
9. Neue Anwendungen und zukünftige Ausrichtungen	6196

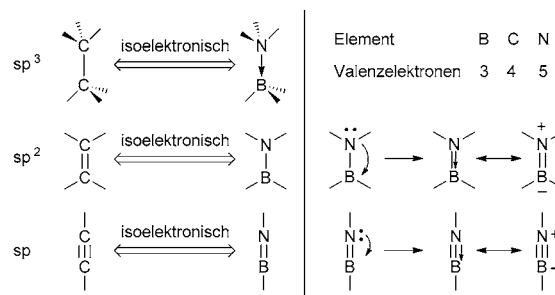


Abbildung 1. Isoelektronische Beziehung zwischen CC und BN. Die in der linken Spalte dargestellte Schreibweise wird in diesem Aufsatz durchgehend verwendet.

(Smp.: 104°C); es hat ein starkes Dipolmoment von 5.2 D,^[12] und seine Bindungsdissoziationsenergie (27.2 kcal mol^{–1}) ist erheblich kleiner als die des Ethans.^[13] Ähnlich wie Ethan ist das ungesättigte Ethen ein isolierbares flüchtiges Gas unter Standardbedingungen (Sdp.: –104°C); aufgrund der Symmetrie des Moleküls ist sein Dipolmoment ebenfalls null,^[10]

[*] P. G. Campbell, Prof. Dr. S.-Y. Liu
 Department of Chemistry, University of Oregon
 1253 University of Oregon, Eugene, OR 97403-1253 (USA)
 E-Mail: lsy@uoregon.edu
 Homepage: <http://pages.uoregon.edu/lsy/>
 Dr. A. J. V. Marwitz
 Department of Chemistry, University of Calgary
 Calgary, AB (Kanada)

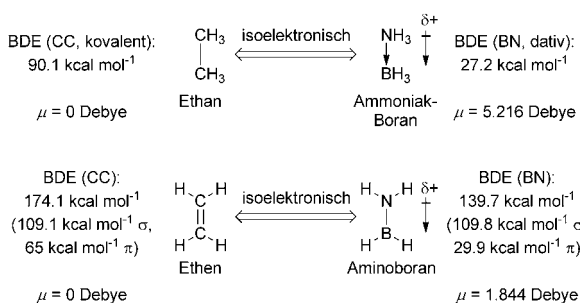


Abbildung 2. Molekulare Auswirkungen der BN/CC-Isosterie.

und die BDE beträgt 174.1 kcal mol⁻¹, von denen 109.1 kcal mol⁻¹ auf den σ -Beitrag und 65 kcal mol⁻¹ auf den π -Beitrag zurückzuführen sind.^[11,14] Demgegenüber ist Aminoboran als BN-Analogon des Ethens ein reaktives Molekül mit einer starken Tendenz, unter Standardbedingungen zu oligomerisieren oder polymerisieren. Die Charakterisierung von monomerem Aminoboran in der Gasphase durch Mikrowellenspektroskopie ließ eine ethenähnliche planare Struktur erkennen.^[15] Die BN-BDE in Aminoboran beträgt 139.7 kcal mol⁻¹, wovon 109.8 kcal mol⁻¹ dem σ -Beitrag und nur 29.9 kcal mol⁻¹ dem π -Beitrag zuzuordnen sind.^[13] Aminoboran hat mit 1.84 D^[15] ein wesentlich kleineres Dipolmoment als Ammoniak-Boran.

Es wurde vorgeschlagen, dass das verringerte Dipolmoment von Aminoboran (gegenüber AB) eine Folge entgegengesetzter Polarisierungen in seinen beiden Resonanzstrukturen ist.^[16] Abbildung 3 verdeutlicht, dass der Dipol in

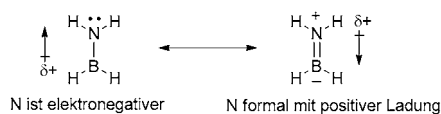


Abbildung 3. Eine Erklärung für das geringere Dipolmoment von Aminoboran im Vergleich zu Ammoniak-Boran.

der linken Resonanzstruktur (eine Folge der höheren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber Bor) dem Dipol entgegengesetzt ist, der sich in der rechten Resonanzstruktur aus den formalen Ladungen als Folge der π -Bindung ergibt.

Unter den drei möglichen Varianten, eine CC- gegen eine BN-Einheit auszutauschen (Abbildung 1), erhielt die „sp²“-artige BN/CC-Isosterie in konjugierten aromatischen Systemen die meiste Beachtung. Dies beruht auf dem verbreiteten Vorkommen und Nutzen von arenhaltigen Verbindungen sowie der höheren Stabilität der entsprechenden BN-haltigen Isostere im Vergleich zu „sp³“-artigen BN-Isosteren. Die Möglichkeiten, die Diversität aromatischer Strukturen drastisch zu vergrößern und ihre elektronischen Eigenschaften anzupassen, führten zu einem wachsenden Interesse an der BN/CC-Isosterie. Über das erste BN/CC-Isoster eines Arens berichtete Alfred Stock im Jahr 1926^[17] mit der Synthese des Borazins (*c*-B₃N₃H₆), dem anorganischen Gegenstück zu dem prototypischen Aren Benzol (*c*-C₆H₆). Ähnlich wie Benzol erfährt auch Borazin weiterhin eine beträchtliche Beachtung von Seiten der reinen und angewandten Chemie.^[18–23] Obgleich es häufig als das „anorganische Benzol“ bezeichnet wird, ist der aromatische Charakter des Borazins bis heute umstritten.^[24–27]

Seit den wegweisenden Beiträgen von Stock führte die isoelektronische Beziehung zwischen B–N und C=C zur Entwicklung aromatischer Systeme, die *teilweise* mit Bor und Stickstoff substituiert sind (Kohlenstoff-Bor-Stickstoff-(CBN)-Heterocyclen). Erste nennenswerte Erfolge bei der Synthese von CBN-Heterocyclen gab es in den 1960er Jahren. Nach mehreren Jahrzehnten nachlassender Aktivität auf diesem Gebiet lösten moderne Syntheseverfahren seit der Jahrtausendwende ein Wiederaufleben der Untersuchungen von CBN-Heterocyclen aus.

Dieser Aufsatz fasst die Fortschritte zusammen, die seit dem letzten umfassenden Überblick zu diesem Thema durch Piers und Mitarbeiter zu Anfang des Jahres 2009^[28] erzielt wurden, und gibt somit keinen vollständigen Überblick zur Geschichte der CBN-Heterocyclenchemie. Der Kürze wegen, und in Anerkennung des 50. Jahrestages der ersten Synthese eines monocyclischen 1,2-Dihydro-1,2-azaborins durch Dewar, konzentrieren wir uns auf aromatische sechsgliedrige Heterocyclen, die isoelektronisch zu Benzol sind und nur eine BN-Substitution enthalten. Für dieses spezielle Substitutionsmuster kommen drei mögliche Isomere in Betracht, die im Weiteren als 1,2-Azaborin (**A**), 1,3-Azaborin (**B**) und 1,4-Azaborin (**C**) bezeichnet werden (Abbildung 4). Wir diskutieren hier Beispiele für jedes dieser nun synthetisierten Isomere, zusammen mit polycyclischen Verbindungen, die ent-



Patrick G. Campbell wurde 1982 in Juba (Südsudan) geboren und wuchs in Seattle (Washington, USA) auf. 2005 erhielt er den BA in Chemie am Macalester College in St. Paul, Minnesota. Gegenwärtig ist er Doktorand an der University of Oregon. Zu seinen Forschungsinteressen gehört die Anwendung von CBN-Heterocyclen als Wasserstoffspeichermaterialien und als Aren-Imitationen in neuartigen Phosphanliganden für die Übergangsmetallkatalyse.



Adam J. V. Marwitz wurde 1981 in Laramie (Wyoming, USA) geboren und erlangte 2004 den B.S. in Chemieingenieurwesen an der Colorado School of Mines. 2010 promovierte er an der University of Oregon mit einer Arbeit über die Chemie des 1,2-Dihydro-1,2-azaborins unter der Anleitung von Professor Shih-Yuan Liu. Gegenwärtig ist er Postdoktorand an der University of Calgary bei Professor Warren Piers.

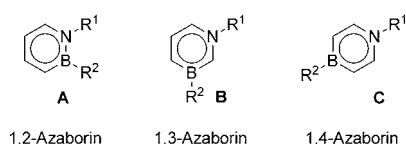
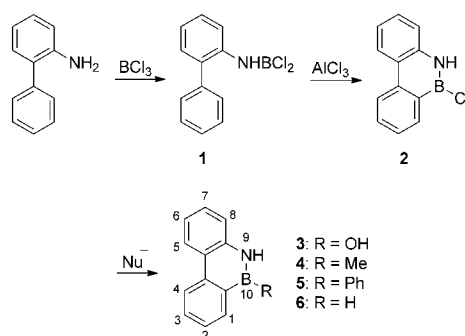


Abbildung 4. Isomere Formen einfach substituierter aromatischer CBN-Heterocyclen.

weder den 1,2- oder den 1,4-Azaborin-Kern enthalten. (Polycyclische Verbindungen mit 1,3-Azaborin-Ring(en) sind bisher unbekannt.) Wichtige ältere Arbeiten, die in früheren Übersichten erfasst sind, werden kurz behandelt, um den Zusammenhang zu jüngsten Entwicklungen herzustellen. Die Chemie des Bordipyrrols (BODIPY)^[29] und der Phthalocyanin-Farbstoffe^[30] sowie die Substitution mit BN-Einheiten in Clusterverbindungen und graphitischen Materialien^[28] würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die Übersicht ist nach Forschungsgruppen geordnet und untersucht, wie die angestrebten Anwendungen der Produkte zusammen mit den für ihre Synthese eingesetzten Methoden zu der heutigen Fülle und Vielfalt der BN-haltigen Verbindungen beigetragen haben.

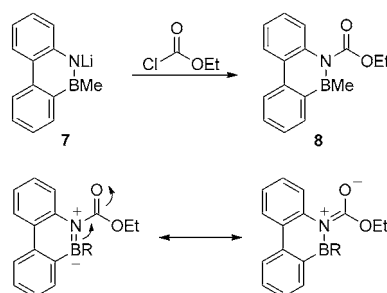
2. Frühe Arbeiten

1958 berichtete Dewar über die Synthese der ersten mit einer BN-Einheit substituierten aromatischen Verbindungen, der 9,10-Azaboraphenanthrene.^[31] Die Reaktion von 2-Phenylanilin mit BCl_3 und AlCl_3 ergab das 9,10-Azaboraphenanthren **2** (Schema 1), vermutlich über die Friedel-Crafts-Cyclisierung des Intermediats **1**. Die Substitution verschiedener Nucleophile an der reaktiven B-Cl-Einheit von **2** ermöglichte die Synthese der BN-Phenanthren-Derivate **3–6**. Die isoelektronische Beziehung zwischen dem BN-Phenanthren **6** und seinem Kohlenstoffanalogon wurde durch UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum von **6** ähnelt sehr stark dem des Phenanthrens hinsichtlich der Lage der Hauptabsorptionsbanden. Jedoch war eine Intensitätszunahme der α -Bande zu beobachten, was als eine Folge der aufgehobenen Entartung von Molekülorbitalen im BN-substituierten Heterocyclen interpretiert wurde. Wie eine gründliche Untersuchung der Reaktivität des BN-Phenanthrens



Schema 1. Synthese von B-substituierten 9,10-Azaboraphenanthren-Derivaten.

zeigte, geht es regioselektive, vom Elektrophil abhängige elektrophile aromatische Substitutionen an den Positionen 6 und 8 ein.^[32–35] Möglich war die Deprotonierung/Substitution am Stickstoffatom; ein Variieren der elektronischen Eigenschaften des Stickstoffs substituente zeigte Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des gesamten Heterocyclen. Beispielsweise wurde die N-acylierte Verbindung **8** bei Luftzutritt rasch oxidiert, wohingegen andere Derivate recht luftbeständig waren (Schema 2).^[36]

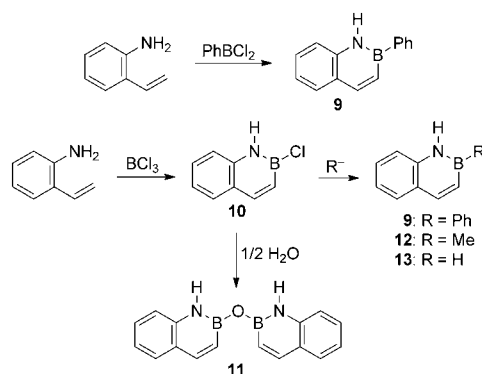


Schema 2. Einführung einer π -Akzeptorgruppe am Stickstoffatom des BN-Phenanthrens.

Das erste BN-Naphthalin synthetisierten Dewar und Mitarbeiter im Jahr 1959.^[37] Die Umsetzung von 2-Aminostyrol mit Phenylbordichlorid führte direkt zu 2-Phenyl-1,2-azaboranaphthalin (**9**; Schema 3). Die BN-Naphthaline **9** und

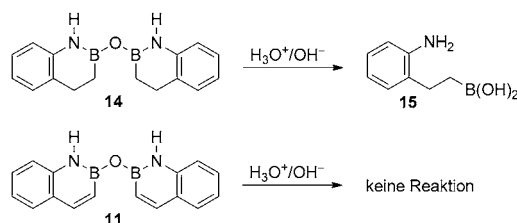


Shih-Yuan Liu wurde 1975 in Hsinchu (Taiwan) geboren. Seine Familie zog nach Österreich, als er zehn Jahre alt war. 1994 nahm er das Studium an der Technischen Universität Wien auf, wo er 1998 das Diplom ablegte. Für seine Doktorarbeit wechselte er in die Gruppe von Prof. Gregory C. Fu an das MIT, wo er 2003 in organischer Chemie promovierte. Anschließend setzte er dort als Postdoktorand seine Forschungen im Bereich der anorganischen Chemie bei Prof. Daniel G. Nocera fort, und 2006 begann er seine unabhängige Laufbahn an der University of Oregon, wo er zurzeit Assistenzprofessor für Chemie ist.



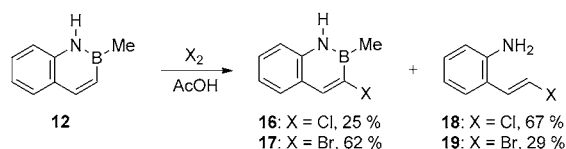
Schema 3. Synthese von B-substituierten 1,2-Azaboranaphthalinen.

11–13 waren den Angaben zufolge unreaktiv gegenüber starken Basen und KMnO_4 , was auf ein hohes Maß an Resonanzstabilisierung hindeutet.^[38] Einen weiteren Beweis der Resonanzstabilisierung im BN-Naphthalin erbrachte ein Reaktivitätsvergleich mit dem partiell reduzierten Heterocyclus **14**, der sofort mit Säure oder Base unter Ringöffnung zu **15** reagierte (Schema 4).^[39] Dagegen erwies sich das BN-Naphthalin **11** sogar beim Erhitzen als vollständig hydrolysestabil.



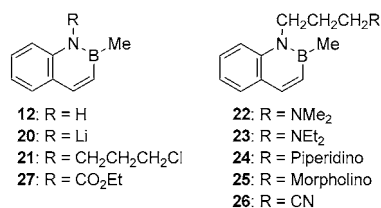
Schema 4. Vergleich der Hydrolysestabilität des BN-Naphthalins **11** und des reduzierten Anhydrids **14**.

Dewar und Mitarbeiter beschrieben zudem die ersten elektrophilen aromatischen Substitutionen des BN-Naphthalins (Schema 5).^[40] Die Halogenierung von 1,2-Azaboranaphthalin **12** mit Cl_2 und Br_2 erzeugte eine Mischung der C3-substituierten Produkte **16** und **17** sowie die durch Ringöffnung entstehenden Nebenprodukte **18** und **19**. Eine unabhängige Synthese bestätigte die Strukturen von **16** und **17**.



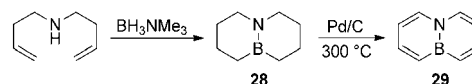
Schema 5. EAS-Reaktivität des BN-Naphthalins **12**.

Die Wasserstabilität der 1,2-Azaboranaphthaline machte diese zu interessanten Zielverbindungen für die biologische Inkorporierung von Bor (z.B. zur Krebsbehandlung mithilfe der Borneutroneneinfangtherapie).^[41] Jedoch erwies sich 1,2-Azaboranaphthalin als wasserunlöslich, wodurch seine Anwendung in biologischen Systemen eingeschränkt ist. Dewar und Mitarbeiter gelang es aber, die Löslichkeit von 1,2-Azaboranaphthalinen durch die Funktionalisierung von **12** am Stickstoffatom zu verbessern (Schema 6).^[41]



Schema 6. Wasserlösliche BN-Naphthaline.

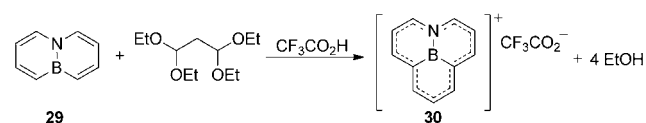
Ferner synthetisierten Dewar und Mitarbeiter das 9,10-Isomer des BN-Naphthalins (Schema 7).^[42] Die Behandlung von Di(3-butenyl)amin mit Trimethylaminboran erzeugte den



Schema 7. Synthese des Brückenkopf-BN-Naphthalins **29**.

Bicyclus **28**. Die anschließende Oxidation mit Pd/C bei hoher Temperatur lieferte **29**, das sowohl durch ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie als auch durch Massenspektroskopie charakterisiert wurde. Wie sich herausstellte, hat das brückenkopf-substituierte BN-Naphthalin **29** den gleichen Geruch wie Naphthalin, was ein qualitativer, aber dennoch verblüffender Beleg für die chemische Ähnlichkeit zwischen BN-Heterocyclen und ihren Kohlenstoffanaloga darstellt.

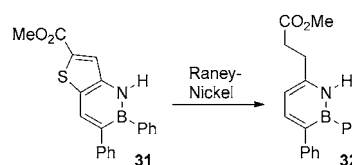
Durch H-D-Austausch wurde nachgewiesen, dass die EAS-Reaktivität von **29** an den Kohlenstoffatomen in α -Stellung zum Boratom auftritt.^[37] Dewar und Mitarbeiter versuchten daher, das 10,11-Azaboraphenalenium-Ion **30** durch Substitution an den α -Kohlenstoffatomen von **29** zu synthetisieren.^[43] Die Reaktion von **29** mit Malonaldehydbis(diethylacetal) und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ergab eine intensiv violette Lösung, zurückzuführen auf die Bildung von **30** (charakterisiert durch ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie), das bei -78°C stabil war, sich aber bei höheren Temperaturen zersetzte (Schema 8). Das ^1H -NMR-Spektrum des



Schema 8. Bildung des BN-Phenalenium-Ions **30** aus dem BN-Naphthalin **29**.

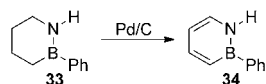
BN-Phenalenium-Ions war vergleichbar mit dem seines Kohlenstoffanalogons.

Unabhängig voneinander bereiteten Dewar und White in den frühen 1960er Jahren den Weg für die ersten Synthesen von monocyclischen 1,2-Azaborinderivaten. 1962 nutzten Dewar und Mitarbeiter eine Desulfurierungsstrategie ausgehend von BN-Benzothiophen **31**, um das hochsubstituierte 1,2-Azaborin **32** zu erzeugen (Schema 9).^[44] Die Verbindung **32** zersetzte sich auch bei längerer Einwirkung von Säuren



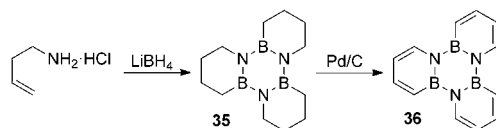
Schema 9. Synthese des 1,2-Azaborinderivats **32** durch Desulfurierung mit Raney-Nickel (Dewar, 1962).

oder Basen in Ethanol nicht. Die Säure- und Basestabilität sowie die Inertheit der 1,2-Azaborin-Doppelbindungen gegen Raney-Nickel sind Anzeichen für die aromatische Stabilität des 1,2-Azaborin-Kerns. 1963 beschrieb White die Synthese von 1*H*-2-Phenyl-1,2-azaborin (**34**) durch Pd-katalysierte Dehydrierung des gesättigten Heterocyclus **33** (Schema 10).^[45]



Schema 10. Synthese des 1,2-Azaborins **34** durch Dehydrierung (White, 1963).

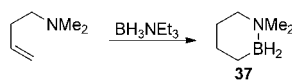
Im Jahr 1967 versuchten Dewar und Mitarbeiter, erstmalig die Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborin mithilfe eines Hydroborierungs-Oxidations-Verfahrens zu synthetisieren, sie waren aber erfolglos (Schema 11).^[46] Sie



Schema 11. Hydroborierungs-Oxidations-Verfahren, das durch eine nicht erwünschte Trimerisierung zum BN-Triphenylen **36** führt.

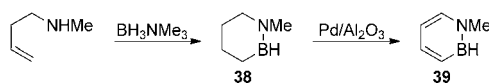
kamen zu dem Schluss, dass „Borazaren [1,2-Dihydro-1,2-azaborin] daher ein sehr reaktives und chemisch instabiles System zu sein scheint, anfällig für Polymerisation und andere Reaktionen ...“ Tatsächlich waren mehrfache Versuche, die Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborin aus BN-Triphenylen **36** zu erhalten und zu isolieren, erfolglos.

Zu weiteren Pionieren der BN-Heterocyclenchemie gehören Polivka und Mitarbeiter, die – auf einem ähnlichen Weg wie in Dewars BN-Naphthalin-Synthese – das 1,2-Azaboracyclohexan **37** aus Dimethylaminobut-3-en erzeugten (Schema 12). Es wurden allerdings keine Versuche unternommen, diese Verbindung zu aromatisieren.^[47,48]



Schema 12. Hydroborierung zum stabilen 1,2-Azaboracyclohexan **37**.

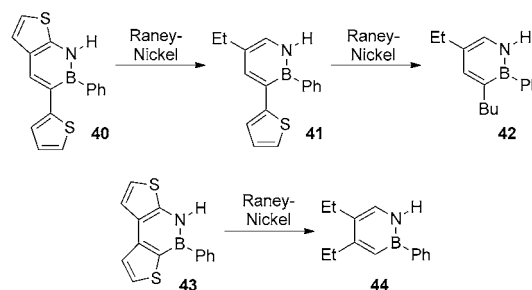
Goubeau und Mitarbeiter verwendeten ein sekundäres Butenylamin (wie in der früheren Arbeit von White), um das Cyclohexenanalogen **38** über eine Hydroborierung aufzubauen (Schema 13).^[49] Die Dehydrierung mit Pd/Al₂O₃ lie-



Schema 13. Hydroborierung-Oxidation zur Erzeugung des 1,2-Azaborins **39** mit einer B-H-Gruppe.

ferte **39**, das erste 1,2-Azaborin mit einer BH-Gruppe, welches durch Massenspektrometrie charakterisiert wurde.^[50]

Gronowitz und Mitarbeiter synthetisierten eine Reihe von BN-Benzothiophenen, die nach Desulfurierung die ersten monocyclischen 1,2-Azaborine lieferten, die an C4 und/oder C5 substituiert waren (Schema 14).^[51–53]

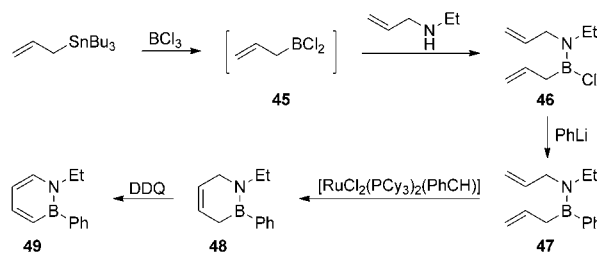


Schema 14. Desulfurierung von BN-Benzothiophenen mit Raney-Nickel zur Erzeugung 4- und 5-substituierter 1,2-Azaborine.

Die bahnbrechenden Leistungen dieser Arbeitsgruppen deuten das Potenzial von Azaborinen zur Nachahmung von Arenen in verschiedenen Strukturvarianten an. Die frühen Entwicklungen wurden jedoch behindert von den damals noch eingeschränkten Möglichkeiten zur Substanzcharakterisierung und den drastischen Synthesebedingungen, die mit vielen funktionellen Gruppen inkompatibel waren. Moderne Syntheseverfahren und Geräte versetzten eine neue Generation von Chemikern in die Lage, an die Arbeiten von Dewar, White und anderen anzuknüpfen und die Azaborinchemie in unerforschte Gebiete zu führen.

3. Die Arbeitsgruppe von Ashe – University of Michigan

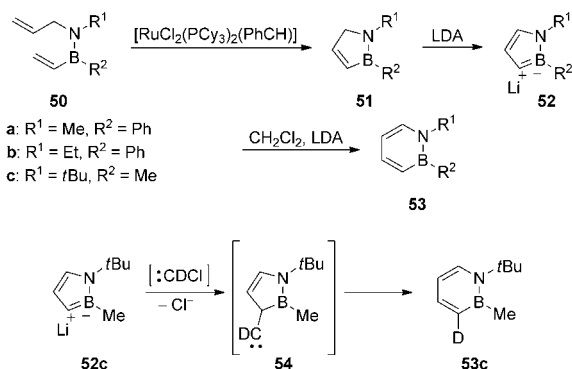
Die Ashe-Gruppe erzielte im Jahr 2000 einen Durchbruch mit der milden Synthese monocyclischer 1,2-Azaborine und entfachte ein erneutes Interesse an aromatischen B,N-Heterocyclen. Während sich die bisherigen Synthesen auf eine Desulfurierung oder Dehydrierung bei extremen Temperaturen stützten, entwickelten Ashe und Mitarbeiter ein Ringschlussmetathese-Oxidations-Verfahren, das eine milde und effiziente Bildung von 1,2-Azaborinen ermöglichte (Schema 15).^[54] So erzeugte die Transmetallierung von Allyltributylzinn mit BCl₃ das Allylbordichlorid **45** in situ. Die



Schema 15. Milde Synthese des 1,2-Azaborins **49** über eine Ringschlussmetathese.

Kondensation mit Allylethylamin brachte das Bisallylaminoboran **46** hervor. Die Addition von PhLi führte zur Verdrängung des Chlorids aus der labilen B-Cl-Bindung und ergab in guter Ausbeute das B-Ph-Aminoboran **47**. Die Ringschlussmetathese mit einem Grubbs-Katalysator der ersten Generation bildete die 1,2-Azaborin-Vorstufe **48** mit einer C-C-Doppelbindung in 4-Position. Die Oxidation zum 1,2-Azaborin **49** gelang in guter Ausbeute mithilfe von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) bei 35 °C.

Ein Jahr später erforschten Ashe und Mitarbeiter einen Ringerweiterungsweg zu 1,2-Azaborinen ausgehend vom 1,2-Azaborolid-Heterocyclus, der formal isoelektronisch zum Cyclopentadienid(Cp)-Ion ist (Schema 16).^[55] Die Ring-



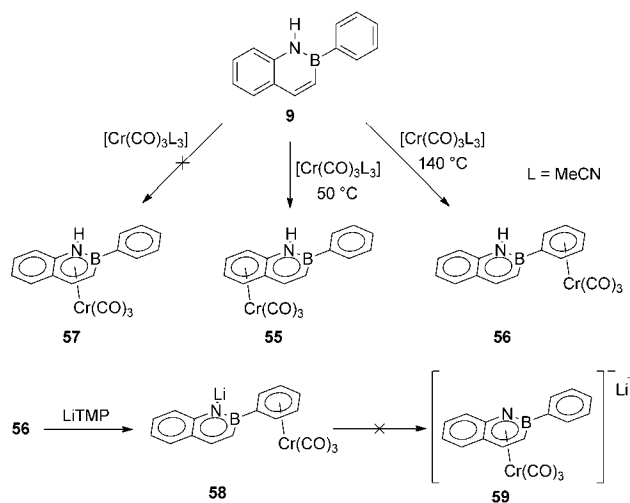
Schema 16. Synthese der 1,2-Azaborine **53 a–c** Ringerweiterung und Deuteriummarkierung von **53 c**.

schlussmetathese der *B*-Vinylaminoborane **50** lieferte die Heterocyclusen **51**, deren Deprotonierung die 1,2-Azaborolide **52** ergab. Die Reaktion von **52** mit CH₂Cl₂ und Lithiumdiisopropylamid (LDA) (die Katz-Reaktion) führte zu den 1,2-Azaborinen **53 a–c**. Ein Deuteriummarkierungsexperiment deutet darauf hin, dass der anfängliche Angriff des Chlorcarbens an der C3-Position von **52 c** stattfindet. Die Carbeninsertion in die B-C-Bindung führt zu einem 3-Deuterium-Isomer von **53 c** über das Carben **54**. Der Deuteriumeinbau an dieser Position schließt eine anfängliche Substitution an C5 aus.

Ausführlich untersuchte die Arbeitsgruppe von Ashe die Reaktivität von 1,2-Azaborinen, insbesondere in Hinsicht auf ihre Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen. Sie synthetisierten Chrom- und Molybdän-η⁶-Halbsandwichkomplexe,^[55] Ruthenium-Sandwichverbindungen^[56] und η¹-Zirconiumkomplexe, gebunden an das deprotonierte Azaborin-Stickstoffatom.^[57] Daneben entwickelten Sie einen neuen Weg zu bicyclischen 1,2-Azaborinen mit anellierten Fünf- und Sechsringen.^[58] Sie demonstrierten weiterhin die ersten elektrophilen aromatischen Substitutionen eines monocyclischen 1,2-Azaborins.^[59] Der Großteil dieser Arbeiten von der Ashe-Gruppe ist ausführlich in Piers Übersichtsartikel von 2009 beschrieben;^[28] allerdings sind zwei neue Veröffentlichungen bezüglich BN-aromatischer Verbindungen von Ashe und Mitarbeitern erschienen.

In der ersten untersuchten Ashe und Mitarbeiter die haptotrope Verschiebung des *B*-Phenyl-1,2-azaboranaphthalin-

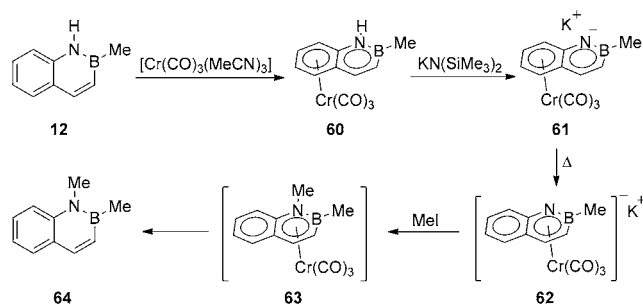
lins **9** in Cr(CO)₃-Halbsandwichkomplexen (Schema 17).^[60] Es war vorgesehen, dass die Komplexierung von **9** mit Cr(CO)₃ am Benzoid, dem 1,2-Azaborin oder sogar am bor-



Schema 17. Haptotrope Verschiebung in Chromkomplexen von *B*-Phenyl-1,2-azaboranaphthalin (**9**).

substituierten Phenylring eintritt. Tatsächlich war eine η⁶-Bindung des benzoiden Rings unter Bildung des Komplexes **55** bei schwachem Erwärmen zu beobachten. Bei höheren Temperaturen fand jedoch eine Verschiebung von Cr(CO)₃ zum borsubstituierten Phenylring im Komplex **56** statt, ohne einen Hinweis auf die Bildung des Komplexes **57**. Sogar die Deprotonierung von **56** mit LiTMP, die den Komplex **58** erzeugte, ließ keine haptotrope Verschiebung zu **59** erkennen; stattdessen neigte **58** zum thermischen Zerfall. Diese Tatsachen zeigen, dass der heterocyclische Ring des BN-Naphthalins im Vergleich zu monocyclischen 1,2-Azaborinen ein schlechter Ligand für Übergangsmetalle ist.

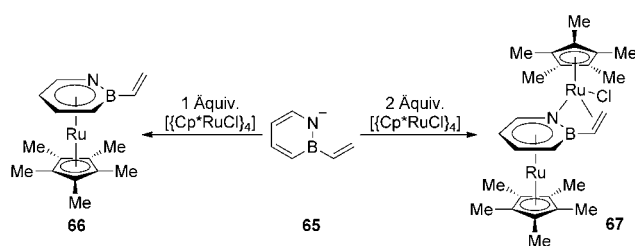
Ashe und Mitarbeiter vermieden daraufhin die konkurrierende *B*-Phenyl-Bindungsstelle, um die Bindung des heterocyclischen Rings des BN-Naphthalins an das Übergangsmetall zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurde *B*-Methyl-1,2-azaboranaphthalin (**12**) mit [Cr(CO)₃(MeCN)₃] behandelt, was den Komplex **60** ergab (Schema 18). Während zunächst keine Komplexierung an das heterocyclische Fragment zu beobachten war, konnte durch die Deprotonierung



Schema 18. Haptotrope Verschiebung in Chromkomplexen von *B*-Methyl-1,2-azaboranaphthalin (**12**).

von **60** mit Kaliumhexamethyldisilazid die Spezies **61** mit elektronenreichem 1,2-Azaborin-Heterocyclen erhalten werden. Der Komplex **61** lieferte beim Erhitzen über eine haptotrope Verschiebung den gewünschten anionischen Komplex **62**, in welchem das Chrom im η^6 -Modus an den heterocyclischen Ring gebunden ist. Die Methylierung von **62** führte vermutlich zum Komplex **63**, jedoch war die Koordination des neutralen heterocyclischen Fragments derart schwach, dass eine Dekomplexierung zum freien BN-Naphthalin **64** bei Raumtemperatur eintrat.

In ihrer neuesten Publikation zu diesem Gebiet erforschte die Arbeitsgruppe von Ashe das Koordinationsverhalten des deprotonierten BN-Styrols **65**, das über den Ringerweiterungsweg in Schema 16 synthetisiert wurde.^[61] Die Reaktion von **65** mit einem Äquivalent $[(Cp^*RuCl)_4]$ ergab den Komplex **66**, in dem das Ruthenium im η^6 -Modus an das BN-Styrol gebunden ist (Schema 19). Wenn jedoch zwei Äquivalente

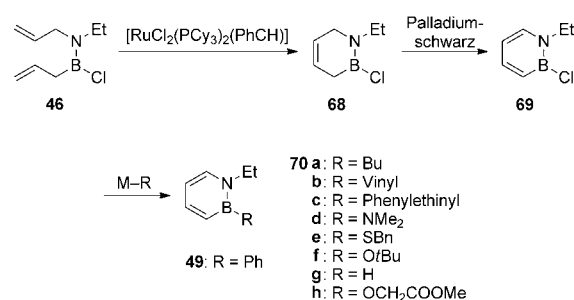


Schema 19. Synthese der Komplexe **66** und **67** aus dem BN-Styrol **65**.

$[(Cp^*RuCl)_4]$ hinzugefügt wurden, bildete sich der Dirutheniumkomplex **67**, in welchem eine η^6 -Bindung zwischen einem Rutheniumatom und dem 1,2-Azaborinring auftritt, während das zweite Rutheniumatom im η^1 -Modus an das Stickstoffatom und im η^2 -Modus an die vinyliche Doppelbindung bindet.

4. Die Arbeitsgruppe von Liu – University of Oregon

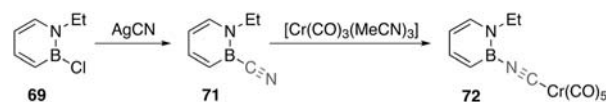
Liu und Mitarbeiter erweiterten die von Ashe entwickelten Synthesemethoden, um 1,2-Azaborine mit verschiedenen Heteroatomsubstituenten am Bor hervorzubringen. Die katalytische Ringschlussmetathese in Gegenwart der reaktiven B-Cl-Bindung des Bisallylaminoborans **46** lieferte glatt das cyclisierte Aminoboran **68** (Schema 20).^[62] Ein Screening der Oxidationsbedingungen stellte fest, dass Palladiumschwarz **68** effizient dehydriert und das 1,2-Azaborin **69** ergibt. Umsetzungen mit verschiedenen Kohlenstoff- und Heteroatomnucleophilen lieferten das bekannte 1,2-Azaborin **49** sowie die neuen 1,2-Azaborinderivate **70a–h** in guten Ausbeuten. Einige dieser Derivate sind von besonderem Interesse, da sie ihren Phenylanaloga nachempfunden sind. Zu diesen gehört das glycolatsubstituierte **70h**, das isoelektronisch zu einem bekannten Blutfettsenker ist.^[63] Die Stabilität von 1,2-Azaborinen gegenüber H_2O und O_2 konnte für eine Reihe von Bor- und C3-substituierten Derivaten nachgewiesen werden; mithilfe von kinetischen Experimenten war zudem festzustellen, dass eine Substitution an diesen Posi-



Schema 20. Nucleophile Substitution von **69** zur Erzeugung B-substituierter 1,2-Azaborine.

tionen einen beträchtlichen Einfluss auf die Stabilität der Verbindung hat.^[64]

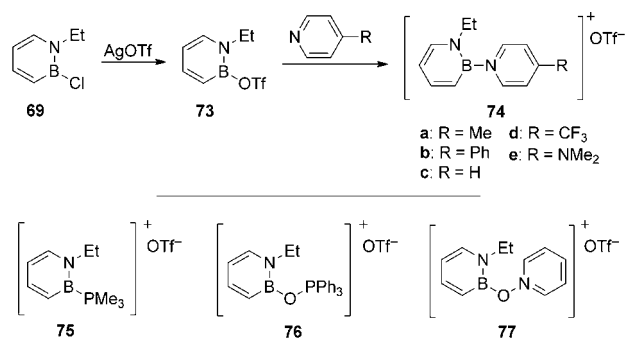
In einem nachfolgenden Artikel zeigten Liu und Mitarbeiter, dass das 1,2-Azaborin-Analogon von Benzonitril **71** durch die Behandlung von **69** mit AgCN einfach zugänglich ist (Schema 21).^[65] Die Bildung der B-CN- anstatt der alter-



Schema 21. Synthese von BN-Benzonitril **71** und dessen unerwartete Isomerisierung zum Komplex **72**.

nativen B-NC-Bindung stützte sich auf Rechnungen und wurde durch ein Isotopenmarkierungsexperiment mithilfe von $Ag^{13}C^{15}N$ eindeutig bestätigt. Eine Komplexierung von **71** mit Chrom(0) führte zur Isomerisierung der CN-Gruppe unter Bildung des Komplexes **72**, der durch Röntgenkristallographie charakterisiert wurde. Darüber hinaus war **72** durch die direkte Reaktion von **69** mit $Na^+[Cr(CO)_5CN]^-$ leicht erhältlich.

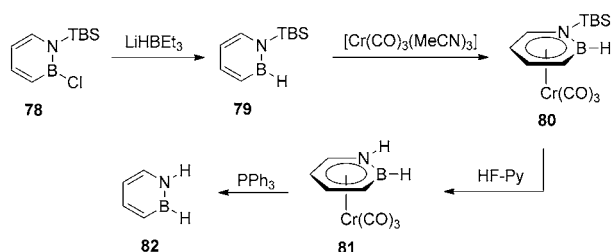
Während die B-Cl-Bindung in **69** mit zahlreichen anionischen Nucleophilen glatt nucleophile aromatische Substitutionen eingeht, verdrängen weniger reaktive neutrale Nucleophile das Chlorid nicht vom Boratom. Liu und Mitarbeiter fanden heraus, dass die Behandlung von **69** mit AgOTf die Verbindung **73** ergibt, welche die wesentlich instabilere B-OTf-Bindung enthält. Wie sich zeigte, reagiert **73** sowohl mit elektronenreichen als auch elektronenarmen *para*-substituierten Pyridinen unter Bildung der ersten 1,2-Azaborin-Kationen **74a–e** (Schema 22, oben).^[66] Die an **74a–e** im Festkörper gemessene Fluoreszenz wurde mit Ergebnisse für ihre Kohlenstoffanaloga verglichen. Es zeigte sich, dass die 1,2-Azaborin-Substitution eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums bezüglich der Kohlenstoffspezies verursacht; außerdem übte der *para*-Substituent einen erheblichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften aus. Die protonierten Pyridiniumanaloga von **74** (d. h. ohne 1,2-Azaborin-Gruppe) waren unter identischen Bedingungen nicht fluoreszierend, was die entscheidende Bedeutung der 1,2-Azaborin-Einheit für die beobachteten Emissionen bestätigt. In einer späteren Veröffentlichung wurde das Syntheseverfahren erweitert: Durch Substitutionen von **73** mit Trimethyl-



Schema 22. Synthese der 1,2-Azaborin-Kationen **74–77**.

phosphan, Triphenylphosphanoxid und Pyridin-*N*-oxid entstanden die kationischen 1,2-Azaborine **75–77** (Schema 22, unten).^[67]

Die erste erfolgreiche Synthese der Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborin (**82**) beschrieben Liu und Mitarbeiter im Jahr 2009 (Schema 23).^[68] Die Einbindung der *tert*-



Schema 23. Synthese von 1,2-Dihydro-1,2-azaborin **82**.

Butyldimethylsilyl(TBS)-Schutzgruppe am Stickstoffatom gestattete die Bildung eines vielseitig einsetzbaren 1,2-Azaborins **78** über das bereits vorgestellte Ringschluss-Oxidations-Verfahren. Die Substitution am Bor mit Superhydrid lieferte *N*-TBS-1,2-Azaborin (**79**) mit der B-H-Gruppe. Zwar gelang die direkte Entschützung zu **82** nicht, jedoch aktivierte die Umsetzung mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ zum Komplex **80** die TBS-Gruppe für eine Abspaltung durch HF-Pyridin; dadurch entstand der Komplex **81**, in dem das 1,2-Dihydro-1,2-azaborin im η^6 -Modus an das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment gebunden ist. Eine Röntgenstrukturanalyse an Kristallen von **81** zeigte, dass das Chrom in Analogie zum entsprechenden Benzol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex über dem planaren 1,2-Dihydro-1,2-azaborinring zentriert ist. Gemessene und berechnete Bindungslängen sowie Carbonyl-Streckfrequenzen sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Dekomplexierung des 1,2-Dihydro-1,2-azaborin-Liganden durch den Austausch mit PPh_3 lieferte gemäß einer ^1H -NMR-Analyse **82** in guter Ausbeute, wegen seiner Flüchtigkeit konnte **82** aber nur in geringer Ausbeute isoliert werden. Die Verbindung wurde durch ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch IR-Spektroskopie und HRMS charakterisiert, welche die Strukturzuordnung stützten. Das UV/Vis-Spektrum von **82** ist in Einklang mit einem aromatischen Heterocyclus; die energetisch niedrigste Absorption bei 269 nm ($\epsilon = 15\,632\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) liegt in der Nähe der α -Bande des Benzols (255 nm, $\epsilon = 977\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), jedoch ist

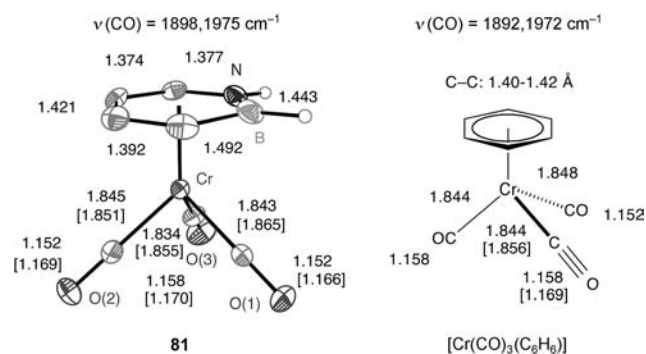


Abbildung 5. Bindungslängen (in Å) sowie Carbonyl-Streckfrequenzen für **81** und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)]$. Berechnete Werte sind in Klammern angegeben.

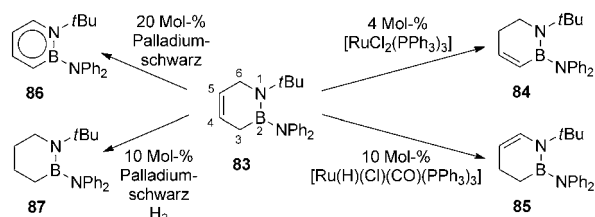
diese Absorption in **82** sehr viel stärker. Die entsprechende Bande ist im Borazin nahezu nicht vorhanden. Die elektronischen Spektren deuten darauf hin, dass **82** einen erheblichen aromatischen Charakter besitzt und mehr dem Benzol als dem Borazin gleicht. 1,2-Dihydro-1,2-azaborin erwies sich thermisch und hydrolytisch als ziemlich stabil. Ein Deuteriumaustausch an der N-H-Position, der innerhalb von etwa 24 h in einer CD_3OD -Lösung von **82** auftrat, bewies die besondere Reaktivität von **82** im Vergleich zu Benzol.

Die Aromatizität der Azaborinsysteme ist nicht nur aus grundsätzlicher Sicht von Interesse, sondern auch weil diese mit potenziellen Anwendungen der BN/CC-Isosterie verbunden ist. Reaktivität, Struktur, Energie und magnetische Kriterien sind die vier am häufigsten herangezogenen Parameter, um die Aromatizität einer Verbindung zu charakterisieren. Dewar, Ashe und andere wiesen eine mit aromatischen Systemen übereinstimmende Reaktivität nach (z.B. elektrophile aromatische Substitution, π -Komplexierung); ferner sind die veröffentlichten Strukturen von Azaborinverbindungen durch Planarität und Bindungslängen gekennzeichnet, welche für aromatische Systeme typisch sind. In einer Reihe von Veröffentlichungen war die Arbeitsgruppe von Liu bestrebt, die Aromatizität von 1,2-Azaborin-Systemen bezüglich Bindungsdelokalisierung, Resonanzstabilisierungsenergie, Reaktivität und magnetischen Eigenschaften systematisch zu charakterisieren. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

Während keine Festkörperstrukturanalyse von **82** (Smp.: -45°C) veröffentlicht ist, bietet die Mikrowellenspektroskopie eine Möglichkeit, die Struktur dieser Verbindung aufzuklären. Kukolich, Liu und Mitarbeiter trugen kürzlich die mikrowellenspektroskopischen Daten mehrerer Isotopomere von **82** zusammen.^[69] Die Ergebnisse zeigen, dass der 1,2-Dihydro-1,2-azaborin-Ring planar ist mit einer B-N-Bindungslänge von 1.45(3) Å sowie B-C- und N-C-Bindungslängen von 1.51(1) Å bzw. 1.37(3) Å. Diese Bindungslängen waren etwas größer als die veröffentlichten Werte für substituierte Derivate im festen Zustand (siehe Tabelle 1).

Beweise für eine Bindungsdelokalisierung im 1,2-Azaborin erhielten Liu und Mitarbeiter durch eine kristallographische Analyse.^[70] Die Verbindung **83** ist eine vielseitig einsetzbare Zwischenstufe bei der Bildung einer Familie von Aminoboranen mit Ring-Kohlenstoffatomen in verschiede-

nen Oxidationsstufen (**84–87** in Schema 24). In allen Fällen wurden Übergangsmetallkatalysen eingesetzt, um den gewünschten Heterocyclen zu erzeugen. Die Isomerisierung von



Schema 24. Katalytische Herstellung der Derivate **84–87** aus der gemeinsamen Zwischenstufe **83**.

83 zum B-Vinyl-Produkt **84** gelang in guter Ausbeute mithilfe von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; alternativ isomerisierte $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ die Doppelbindung in **83** zum N-Vinyl-Produkt **85**. Palladiumschwarz katalysierte die Oxidation zum 1,2-Azaborin **86**, während derselbe Katalysator **83** in Gegenwart von H_2 zu **87** reduzierte. Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Daten für **83–87** sind in Tabelle 1 gezeigt. Nach Oxidation zum 1,2-Azaborin **86** verlängert sich die B–N-Bindung relativ zu der in den anderen Heterocyclen. In ähnlicher Weise sind die C=C-Bindungen in **84** und **85** kürzer als die entsprechenden Bindungen in **86**. Die Verlängerung dieser formalen Doppelbindungen in der Struktur von **86** ist ein Anzeichen für eine Bindungsdelokalisierung. Im Gegenzug ist die C4–C5-Einfachbindung in **86** um mehr als 0.07 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in **84** und **85**. Eine ähnliche Verkürzung der B–C3- und C6–N-Bindungen im 1,2-Azaborin **86** gegenüber allen anderen Derivaten ist mit einer Bindungsdelokalisierung vereinbar.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und Planaritätsabweichungen (in Å) für die Heterocyclen **83–87**.^[a]

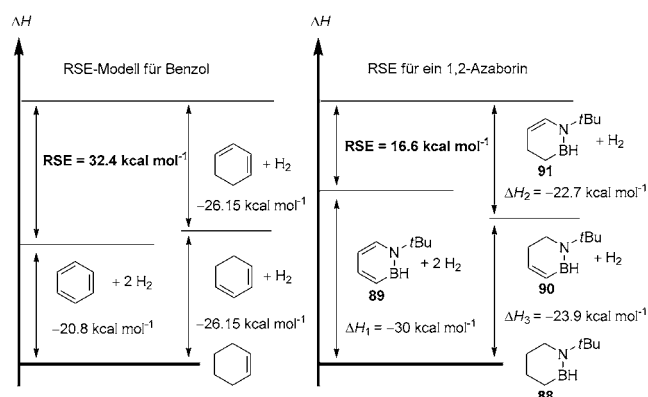
	87	83	84	85	86
B–N _{ring}	1.403(2)	1.405(2)	1.407(2)	1.417(3)	1.446(2)
B–C3	1.584(3)	1.590(2)	1.559(2)	1.579(4)	1.518(2)
C3–C4	1.511(3)	1.493(2)	1.338(2)	1.504(4)	1.363(2)
C4–C5	1.511(3)	1.319(2)	1.479(2)	1.494(4)	1.412(2)
C5–C6	1.508(3)	1.493(2)	1.503(2)	1.319(3)	1.356(2)
C6–N _{ring}	1.479(2)	1.477(2)	1.479(2)	1.432(3)	1.383(2)
B–N _{exo}	1.488(2)	1.487(2)	1.483(2)	1.480(3)	1.486(2)
Planarität ^[b]	0.226	0.164	0.199	0.183	0.048

[a] Siehe Struktur **83** in Schema 24 für die Atomnummerierung.

[b] Mittlere quadratische Abweichung der Ringatome von der quadratischen gemittelten Ebene.

2010 berichteten Liu und Mitarbeiter über die experimentelle Bestimmung der Resonanzstabilisierungsenergie (RSE) von 1,2-Azaborin, einem quantitativen Maß der Aromatizität.^[71] Durch Vergleich der Hydrierungswärme (gemessen mithilfe von Reaktionskalorimetrie) der aromatischen Verbindung **89** mit der Summe der Hydrierungswärmen

von **90** und **91** [d. h. $\text{RSE} = \Delta H_1 - (\Delta H_2 + \Delta H_3)$] ergab sich für 1,2-Azaborin eine RSE von $(16.6 \pm 1.3) \text{ kcal mol}^{-1}$, die einem beträchtlichen aromatischen Charakter entspricht (Schema 25). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit



Schema 25. Experimentell bestimmte Resonanzstabilisierungsenergie (RSE) eines 1,2-Azaborins.

berechneten Werten für 1,2-Azaborine und deutlich niedriger als die RSE des Benzols ($32.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Die Protonen am aromatischen System zeigen typischerweise in NMR-Spektren eine chemische Tieffeldverschiebung aufgrund der Abschirmungseffekte des Ringstromes. Liu und Mitarbeiter führten ^1H -NMR-Experimente durch, die bestätigen, dass die Azaborinprotonen tatsächlich eine Tieffeldverschiebung erfahren, während die Moleküle aromatisch werden. Tabelle 2 zeigt die chemischen Verschiebungen für

Tabelle 2: $\delta(^1\text{H})$ -Werte (in ppm) für **89–92** und Tieffeldverschiebungen $\Delta\delta$ (in ppm) der Signale des aromatischen 1,2-Azaborins **89**.^[a]

	89	90	91	92
H _{B2}	5.23	4.45 (0.78)	4.91 (0.32)	4.75 (0.48)
H _{C3}	6.84	5.91 (0.93)	–	–
H _{C4}	7.54	6.55 (0.99)	–	5.71 (1.83)
H _{C5}	6.38	–	5.02 (1.36)	5.62 (0.76)
H _{C6}	7.63	–	6.21 (1.42)	–

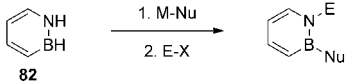
[a] In Klammern sind die Tieffeldverschiebungen $\Delta\delta$ angegeben, die Differenzen der δ -Werte entsprechender Protonen von **89** und den nichtaromatischen Vergleichsverbindungen.

die nichtaromatischen Verbindungen **90–92** und die aromatische Verbindung **89**. Sämtliche Protonensignale wurden mithilfe der 2D-HETCOR-Technik zugeordnet. Werden isolierte olefinische Protonen zu aromatischen, erfolgt eine eindeutige Tieffeldverschiebung im Bereich von $\Delta\delta = 0.76$ bis 1.83 ppm.

Ergänzend zu den wegweisenden Arbeiten von Ashe über die elektrophile aromatische Substitution von 1,2-Aza-

borinen untersuchten Liu und Mitarbeiter die nucleophile aromatische Substitution an der Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborin **82**.^[72] Die Behandlung von **82** mit zwei Äquivalenten eines Nucleophils führte zur Deprotonierung am Stickstoffatom und einer Substitution am Boratom; Umsetzungen mit nur einem Äquivalent des Nucleophils ergaben drastisch verringerte Ausbeuten. Das Abfangen mit geeigneten Elektrophilen (einschließlich H⁺) lieferte ein breites, gefächertes Produktspektrum, das in Tabelle 3 zusammengefasst ist. Wie eingehende experimentelle und rechnergestützte mechanistische Analysen offenbarten, verläuft der Prozess abhängig von der Art des Nucleophils wahrscheinlich über zwei unterschiedliche Reaktionswege.

Tabelle 3: Substratbreite der nucleophilen aromatischen Substitution von **82**.

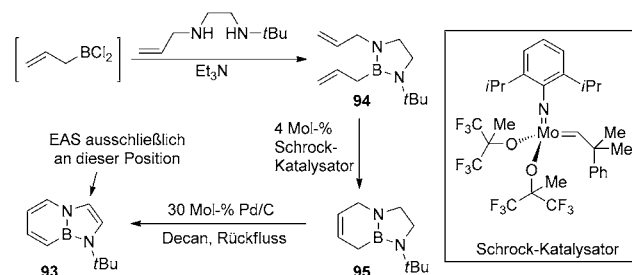
			
Nr.	M-Nu	E-X	Ausb. [%] ^[a]
1	Na-O ^t Bu	H-Cl	63
2	K-OAllyl	H-Cl	79
3	Li- <i>t</i> Bu	H-Cl	81
4	Li- <i>n</i> Bu	H-Cl	80
5	Li-Ph	H-Cl	98
6	BrMg-Vinyl	H-Cl	59
7	BrMg≡Ph	H-Cl	71
8	Li- <i>n</i> Bu	TMS-Cl	89
9	Li- <i>n</i> Bu	Me-I	67
10	Li- <i>n</i> Bu	Bn-Br	60

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt.

Neben der Erforschung grundlegender Eigenschaften der 1,2-Azaborine ist die Arbeitsgruppe von Liu an einer Nutzung dieser Verbindungen in biologischen und materialwissenschaftlichen Anwendungen interessiert. Matthews, Liu und Mitarbeiter demonstrierten das biomimetische Potenzial von 1,2-Azaborin im Jahr 2009.^[73] Die L99A-Mutante des T4-Lysozyms hat bekanntermaßen eine innere hydrophobe Tasche, die selektiv aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol bindet. Durch Röntgenkristallographie zeigte sich, dass 1,2-Dihydro-1,2-azaborin (**82**) und *N*-Ethyl-1,2-azaborin (**70g**) in gleicher Weise wie Benzol bzw. Ethylbenzol in der hydrophoben Tasche des kristallinen L99A-Lysozyms vorliegen können. Die selektive Bindung von **82** innerhalb dieser hydrophoben Tasche ist insofern recht interessant, als die N-H-Gruppe von **82** eine nichtspezifische Wasserstoffbrücke mit dem Protein eingehen kann. Somit fungiert 1,2-Dihydro-1,2-azaborin in dieser Tasche als eine borhaltige hydrophobe Benzol-Imitation, was einen Anfang der Erforschung von 1,2-Azaborin in einem biologischen Umfeld darstellen könnte.

Indol ist in der Natur ein wichtiger heterocyclischer Baustein. Es findet sich in freier Form in Zellen, ist Teil der Aminosäure Tryptophan und ist als Indolgruppe in unzähligen Naturstoffen und biologisch aktiven Verbindungen vorhanden. Äußerlich substituierte, phenylendiaminartige BN-Indolanaloge wurden bereits 1957 beschrieben.^[74] Im Jahr 2010 berichteten Liu und Mitarbeiter über die ersten intern

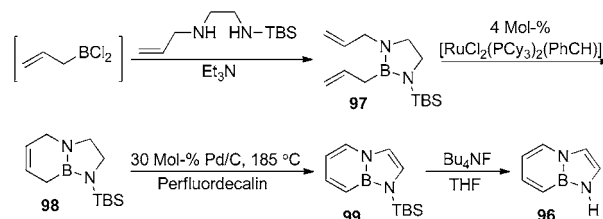
substituierten, BN-kondensierten Indolderivate.^[75] Die Synthese des *N*-*t*Bu-geschützten BN-Indols **93** erfolgt analog zu dem schon früher für monocyclische 1,2-Azaborin-Derivate beschriebenen Weg (Schema 26). Dieser beginnt mit der



Schema 26. Synthese des *N*-*t*Bu-BN-Indols **93**.

Kondensation von *N*-*t*Bu-*N'*-Allylethylendiamin mit in situ erzeugtem Allylbordichlorid zur Bisallyl-Spezies **94**. Die Ringschlussmetathese (RCM) durch Schrocks Molybdän-Katalysator ergab den Bicyclus **95** in hoher Ausbeute, und die Dehydrierung beider Ringe mit Pd/C führte zum gewünschten Produkt **93**. Ausschlaggebend für biochemische Umwandlungen der Indole ist ihre Reaktivität in der elektrophilen aromatischen Substitution (EAS). Diese Reaktivität konnte für die extern BN-substituierten Indolanaloge nicht gezeigt werden, sie wurde aber für **93** bewiesen: Wie bei natürlichen Indolen erfolgten die EAS-Reaktionen von **93** ausschließlich regioselektiv an der 3-Position. EAS-Konkurrenzexperimente von **93** und dem analogen Indol mit Dimethyliminiumchlorid zeigten, dass **93** bedeutend nucleophiler ist.

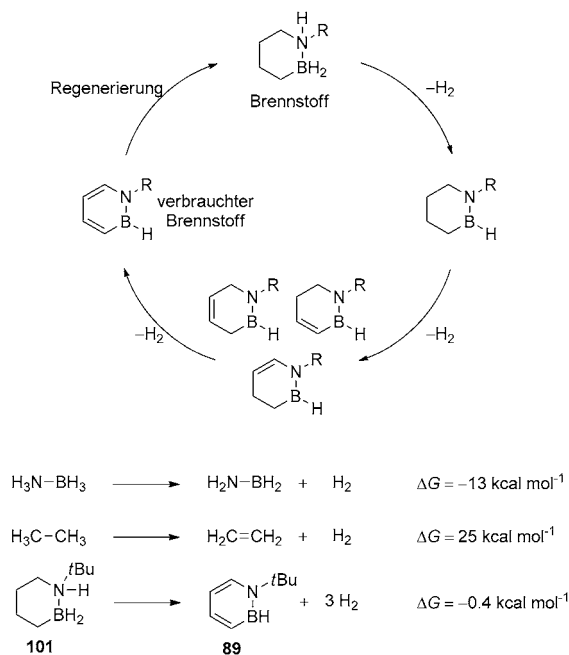
Im Jahr 2011 beschrieben Liu und Mitarbeiter die Synthese von **96**, der Stammverbindung der BN-kondensierten Indole.^[76] Die freie N-H-Gruppe, die auch in dieser Verbindung vorliegt, ist ein wichtiges Merkmal in der Biochemie des Indols und seiner Derivate. Die Synthese von **96** ähnelte dem oben beschriebenen Weg mit einer Reihe entscheidender Unterschiede (Schema 27). Erstens ermöglichte der Einsatz von TBS statt *t*Bu als Schutzgruppe am Stickstoffatom eine leichtere Entfernung in einem späteren Syntheseschritt. Zweitens war der Grubbs-Katalysator der ersten Generation leistungsfähiger in der RCM zur Bildung von **98** als der Schrock-Katalysator. Die Verwendung von Perfluordecalin als Solvens im Oxidationsschritt gestattete es schließlich, das aromatische Produkt **99** mit einer einfachen THF-Extraktion anstelle einer Destillation zu gewinnen. Die TBS-Gruppe



Schema 27. Synthese von **96**, der Stammverbindung der BN-kondensierten Indole.

konnte im letzten Schritt durch $n\text{Bu}_4\text{NF}$ entfernt werden, sodass **96** in mittlerer Ausbeute anfiel. Eine nicht fehlgeordnete Einkristallröntgenstruktur wurde für Cokristalle von **96** mit Ethyl-4-chlor-3,5-nitrobenzoat gewonnen und zeigte, dass **96** ein planares Molekül ist, dessen Bindungslängen mit einer aromatischen Delokalisierung übereinstimmen. Die optischen und elektronischen Eigenschaften von **96** wurden mit denen von Indol verglichen. Das Absorptionsmaximum des BN-Indols ist gegenüber der Bande des Indols rotverschoben ($\lambda = 293 \text{ nm}$ bzw. 268 nm in CH_3CN). Gleiches gilt für das Emissionsmaximum von **96** ($\lambda_{\text{em}} = 360 \text{ nm}$ bzw. 315 nm in CH_3CN), das eine größere Stokes-Verschiebung sowie eine niedrigere Quantenausbeute aufweist ($\Phi = 0.08$, vergleiche mit 0.32 für Indol). Die rotverschobenen Absorptions- und Emissionsmaxima sind mit einem kleineren HOMO-LUMO-Abstand für **96** vereinbar. Anhand von ^1H -NMR-„Bracketing“-Experimenten wurde der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des N-H-Protons auf etwa 30 geschätzt, was ungefähr neun Größenordnungen weniger acid als Indol ist ($\text{p}K_{\text{a}} = 20.95$).

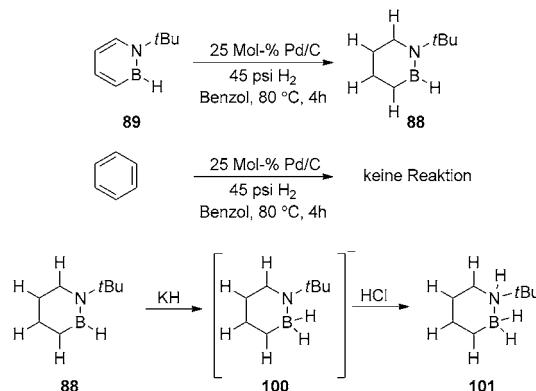
Aufgrund ihres hohen Wasserstoffgehalts und der günstigen Kinetik der H_2 -Freisetzung erhalten Bor-Stickstoffhaltige Verbindungen große Aufmerksamkeit als potenzielle Wasserstoffspeichermaterialien. Darüber hinaus deuten Rechnungen darauf hin, dass eine H_2 -Aufnahme und -Abgabe durch ein kombiniertes CC/BN-System im Wesentlichen neutral hinsichtlich der Freien Energie (d.h. $\Delta G \approx 0$) sein und eine effiziente H_2 -Absorption/Desorption unter minimaler Energiezufuhr ermöglichen könnte. Liu und Mitarbeiter haben ein System beschrieben, in dem 1,2-Azaborine möglicherweise drei Äquivalente H_2 pro Molekül speichern und freisetzen können (Schema 28). Der „verbrauchte Brennstoff“, das aromatische, ungesättigte 1,2-Azaborin, wurde durch die formale Addition von drei Äquivalenten H_2



Schema 28. Wasserstoffspeicherung durch CBN-Heterocyclen. Die angegebenen ΔG -Werte sind mit CCSD(T) für 298 K berechnet.

unter milden Bedingungen zum „Brennstoff“, dem H_2 -gesättigten Amin-Boran, regeneriert.^[77]

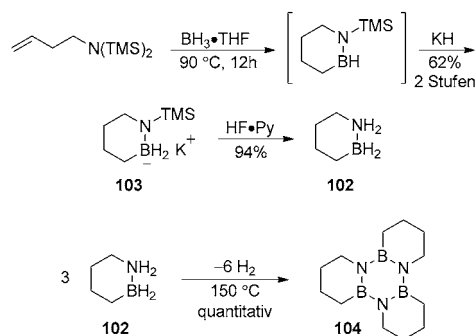
Die ersten beiden Äquivalente H_2 wurden bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/C und H_2 durch die formalen C=C-Bindungen von **89** addiert, was den Heterocyclen **88** ergab (Schema 29). Unter identischen Bedingungen war eine Re-



Schema 29. Regenerierung des verbrauchten Brennstoffs, 1,2-Azaborin **89**, durch katalytische Hydrierung von C=C-Bindungen und sequenzieller Addition von H^- und H^+ durch die B-N-Bindung.

duktion von Benzol nicht zu beobachten. Die Addition des dritten Äquivalents „ H_2 “ an die B-N-Bindung geschah in sequenzieller Weise. Die Reaktion von KH mit **88** brachte H^- am Boratom ein und führte zum anionischen Intermediat **100**, das dann durch Behandlung mit HCl in den Brennstoff **101** überführt wurde.

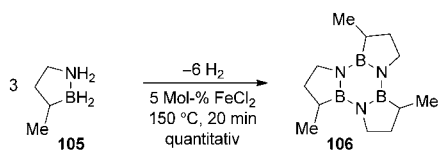
Bei ihren Untersuchungen zu Wasserstoffspeichersystemen auf der Grundlage von BN-Heterocyclen entwickelten Liu und Mitarbeiter einen alternativen Syntheseweg zu vollständig gesättigten sechsgliedrigen BN-Heterocyclen wie **101**. Unter anderem erhielten sie auf diesem Weg auch die Stammverbindung 1,2-Azaboracyclohexan (**102**; Schema 30).^[78] Die Behandlung eines Bis(trimethylsilyl)-geschützten Homoallylamins mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ und nachfolgende Addition von KH ergaben das Mono(trimethylsilyl)-geschützte BN-Cyclohexan-Kaliumsalz **103** in mittlerer Ausbeute. Die Entschützung und Protonierung mit HF-Pyridin erzeugte 1,2-Azaboracyclohexan **102**. Eine Röntgenstruktur-



Schema 30. Synthese des 1,2-Azaboracyclohexans **102** und Dehydrierung unter Bildung des Trimers **104**.

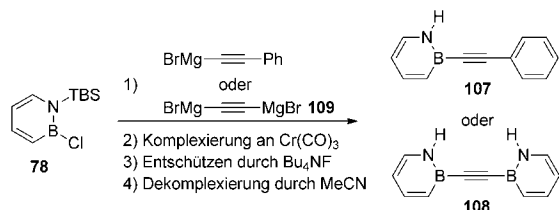
analyse bestätigte, dass **102** wie Cyclohexan eine Sesselkonformation einnimmt. Die Freie Aktivierungsenergie für die Ringinversion war für **102** erheblich niedriger als für die Kohlenstoffversion (8,8 bzw. 10,5 kcal mol⁻¹ unter identischen Bedingungen), was auf die größere B-N-Bindungslänge (1,614(1) Å) gegenüber der C-C-Bindungslänge im Cyclohexan (1,51–1,53(1) Å) und die flachere Potentialkurve der B-N-Streckung zurückgeführt wurde. Bei Erhitzen auf 150 °C trimerisierte **102** unter Freisetzung von sechs Äquivalenten Wasserstoff zu **104**. Diese Umwandlung verlief quantitativ, in ausgeprägtem Gegensatz zu den Dehydrierungen von Ammoniak-Boran (H₃N-BH₃), das in Abhängigkeit von den Dehydrierungsbedingungen diverse Mischungen von oligomeren Produkten ergibt. Die komplette Dehydrierung zu einem definierten, einheitlichen Produkt unter milden Bedingungen macht **102** zu einem vielversprechenden Wasserstoffspeichermaterial. Außerdem kann der mäßige Wasserstoffgehalt von 4,7 Gew.-% möglicherweise auf 9,4 Gew.-% erhöht werden, wenn die H₂-Freisetzung aus der BN-Gruppe mit einer zusätzlichen Dehydrierung der Kohlenstoffpositionen zu verbinden ist.

Als weitere Verfeinerung der in Schema 30 beschriebenen intramolekularen Hydroborierungs-Cyclisierungs-Methode berichteten Liu und Mitarbeiter kürzlich über die Synthese des BN-Methylcyclopentans **105** (Schema 31).^[79] Diese Substanz ist bei Raumtemperatur flüssig und kann unter Einwirkung billiger Metallhalogenidkatalysatoren wie FeCl₂ bei 80 °C Wasserstoff abzugeben – zwei Eigenschaften, die für Wasserstoffspeichermaterialien wünschenswert sind.



Schema 31. Das BN-Methylcyclopentan **105** als Wasserstoffspeichermaterial. Sowohl **105** als auch der verbrauchte Brennstoff **106** sind bei 20 °C flüssig.

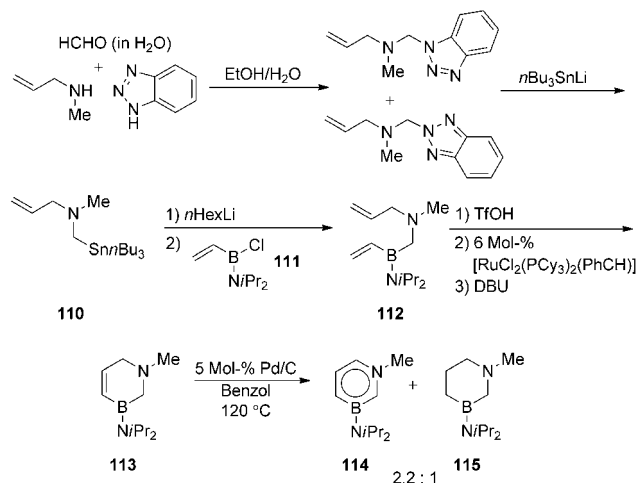
Im Zuge ihrer Arbeiten zur Entwicklung von π -konjugierten Azaborinen als optische Materialien veröffentlichten Liu und Mitarbeiter die Synthese und Charakterisierung des BN-Analogons von Diphenylacetylen (Tolan; Schema 32).^[80] Die Synthese des BN-Tolans **107** und des Bis(BN)-Tolans **108** gelang durch Umsetzung der bekannten TBS-geschützten Vorstufe **78** mit Phenylethynylmagnesiumbromid bzw. mit dem Grignard-Reagens **109**. Die Entschützung der resultie-



Schema 32. Synthese der BN-Tolan-Analoga **107** und **108**.

renden Verbindungen erfolgte über die Bindung an einen Chromkomplex analog zur Synthese der Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborin (Schema 23). Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab, dass beide Verbindungen, **107** und **108**, in Bezug auf die B-C \equiv C-X-Achse linear sind und die aromatischen Ringe eine coplanare Orientierung haben, was auf eine bedeutende π -Überlappung über den ganzen Bicyclus hindeutet. Bemerkenswert an der Kristallstruktur war weiterhin die Beobachtung von Dimeren, die sich über seltene N-H- π (C \equiv C)-Wasserstoffbrücken bilden. Die UV/Vis-Absorptionsmaxima für **107** und **108** sind bei 299 nm zentriert und im Vergleich zu Tolan verbreitert. Die Emissionsmaxima in THF für **107** und **108** liegen bei 350 nm (Φ = 0,012) bzw. 388 nm (Φ = 0,020) und sind somit relativ zu Maximum von Tolan (317 nm, Φ = 0,007) signifikant rotverschoben; die Emissionen zeigen eine minimale Solvatochromie.

Eine der aufregendsten neuen Entwicklungen, welche die Arbeitsgruppe von Liu hervorbrachte, ist die Synthese des ersten 1,3-Azaborins.^[81] Dieser Erfolg gelang durch die Anwendung leistungsfähiger Verfahren der Zinnchemie und der Ringschlussmetathese (Schema 33). Das Zinnreagens **110**



Schema 33. Synthese des ersten 1,3-Azaborins **114**.

wurde in zwei Schritten aus Allylmethylamin, Formaldehyd und Benzotriazol hergestellt. Eine direkte Transmetallierung zwischen **110** und dem Vinylborchlorid **111** war erfolglos, dagegen lieferte ein Lithium-Zinn-Austausch, gefolgt von einer Addition des Elektrophils **111** die RCM-Vorstufe **112** in mittlerer Ausbeute. Aufgrund eines vermutlich durch das relativ nucleophile Amin verursachten Katalysatorabbaus scheiterten sowohl der Grubbs-Katalysator der ersten Generation als auch der Schrock-Katalysator an der Cyclisierung von **112**. Indem zuerst das Ammoniumsalz von **112** mit Trifluormethansulfonsäure erzeugt, der Ring mithilfe des Grubbs-Katalysators der ersten Generation geschlossen und das cyclisierte Ammoniumsalz zuletzt mit DBU zu **113** deprotoniert wurde, konnte dieses Problem aber gelöst werden.

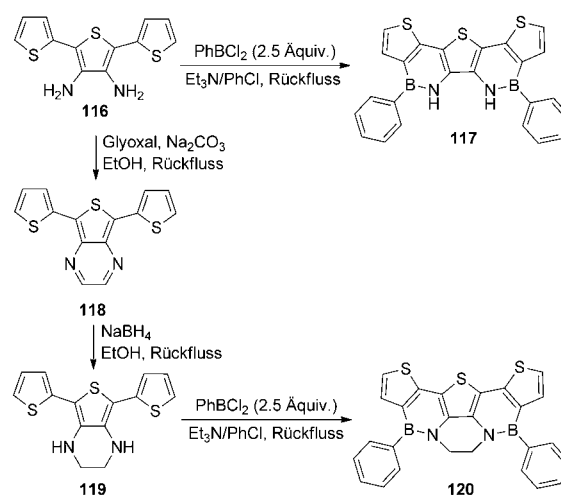
Anschließend erwies sich die Dehydrierung von **113** zur Erzeugung des aromatischen Endprodukts als Herausforderung, da sogar unter optimierten Bedingungen die vollständig

reduzierte Spezies **115** in beträchtlichem Ausmaß gebildet wurde (**114/115** 2.2:1). Das gewünschte Produkt wurde durch Destillation isoliert und vollständig charakterisiert. Wie eine Einkristallstrukturanalyse zeigte, ist der 1,3-Azaborin-Ring völlig planar, und die Bindungslängen im Ring sind mit einer Elektronendelokalisierung vereinbar. Als zusätzliche Prüfung des aromatischen Charakters des 1,3-Azaborin-Rings wurde **114** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ umgesetzt. Eine eingehende Betrachtung der Kristallstruktur des resultierenden Halbsandwichkomplexes zeigte, dass dieser am besten als ein $\eta^5\text{-}\pi$ -Komplex zu charakterisieren ist, in dem das Boratom 0.21 Å über der quadratisch gemittelten Fläche der anderen fünf Atome liegt. Die Verbindung **114** war inert gegen eine Reihe von Nucleophilen, reagierte aber mit Essigsäure zu einem B-OAc-Addukt. In Gegenwart von Dimethyl(methylen)ammoniumchlorid ging **114** ferner eine regioselektive elektrophile aromatische Substitution ein.

5. Die Arbeitsgruppe von Perepichka – McGill University

Perepichka und Mitarbeiter erforschten im Jahr 2010 den Einbau von 1,2-Azaborinen in Oligothiophenen.^[82] Veröffentlichungen über strukturell verwandte Thienoazaborine und Dithienoazaborine lagen bereits vor, jedoch wurden ihre optoelektronischen Eigenschaften nicht tiefergehend erforscht. Die Einführung von Bor in ein konjugiertes System führt nachweislich zu einer effizienteren Lumineszenz und verbessert die Lichtemission eines Stoffs.^[83] Die Lewis-sauren Borzentren wurden typischerweise durch sterische Abschirmung mit sperrigen Arylsubstituenten stabilisiert, im Festkörper können diese Gruppen jedoch die für den intramolekularen Ladungstransfer entscheidende π -Stapelung unterdrücken. In den 1,2-Azaborinen ist das Borzentrum aufgrund von Orbitalwechselwirkungen mit einem freien Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffatoms stabilisiert, und die resultierenden planaren Moleküle sollten die π -Stapelung nicht beeinträchtigen.

Die Behandlung des bekannten Diaminothiophens **116** mit einem Überschuss PhBCl_2 (eine Strategie, die an Dewars frühe Arbeiten erinnert) lieferte das Bis(azaborin) **117** (Schema 34). Es war zu erwarten, dass sich die hohe Acidität der N-H-Protonen für die beabsichtigten Anwendungen oder eine weitere Funktionalisierung als problematisch erweisen könnte, sodass die ethylenverknüpfte Spezies **120** durch Borylierung der Ethylen-diaminothiophen-Verbindung **119** synthetisiert wurde. Die Ethylenbrücke verzerrt nicht die Planarität des Ringsystems. Röntgenkristallographische Analysen von **117** und **120** offenbaren B-N-Bindungslängen von 1.405–1.460 Å, die veröffentlichten Werten für andere Azaborine gleichen und in Einklang mit einer Elektronendelokalisierung im Azaborinring sind. Bezüglich der Thiophenringe waren die Strukturen nahezu planar, dagegen liegen die Phenylringe außerhalb der Fläche, was ihre Konjugation mit der polycyclischen Gruppe einschränkt. Beide Verbindungen bildeten schräge π -Stapel mit alternierender Kopf-Schwanz-Orientierung und Abständen von 3.47–3.83 Å zwischen den parallelen Thiophenringsystemen.



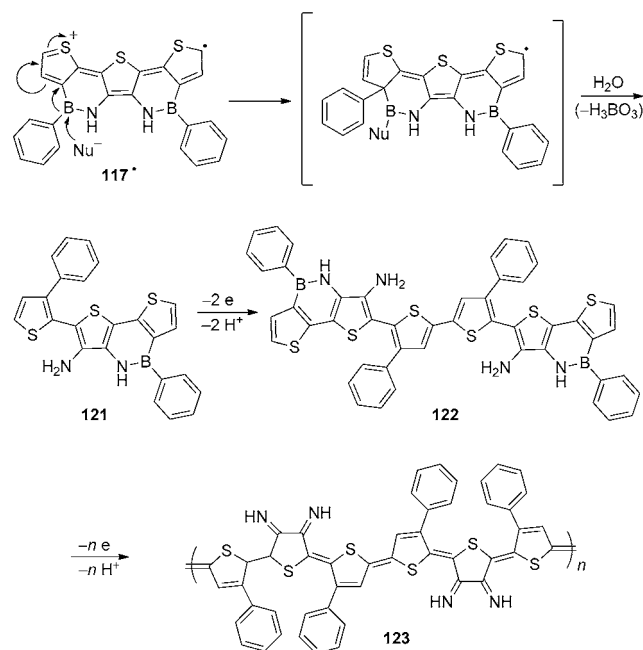
Schema 34. Synthese der 1,2-Azaborin-verknüpften Oligothiophenmaterialien **117** und **120**.

Wie die Analyse der UV/Vis-Absorptionsspektren von **117** und **120** ergab, hat die Ethylenbrücke keinen merklichen Einfluss auf die elektronische Struktur; beide Verbindungen weisen fast identische Absorptionsspektren auf ($\lambda_{\text{abs}} = 395$ nm und 397 nm für **117** bzw. **120**). λ_{max} ist für **117** und **120** im Vergleich zu nichtkondensiertem Terthiophen (354 nm) und S-verbrücktem Pentathienoacen (357 nm) rotverschoben. Die Verbindungen **117** und **120** zeigen eine tiefblaue Photolumineszenz bei $\lambda_{\text{max}} = 407\text{--}410$ nm mit $\Phi_{\text{PL}} = 25\text{--}34\%$. Die Redox-eigenschaften der beiden Verbindungen wurden durch Cyclovoltammetrie untersucht. Beide Verbindungen gehen eine irreversible elektrochemische Oxidation ein, deren anodisches Peakpotential E_{pa} von 0.48 V gegen $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ um ca. 0.2 V höher als das des Diaminoterthiophens ist und mit dem elektronenziehenden Einfluss des Bors vereinbar ist.

Die stabilisierende Wirkung der intramolekularen Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Bor wurde durch Einbringen von schwachen bis mittelstarken Lewis-Basen in Lösungen von **117** und **120** überprüft. Keine Komplexbildung war mit H_2O , THF, Aminen, Cl^- , Br^- , I^- , OH^- oder OCH_3^- nachweisbar. Jedoch führte die Zugabe von Bu_4NF zu Lösungen von **120** zur Bildung eines Monofluoridaddukts auch in Gegenwart eines sehr großen Überschusses an F^- . Die Bindungskonstante ($\log K_a = 3.3 \pm 0.1$ in CH_2Cl_2) ist kleiner als die von Triarylboranen ohne elektronische Stabilisierung des leeren p-Orbitals (z. B. $\log K_a = 6.3$ für Dithienylmesitylboran in CH_2Cl_2). Die Emissionsbande des Fluoridaddukts ist zu 540 nm rotverschoben, und der entsprechende Farbwechsel von Blau zu Grün ist mit bloßem Auge erkennbar. Während der Einsatz konjugierter Bor-derivate in der Fluorid-Sensorik bekannt ist, sind für die meisten Systeme eine Blauverschiebung der Absorption und Fluoreszenzlöschung charakteristisch. Wie die Autoren vorschlagen, könnten auf **120** basierende Systeme als ein „Aus-An“-Sensor für F^- dienen.

In einer nachfolgenden Veröffentlichung setzten Perepichka und Mitarbeiter die Verbindungen **117** und **120** höheren Oxidationspotentialen aus und entdeckten eine inter-

essante Elektropolymerisation, die letztlich zur Ausscheidung des Bors und Bildung eines Polymers mit kleiner Bandlücke führte.^[84] Durch die Isolierung der teilweise deborylierten Donor-Akzeptor-Oligomerzwischenstufen **121** und **122** sowie durch umfangreiche spektroskopische Charakterisierung waren die Autoren in der Lage, die Zusammensetzung des unlöslichen Polymers **123** aufzuklären. Den vorgeschlagenen Mechanismus des elektrochemischen Prozesses veranschaulicht Schema 35.



Schema 35. Vorgeschlagene Bildung des deborylierten Polymers **123** aus **117** über die Intermediate **121** und **122**.

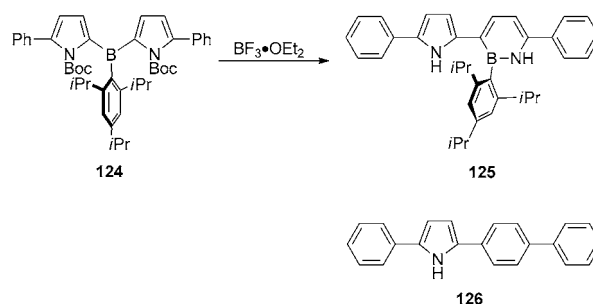
Lösungen von **117** wurden bei einem Potential elektrolysiert, das um 100 mV über dem der ersten Oxidationswelle lag. Während des ersten Oxidationsvorgangs finden die Boreliminierung und die Bildung einer neuen C-C-Bindung zwischen dem Thiophen- und dem Phenylring statt. Der erste Oxidationsvorgang der so erhaltenen Verbindung **121** führt nicht zur Boreliminierung, sondern stattdessen zu einer radikalischen Kupplung unter Bildung des Dimers **122** (wie in der üblichen Thiophenpolymerisation). Wurde **122** einem hohen Potential ausgesetzt (1.07 V gegen $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$), so erhielt man Polymerschichten analog zu denen, die direkt ausgehend von **117** entstanden.

Die optischen Eigenschaften von **121** und **122** wurden durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. **121** weist eine blauverschobene Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.1$) im Vergleich zum Ausgangsmaterial **117** auf ($\lambda_{\text{max}} = 391 \text{ nm}$), welche einer Verdrehung des deborylierten Thiophenrings zugeschrieben wurde. Aufgrund der ausgedehnten π -Konjugation hat **122** eine gegenüber **117** und **121** rotverschobene Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.0$). Die Fluoreszenzspektren von **121** und **122** weisen große Stokes-Verschiebungen von 0.9 bzw. 0.6 eV (6950 und 5013 cm^{-1}) auf, die auf größere Umlagerungen im angeregten Zustand hin-

deuten. Die Emissionsfarbe verschiebt sich von Tiefblau für **117** über Himmelblau für **121** zu einem hellen Grüngelb des Dimers **122**.

6. Die Arbeitsgruppe von Yamaguchi – Universität Nagoya

Yamaguchi und Mitarbeiter berichteten vor kurzem über die Synthese des 1,2-Azaborins in einem ausgedehnten π -konjugierten System, welches sie überraschend im Verlauf ihrer Untersuchungen zu Triarylboran-basierten funktionellen Materialien erhielten.^[85] Versuche, die Boc-Schutzgruppe von der Triarylboranspezies **124** durch die Behandlung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in siedendem THF zu entfernen, führten zu einem komplexen Produktgemisch (Schema 36). Eine sorgfältige



Schema 36. Synthese des π -konjugierten 1,2-Azaborins **125**. Die Verbindung **126** wurde zu Vergleichszwecken hergestellt.

Trennung durch präparative Gelpermeationschromatographie ermöglichte die Isolierung von **125**, dem Produkt einer migratorischen Ringerweiterung, in 13 % Ausbeute. Daneben wurden in insgesamt 60 % Ausbeute weitere Produkte erhalten, die aus der Spaltung der Pyrrol-Bor-Bindung hervorgehen. Da sich hier die Gelegenheit bot, die mögliche Verwendbarkeit des 1,2-Azaborins als Baustein in π -konjugierten Materialien zu erforschen, wurden strukturelle, photophysikalische und elektrochemische Untersuchungen an **125** ausgeführt und die Ergebnisse mit dem Kohlenstoffanalogon **126** verglichen.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **125** zeigte, dass in der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit halbwegs coplanaren π -konjugierten Gerüsten vorliegen. Die Diederwinkel zwischen der Pyrrol- und der Azaboringruppe sowie zwischen der Azaborin- und der Phenylgruppe betragen 7–14° bzw. 30–34°. Die sperrige 2,4,6-Trisopropylphenyl(Tip)-Gruppe erschwert nicht die π -Konjugation über das System, verhindert aber intermolekulare π - π -Wechselwirkungen. Eine Analyse der Bindungslängen im Azaborinteil von **125** ließ erkennen, dass die B-N-Einheit aufgrund der π -Konjugation im Azaborinring einen geringeren Doppelbindungscharakter hat als eine isolierte B-N-Bindung, aber die Ausdehnung der π -Konjugation an den 3- und 6-Positionen den aromatischen Charakter des Azaborinrings im Vergleich zu 1,2-Azaborinen ohne erweitertes π -System herabsetzen könnte.

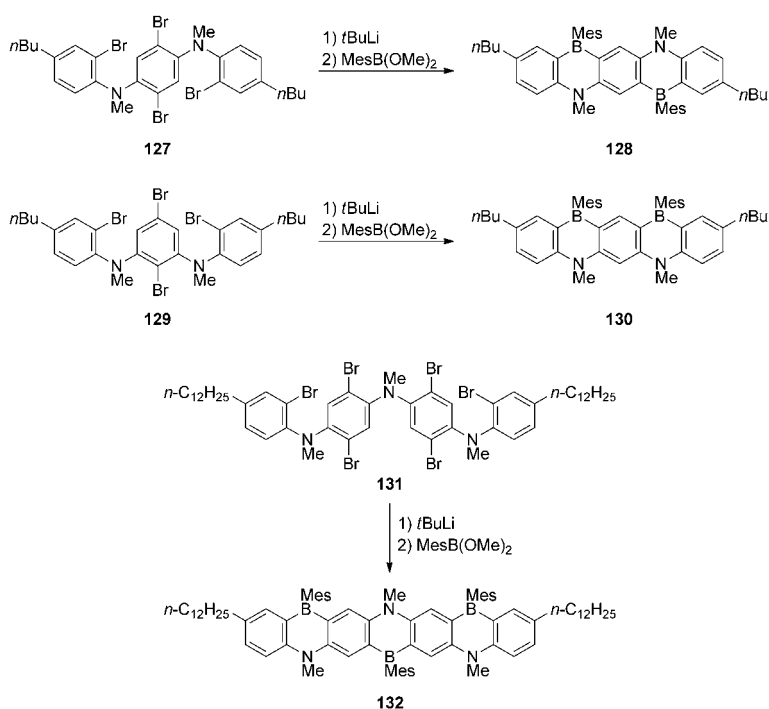
In CH_2Cl_2 sind UV/Vis-Absorption und Fluoreszenzmaxima für **125** in Bezug auf das Kohlenstoffanalogon **126** um 57 bzw. 70 nm rotverschoben. Beide Verbindungen zeigen sowohl in den Absorptions- als auch in den Emissionsspektren eine nur geringe Solvatochromie. **125** ergibt wesentlich höhere Quantenausbeuten als **126**, die sogar in polaren Lösungsmitteln wie MeOH nahe eins liegen.

Die mit **125** und **126** durchgeführten cyclovoltammetrischen Experimente deuten für **125** in Übereinstimmung mit dem rotverschobenen Absorptionsmaximum auf ein höheres HOMO-Niveau und eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke hin. Die Autoren folgerten, dass die Unterschiede in den Redoxpotentialen und photophysikalischen Eigenschaften zwischen **125** und **126** auf den nichtaromatischen Charakter des Azaborinrings zurückzuführen sind. In diesem Zusammenhang ist der Azaborinring als cyclisches Butadienanalogon zu betrachten; tatsächlich ergaben DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau, dass die Grenzorbitalenergien von **125** mehr einem Cyclohexa-1,3-dien-Modell ähneln als dem benzolhaltigen **126**. Die zum 1,2-Azaborin-Ring in **125** ausgeführten NICS(0)-Rechnungen ergaben, als Indiz für eine verminderte Aromatizität, geringfügig kleinere negative Werte ($\delta = -4.73$ ppm) als für die Stammverbindung 1,2-Azaborin ($\delta = -5.10$ ppm).

7. Die Arbeitsgruppe von Kawashima – Universität Tokyo

Kawashima und Mitarbeiter erforschten die Einbindung der 1,4-Azaborin-Einheit in Anthracen- und leiterartige Pentacen- und Heptacenanaloga, mit dem Ziel, diese Verbindungen für OLED-Bauelemente zu nutzen.^[86] Die Synthese des BN-Pentacens **128** wurde durch die Umsetzung des *para*-Diaminoarens **127** mit MesB(OMe)_2 erreicht (Schema 37). Vergleichbare Transformationen ausgehend von dem *meta*-Diaminoaren **129** und dem Triaminoaren **131** erzeugten **130** bzw. **132**. Alle drei Verbindungen waren luft- und feuchtigkeitsstabil, was zum Teil auf die sperrigen Mesitylsubstituenten am Boratom zurückgeführt wurde.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **128** zeigte, als Hinweis auf ein ausgedehntes π -konjugiertes System, ein praktisch coplanares BN-Pentacengerüst. Aufgrund der sperrigen Mesitylgruppen waren im Kristall keine Anzeichen für eine intermolekulare π -Stapelung zu beobachten, da diese eine dichte Packung stören. Absorptions- und Emissionsparameter von **128**, **130** und **132** sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die beobachteten Absorptions- und Emissionsmaxima sind, entsprechend der ausgedehnten Konjugation, für **128** und **132** gegenüber BN-Anthracen rotverschoben. Andererseits weist das BN-Pentacen **130**, in welchem die 1,4-Azaborinringe parallel zueinander orientiert sind, optoelektronische Eigenschaften auf, die denen des BN-Anthracens sehr ähnlich sind.



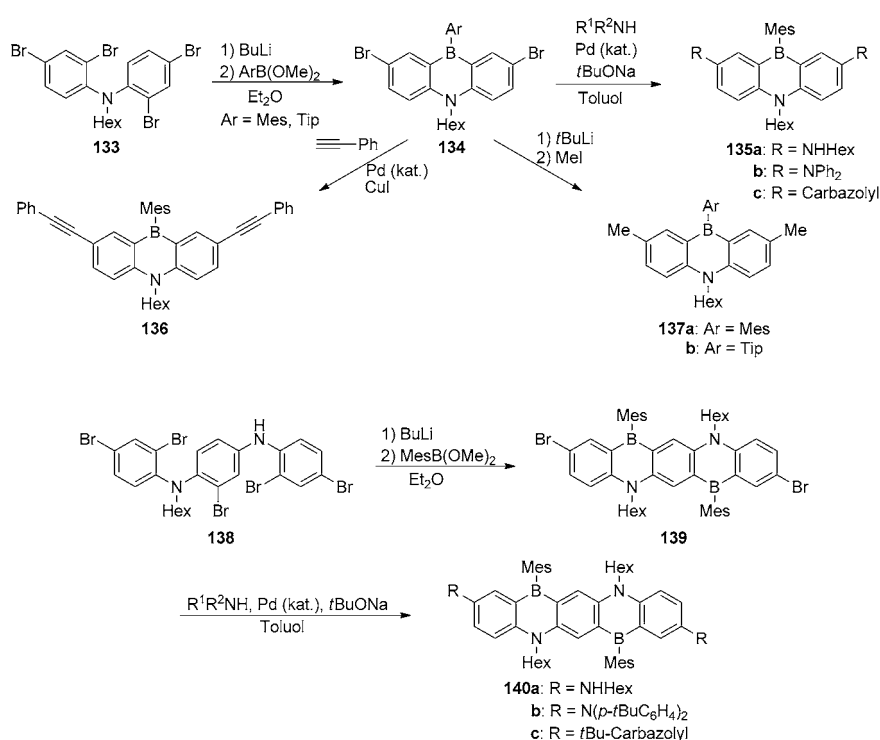
Schema 37. Synthese der BN-Pentacen-Isomere **128** und **130** sowie des BN-Heptacens **132**.

Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften von BN-Acenen.

	λ_{max} [nm]/log ϵ	λ_{em} [nm]	Φ
128	523/4.23	534	0.69
130	415/3.94	428	0.21
132	608/4.28	625	0.55

Nach ihrer ersten Veröffentlichung zu BN-Pentacen- und BN-Heptacenanaloga entwickelten Kawashima und Mitarbeiter einen allgemeineren Weg sowohl zu substituierten 1,4-Azaborin enthaltenden Anthracenen als auch zu den früher beschriebenen antiparallelen Pentacenderivaten (Schema 38).^[87] Eine *ortho*-selektive Dilithiierung von **133** und nachfolgende Umsetzung mit Arylboronsäureestern brachte die dibromsubstituierten Produkte **134** hervor, welche nach Buchwald-Hartwig-Aminierung, Sonogashira-Kreuzkupplung oder Lithium-Halogen-Austausch und elektrophiler Addition (MeI) die Produkte **135–137** ergaben. Dasselbe Verfahren konnte auf die Synthese der leiterartigen Azaborine durch Tetralithiierung von **138** ausgedehnt werden. Das bromierte Produkt dieser Reaktion, Verbindung **139**, war aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht isolierbar, jedoch konnten solubilisierende Gruppen an das Rohprodukt addiert und die substituierten BN-Pentacene **140a–c** in mittlerer Ausbeute isoliert werden.

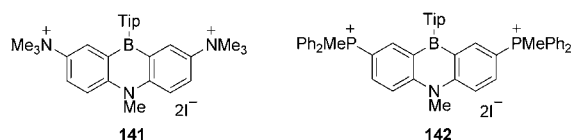
Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen, die elektronenliefernde Aminogruppen tragen (HexNH in **135a** und Ph₂N in **135b**), zeigten infolge einer Anhebung des HOMO-Niveaus rotverschobene Absorptionen relativ zur methylsubstituierten Verbindung **137a**. Das carbazoly substituierte BN-Anthracen **135c** hatte eine Absorptionswellenlänge nahe



Schema 38. Allgemeiner Weg zu den BN-Anthracenen **135–137** und den BN-Pentacenen **140a–c**.

der von **137a** und eine Fluoreszenzquantenausbeute von Eins, die auf die Starrheit des Moleküls zurückgeführt wurde. Die leiterartigen Azaborine **140a–c** wiesen mit rotverschobenen Absorptionsmaxima entsprechend der zunehmenden Elektronendonatorwirkung der angefügten Aminogruppen ähnliche Absorptionseigenschaften auf. Zudem zeigten die carbazoly-substituierten Derivate **140c** die höchsten Fluoreszenzquantenausbeuten.

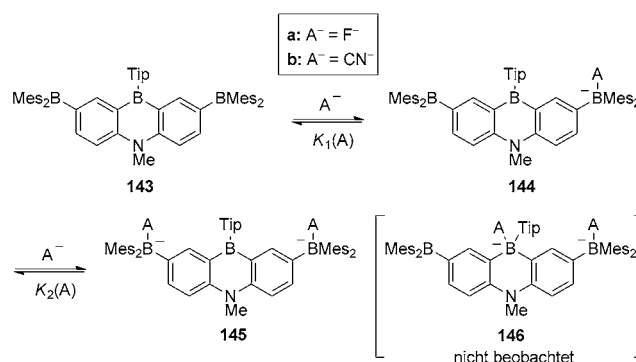
In einer darauffolgenden Veröffentlichung machten sich Kawashima und Mitarbeiter dieselbe allgemeine Reaktionssequenz zunutze, um die dikationischen ammonium- und phosphoniumfunktionalisierten BN-Acene **141** und **142** zu entwickeln, die imstande sind, als Fluoreszenzsensoren für biologisch relevante Anionen wie Fluorid oder Cyanid zu fungieren (Schema 39).^[88] Diese Verbindungen behalten die optischen Eigenschaften der Azaborineinheit bei und aggregieren in wässrigem Medium nicht. Die Komplexbildungsfähigkeit der ammoniumfunktionalisierten Spezies **141** war bei allen überprüften Anionen zu schwach, um sie durch UV/Vis- oder Fluoreszenzspektroskopie zu beobachten. Dagegen zeichnete sich die Phosphoniumspezies **142** durch eine sehr hohe Affinität zum Cyanidion aus und war unter den Untersuchungsbedingungen nahezu inaktiv gegenüber anderen in der Umwelt verbreiteten Anionen. Zur Bestimmung der



Schema 39. Die dikationischen BN-Anthracene **141** und **142**.

Komplexbildungskonstante dienten Titrationsexperimente zwischen **142** und dem Cyanidion ($1.2(4) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ in DMSO/H₂O (4:6 v/v) und $5.2(5) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ in 100 % H₂O). In Fluoreszenzexperimenten mit verschiedenen Anionen löschte nur CN[−] die Emission von **142** in solchem Ausmaß, dass es mit bloßem Auge zu beobachten war.

Etwa gleichzeitig machten sich Kawashima und Mitarbeiter bei der Synthese des Bis(dimesitylboryl)azaborins **143** als möglicher Fluorid-Sensor erneut die von ihnen entwickelte allgemeine Methode zunutze (Schema 40, Reihe a).^[89] Die Einführung eines starken π -Akzeptors (Mes₂B) in das 1,4-Azaborin-Gerüst hatte zwei Gründe: Zum einen senkt die Mes₂B-Gruppe das LUMO-Niveau und erhöht damit die Lewis-Acidität der Azaborineinheit. Außerdem kann die Koordination weiterer Lewis-Basen an die peripheren Boratome (zusätzlich zum Azaborin-Borzentrum) die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Mo-



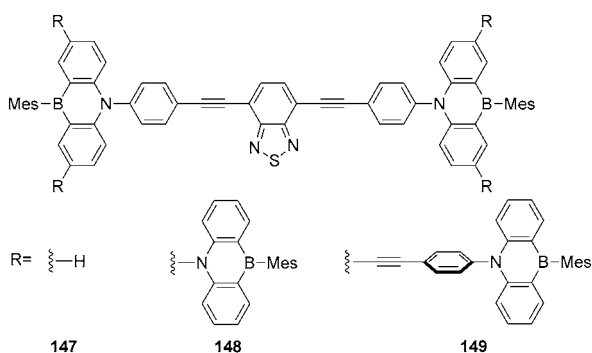
Schema 40. Mehrstufige Sensorik von F[−] und CN[−] mit dem Bis(dimesitylboryl)azaborin **143**.

leküls und somit die Absorptions- und Emissionsfarbe in Abhängigkeit von der Menge des Gastmoleküls verändern. Die Einführung von Dimesitylborylgruppen hatte eine hypochrome Verschiebung im Absorptionsmaximum (377 nm, verglichen mit 405 nm für das N-Me-Derivat von **137a**) und eine etwa 10-fache Zunahme des Extinktionskoeffizienten zur Folge. Um das Detektionsvermögen für Lewis-Basen zu untersuchen, wurde **143** mit einem Überschuss *n*Bu₄NF behandelt, und die Reaktion wurde durch FAB-Massenspektrometrie und ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt. Zu beobachten waren Signale, die mit der Bildung von **144a** und **145a** anstelle von **146a** übereinstimmen (d.h. eine Verschiebung des den Mes₂B-Gruppen zugehörigen Peaks, aber nicht des Azaborin-Peaks). Diese Schlussfolgerung stützen Molekülorbitalberechnungen, die eine Verteilung des LUMO über die

beiden Mes₂B-Gruppen zeigen, sodass eine Lewis-Basen-Koordination an diesen Zentren kinetisch begünstigt ist. Die UV/Vis-Titration von **143** mit *n*Bu₄NF zeigte eine schrittweise Bildung von **144a** und **145a**, deren *K*₁- und *K*₂-Werte als $> 10^8 \text{ M}^{-1}$ bzw. $7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ bestimmt wurden. Ebenfalls zu beobachten war die Komplexbildung durch Fluoreszenzspektrometrie, die es ermöglichte, das Fluoridion in submikromolaren Konzentrationen nachzuweisen. Weil *K*₂ wesentlich kleiner war als *K*₁, war die blauverschobene, der Spezies **145a** zugeordnete Emissionsbande jedoch nur nach Zugabe eines großen Überschusses an Fluoridionen sichtbar.

In einem weiteren, 2009 veröffentlichten Artikel setzten Kawashima und Mitarbeiter das Bis(dimesitylboryl)azaborin **143** zur mehrstufigen Detektion des Cyanidions ein (Schema 40, Reihe **b**).^[90] Im Fall des CN[−] überschreiten die Werte sowohl von *K*₁ als auch von *K*₂ die Grenze einer präzisen Abschätzung ($> 10^8 \text{ M}^{-1}$ in THF). Daher scheint das Cyanidion – trotz der Affinität des Bors für Fluorid – einen sehr viel stärkeren Komplex mit **143** zu bilden, als es das Fluoridion tut. Die Änderung der Fluoreszenzfarbe von Violett ($\lambda = 420 \text{ nm}$, für die Monocyanoboratspezies **144b**) nach Blau ($\lambda = 433 \text{ nm}$, für das Dicyanoborat **145b**) war nach Zugabe von nur 2.6 Äquiv. CN[−] mit bloßem Auge sichtbar.

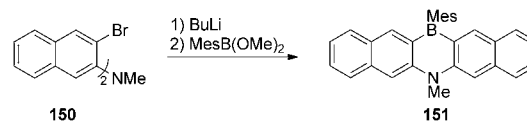
Die Arbeitsgruppe von Kawashima berichtete ferner über den Aufbau von π -konjugierten Dendrimerstrukturen, die auf einer 1,4-BN-Anthracen-Verzweigungseinheit beruhen und durch zusätzlich angefügte BN-Acengruppen gekennzeichnet sind (Schema 41).^[91] Es wird erwartet, dass konjugierte Dendrimere, die sowohl Elektronendonoren als auch -akzeptoren tragen, n-leitende oder ambipolare Charge-Transfer-Eigenschaften aufweisen, die jeweils für organische Feldeffekttransistoren von Bedeutung sind. Sowohl verzweigende als auch terminale BN-Aceneinheiten wurden in ähnlicher Weise wie die beschriebenen Verbindungen synthetisiert, während die Synthese der Dendronarme durch Pd-katalysierte Kupplungen zwischen verzweigenden und terminalen Einheiten erfolgte. Die optischen Eigenschaften der Dendronen ähneln denen der Azaborin-Stammverbindungen, was darauf hindeutet, dass die Azaborineinheiten senkrecht zueinander ausgerichtet sind. Die Dendrimere **147–149** wurden aus TMS-geschützten Dendronen unter Sonogashira-Standardbedingungen aufgebaut. Die Emission vonseiten der Dendrimere stammt aus einem intramolekularen Charge-Transfer (ICT) zwischen den Dendronen und dem Kern.



Schema 41. π -konjugierte Dendrimere, basierend auf BN-Anthracen.

DFT-Rechnungen zufolge ist der Elektronentransfer von den Dendronen zum Kern ein thermodynamisch begünstigter Vorgang, aber die experimentellen Ergebnisse deuten an, dass das Schicksal der angeregten ICT-Zustände stark von der Erzeugung des Dendrons abhängt.

2010 beschrieben Kawashima und Mitarbeiter eine Synthese eines Dinaphthoazaborins, die auf einer Modifizierung ihrer allgemeinen Synthesemethodik beruht (Schema 42).^[92]

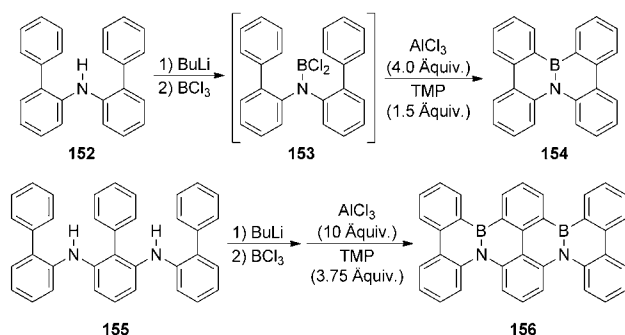


Schema 42. Synthese des Dinaphthoazaborins **151**.

Die Dilithiierung der Dibromaminospezies **150** und anschließende Zugabe von MesB(OMe)₂ bei -78°C lieferte das Dinaphthoazaborin **151**. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **151** zeigte ein schmetterlingsförmiges Dinaphthoazaboringerüst; der Winkel zwischen den beiden Naphthalinringen beträgt 15° , verglichen mit dem (mittleren) Biegewinkel von 9° zwischen den beiden Benzolringen des N-Me-Derivats von **137a**. Im Unterschied zu **137a** existieren deutliche intermolekulare π - π - und CH- π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von **151** im festen Zustand, die dessen Festkörperfluoreszenzeigenschaften bestimmen. In Hexan ist das UV/Vis-Absorptionsmaximum für **151** ($\lambda = 519 \text{ nm}$) um 114 nm gegenüber dem von **137a** rotverschoben, was die Verlängerung des π -Systems und eine verringerte HOMO-LUMO-Lücke anzeigt. Das Emissionsmaximum von **151** ist um 103 nm rotverschoben, jedoch ist die Quantenausbeute geringer als die von **137a**. Anders als **137a** zeigt **151** zudem keine nachweisbare Festkörperfluoreszenz. Eine elektrochemische Analyse ergab, dass **151** ein stabiles Radikalanion bei einem relativ niedrigen Potential bildet (-2.1 V gegen $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$), was zu möglichen Anwendungen als Elektronenakzeptor und Anionensensor führen könnte.

8. Die Arbeitsgruppe von Nakamura – Universität Kyoto

Hatakeyama, Nakamura und Mitarbeiter berichteten kürzlich über einen effizienten Weg zu BN-kondensierten Analoga von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs), der auf einem intramolekularen elektrophilen Tandem-Arenborylierungsverfahren beruht (Schema 43).^[93] Der einfache Zugang zu diesem Strukturelement ermöglichte ihnen die Charakterisierung dieser Stoffe mit Blick auf mögliche Anwendungen als funktionelle Materialien in der organischen Elektronik. Die Arenborylierungsvorstufe Dichlorboranamin **153** wurde in situ aus dem Bis(biphenyl-2-yl)amin **152** erzeugt. Nach Versuchen mit zahlreichen Lewis-Säuren und Brønsted-Basen lieferte die Behandlung von **153** mit vier Äquivalenten AlCl_3 und 1.5 Äquivalenten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) den BN-PAH **154** mit 67% Ausbeute. Auch wurde festgestellt, dass



Schema 43. Synthese der BN-kondensierten polycyclischen Arene **154** und **156**.

das stöchiometrische Verhältnis von AlCl_3 und TMP entscheidend ist, um hohe Ausbeuten zu erzielen. Die gleichen optimierten Bedingungen waren geeignet, um das Bis-BN-kondensierte PAH **156** ausgehend von dem Amin **155** zu erzeugen.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **154** ließ erkennen, dass die B-N-Bindungs-länge (1.426(3) Å) kleiner als bei typischen BN-Arenen ist (1.45–1.47 Å) und mehr einer B-N-Doppelbindung entspricht, während die B-C- und N-C-Bindungs-längen einen Einfachbindungscharakter nahelegen. Die offensichtlich geringe Aromatizität des Azaborinrings ist in Übereinstimmung mit dem berechneten NICS(1)-Wert von –2.9. Im festen Zustand nimmt **154** eine verzerrte Konfiguration an der Heteroatombrücke und eine alternierend enantiomere (d.h. links- oder rechtsdrehende) helikal gepackte Struktur ein. Das Kohlenstoffanalogon von **154**, Dibenzo[*g,p*]chrysen, wies einer röntgenkristallographischen Analyse zufolge bemerkenswert ähnliche Festkörperparameter (z.B. verzerrte Struktur mit merklichem Doppelbindungscharakter der verbrückenden C-C-Bindung) sowie ähnliche physikalische Eigenschaften auf, einschließlich des Schmelzpunkts (229°C, verglichen mit 227°C für **154**). Dagegen war **154**, vermutlich aufgrund seines Dipolmoments, in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr viel besser löslich als Dibenzo[*g,p*]chrysen. Wie sich herausstellte, war **156** trotz seines ausgedehnten aromatischen Systems überraschenderweise mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol.

Zeitaufgelöste Messungen der Mikrowellenleitfähigkeit ergaben für **154** eine intrinsische Lochbeweglichkeit ($0.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), die zehnfach höher als die von Dibenzo[*g,p*]chrysen ist und der von Rubren gleichkommt ($0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), einem der bekanntesten organischen Halbleiter. Die außergewöhnliche Lochbeweglichkeit von **154** wurde auf eine durch die BN-Substitution hervorgerufene partielle Lokalisierung der Grenzorbitale zurückgeführt, welche die elektronische Kopplung zwischen benachbarten Atomen im Festkörper verstärkt. Aufgrund ihrer günstigen elektronischen Eigenschaften, der einfachen Synthese sowie der überraschenden Löslichkeit sind **154** und **156** für die Anwendung in der organischen Elektronik geeignet.

9. Neue Anwendungen und zukünftige Ausrichtungen

Ange-sichts der Breite der hier vorgestellten Syntheseein-sätze und neuartigen Reaktivitäten wird deutlich, dass es den BN/CC-Isosteren des allgegenwärtigen Arensystems nicht an Anwendungsmöglichkeiten fehlen sollte. Die Einfügung von BN in aromatische Grundgerüste kann optoelektronischen organischen Materialien vorteilhafte Eigenschaften verleihen und hochselektive Ionensensoren für hervorbringen. Der duale hydridische und protische Charakter von B-H- bzw. N-H-Bindungen kann zur chemischen Wasserstoffspeicherung genutzt werden. Zudem wäre die BN/CC-Isosterie ein Weg, um Bor in möglichen biologischen Anwendungen zu „tarnen“. Die Untersuchung von BN-haltigen aromatischen Verbindungen kann außerdem unser grundlegendes Ver-ständnis der Aromatizität bereichern. Schließlich können aus diesen Forschungen neue Syntheseverfahren hervorgehen, die das Instrumentarium für Chemiker auch auf anderen Gebieten erweitern.

Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy (DE-FG36-08GO18143) und von den National Institutes of Health (National Institute of General Medical Sciences, Grant R01-GM094541) unterstützt.

Eingegangen am 4. Januar 2012

Online veröffentlicht am 29. Mai 2012

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685–696 (Nobel-Auf-satz).
- [2] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 675–683 (Nobel-Aufsatz).
- [3] A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6854–6869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6722–6737.
- [4] E. R. Burkhardt, K. Matos, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2617–2650.
- [5] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
- [6] M. Sugimoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2007**, 65, 1048–1059.
- [7] M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2524–2526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2474–2475.
- [8] S. J. Baker, J. W. Tomsho, S. J. Benkovic, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4279–4285.
- [9] Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7805–7816.
- [10] R. H. Pritchard, C. W. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1631–1635.
- [11] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255–263.
- [12] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 167–171.
- [13] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12955–12962.
- [14] I. Alkorta, J. Elguero, *Struct. Chem.* **1998**, 9, 59–63.
- [15] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 64, 573–575.
- [16] I. G. Green, K. M. Johnson, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 1963–1972.
- [17] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2210–2215.
- [18] Bezüglich der wegbereitenden Beiträge von Wiberg zur Bora-zinchemie, siehe: a) E. Wiberg, A. Bolz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 209–232; b) E. Wiberg, K. Hertwig, A. Bolz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 256, 177–252; c) E. Wiberg, K. Hertwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 257, 138–144.

- [19] J.-S. Li, C.-R. Zhang, B. Li, F. Cao, S.-Q. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 366, 173–176.
- [20] A. S. Lisovenko, A. Y. Timoshkin, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10357–10369.
- [21] H. Braunschweig, H. Green, K. Radacki, K. Uttinger, *Dalton Trans.* **2008**, 3531–3534.
- [22] M. K. Kesharwani, M. Suresh, A. Das, B. Ganguly, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 3636–3639.
- [23] Y. Yamamoto, K. Miyamoto, J. Umeda, Y. Nakatani, T. Yamamoto, N. Miyaara, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4909–4917.
- [24] R. Islas, E. Chamorro, J. Robles, T. Heine, J. C. Santos, G. Merino, *Struct. Chem.* **2007**, 18, 833–839.
- [25] D. E. Bean, P. W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 13649–13656.
- [26] A. Soncini, C. Domene, J. J. Engelberts, P. W. Fowler, A. Rassat, J. H. van Lenthe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1257–1266.
- [27] A. K. Phukan, A. K. Guha, B. Silvi, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4126–4137.
- [28] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 8–29.
- [29] G. Ulrich, R. Ziesel, A. Harriman, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1202–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184–1201.
- [30] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 835–853.
- [31] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073–3076.
- [32] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron* **1959**, 7, 213–222.
- [33] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1722–1724.
- [34] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1757–1760.
- [35] M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 187–193.
- [36] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron* **1961**, 15, 35–45.
- [37] M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2728–2730.
- [38] M. J. S. Dewar, R. Dietz, V. P. Kubba, A. R. Lepley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1754–1756.
- [39] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron* **1961**, 15, 26–34.
- [40] M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3253–3256.
- [41] M. J. S. Dewar, J. Hashmall, V. P. Kubba, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1755–1757.
- [42] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, B. P. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5698–5699.
- [43] M. J. S. Dewar, R. Jones, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 2707–2708.
- [44] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3782.
- [45] D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3634–3636.
- [46] K. M. Davies, M. J. S. Dewar, P. Rona, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6294–6297.
- [47] M. Ferles, Z. Polivka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, 33, 2121–2129.
- [48] Z. Polivka, V. Kubelka, N. Holubova, M. Ferles, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1970**, 35, 1131–1146.
- [49] H. Wille, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2156–2168.
- [50] H. Wille, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 110–116.
- [51] S. Gronowitz, I. Ander, *Chem. Scr.* **1980**, 15, 23–26.
- [52] S. Gronowitz, I. Ander, *Chem. Scr.* **1980**, 15, 135–144.
- [53] S. Gronowitz, I. Ander, *Chem. Scr.* **1980**, 15, 145–151.
- [54] A. J. Ashe, X. D. Fang, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2089–2091.
- [55] A. J. Ashe, X. Fang, X. Fang, J. Kampf, *Organometallics* **2001**, 20, 5413–5418.
- [56] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2004**, 23, 5626–5629.
- [57] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2008**, 27, 1345–1347.
- [58] X. Fang, H. Yang, J. Kampf, M. Holl, A. J. Ashe, *Organometallics* **2006**, 25, 513–518.
- [59] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Org. Lett.* **2007**, 9, 679–681.
- [60] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2009**, 28, 506–511.
- [61] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1036–1040.
- [62] A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4905–4908.
- [63] C. Zúñiga, L. Garduño, M. A. del Carmen Cruz, M. A. Salazar, R. Pérez-Pastén, G. N. Chamorro, F. Labarrios, J. N. Tamariz, *Drug Dev. Res.* **2005**, 64, 28–40.
- [64] A. N. Lamm, S.-Y. Liu, *Mol. Biosyst.* **2009**, 5, 1303–1305.
- [65] A. J. V. Marwitz, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 779–781.
- [66] A. J. V. Marwitz, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7606–7609; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7444–7447.
- [67] A. J. V. Marwitz, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Organometallics* **2011**, 30, 52–54.
- [68] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 991–995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 973–977.
- [69] C. Tanjaro, A. Daly, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, S. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 224312.
- [70] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7250–7252.
- [71] P. G. Campbell, E. R. Abbey, D. Neiner, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18048–18050.
- [72] A. N. Lamm, E. B. Garner, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8307–8310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8157–8160.
- [73] L. Liu, A. J. V. Marwitz, B. W. Matthews, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6949–6951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6817–6819.
- [74] D. Ulmschneider, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2733–2738.
- [75] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16340–16342.
- [76] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11508–11511.
- [77] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3289–3291.
- [78] W. Luo, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13006–13009.
- [79] W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19326–19329.
- [80] A. J. V. Marwitz, A. N. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 825–829.
- [81] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20152–20155.
- [82] M. Lepeltier, O. Lukyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7007–7009.
- [83] A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4351–4354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4273–4276.
- [84] O. Lukyanova, M. Lepeltier, M. Laferrière, D. F. Perepichka, *Macromolecules* **2011**, 44, 4729–4734.
- [85] T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2010**, 29, 5732–5735.
- [86] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2241–2244.
- [87] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2007**, 3204–3206.
- [88] T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5056–5062.
- [89] T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2009**, 1894–1896.
- [90] T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3833–3836.
- [91] T. Agou, T. Kojima, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3534–3537.
- [92] T. Agou, H. Arai, T. Kawashima, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 612–613.
- [93] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18614–18617.