

Deprotonierung eines Borhydrids und Synthese eines Carben-stabilisierten Borylanions**

David A. Ruiz, Gaël Ung, Mohand Melaimi und Guy Bertrand*

Bedingt durch ihr Elektronendefizit sind dreibindige Borverbindungen gewöhnlich elektrophil, weshalb Borane und Borhydride konsequenterweise als Lewis-Säure bzw. Hydriddonor betrachtet werden. Die Synthese dreibindiger, nukleophiler Borverbindungen galt hingegen lange als unmöglich, und erst kürzlich gelang die Isolierung derartiger Spezies.^[1] Seit Yamashita, Nozaki und Mitarbeiter in 2006 über die Erzeugung und vollständige Charakterisierung des Borylanions **A** berichteten,^[2,3] wurden einige wenige Bor-zentrierte Nukleophile beschrieben (Abbildung 1). Braun-

jedoch Reaktionen mit Elektrophilen, die größer als ein Proton sind.

Die nukleophilen Borspezies **A–F** wurden alle durch Reduktion der entsprechenden Borhalogenide bzw. -pseudohalogenide erzeugt; Versuche zur Deprotonierung von Borhydriden blieben hingegen bislang erfolglos. Wie Nozaki und Yamashita berichteten, wurde anstelle des Borylanions **A** ein Lewis-Säure-Base-Addukt erhalten,^[3] und Curran et al. konnten ferner zeigen, dass auch starke Basen nicht zum gewünschten Borylanion **D** führen.^[6] Vergleicht man die höhere Elektronegativität von Wasserstoff (2.20) mit der geringeren von Bor (2.04), so erscheint eine Klassifizierung der Bor-gebundenen Wasserstoffe als Hydride angebracht und eine Deprotonierung nicht realisierbar.

Hier berichten wir über die erste Deprotonierungsreaktion eines neutralen Borhydrids, die Isolierung des entsprechenden Carben-stabilisierten Borylanions sowie dessen Reaktivität, die einem Bor-zentrierten Nukleophil entspricht.

Inspiziert durch die Arbeiten der Gruppen um Braun-schweig^[4] und Curran,^[6,9] richteten wir unser Augenmerk auf ein Carben-stabilisiertes Borylanion. Elektronenziehende Gruppen sollten eine Deprotonierung begünstigen, weshalb wir ein cyclisches (Alkyl)(amino)carben (CAAC),^[10] das geringfügig nukleophiler aber deutlich elektrophiler als ein NHC ist, als Lewis-Base wählten.^[11] Das kürzlich erzeugte CAAC(BH₃)-Addukt **1**^[12] stellte dabei eine angemessene und leicht zugängliche Ausgangsverbindung für unsere Studien dar (Schema 1). Alle Versuche zur Deprotonierung von

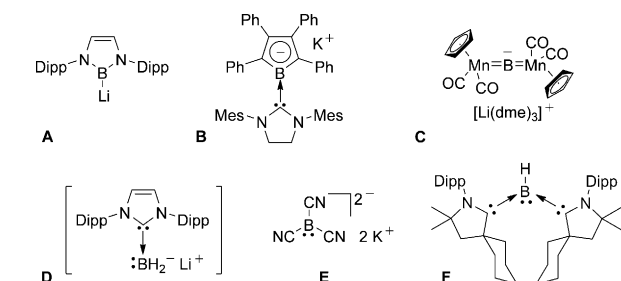
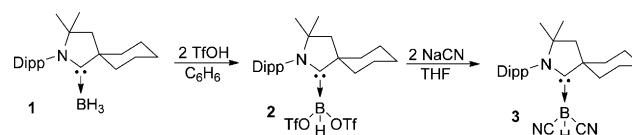


Abbildung 1. Bekannte nukleophile Borverbindungen (Dipp: 2,6-Diisopropylphenyl, Mes: 2,4,6-Trimethylphenyl).

schweig et al. isolierten das durch ein N-heterocyclisches Carben (NHC) stabilisierte Borol **B**^[4] sowie das Metalloborylen **C**,^[5] welche ein π -nukleophiles bzw. sp-hybridisiertes Boratom aufweisen. Das von Curran et al. erzeugte NHC-stabilisierte Borylanion **D** konnte zwar nicht isoliert, jedoch mit einer Vielzahl von Elektrophilen abgefangen werden.^[6] Bemerkenswert ist auch die Synthese des Dianions [B(CN)₃]²⁻ **E** durch Reduktion von K[B(CN)₄] mit Kalium durch Bernhardt et al.^[7] Zuletzt gelang unserer Gruppe die Isolierung der neutralen, dreiwertigen, nukleophilen Borspezies **F**, welche isoelektronisch zu Aminen und Phosphenen ist;^[8] die sterische Abschirmung des Borzentrums verhindert



Schema 1. Synthese der Borhydridvorstufe **3**.

1 verliefen jedoch erfolglos, weshalb die Installation weiterer elektronenziehender Gruppen unabdingbar erschien. Die Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure (TfOH) führt zur umgehenden Freisetzung von Wasserstoff,^[9b] und das so erzeugte Bistriflat **2** kann in 80 % Ausbeute isoliert werden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei –2.2 ppm, welches im Vergleich zu **1** (–30.6 ppm) signifikant hochfeldverschoben ist; die Röntgenstrukturanalyse^[13] bestätigt darüber hinaus, dass beide Triflatgruppen kovalent an das Borzentrum gebunden sind. Bedauerlicherweise, gelang auch ausgehend von **2** keine Deprotonierung, weshalb die Triflatgruppen durch stärker elektronenziehende Cyanogruppen substituiert wurden. **3**

[*] D. A. Ruiz, G. Ung, Dr. M. Melaimi, Prof. G. Bertrand
UCSD-CNRS Joint Research Chemistry Laboratory (UMI 3555),
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California,
San Diego
La Jolla, CA 92093-0343 (USA)
E-Mail: guybertrand@ucsd.edu

[**] Die Autoren danken den NIH (R01 GM 68825) und dem DOE (DE-SC0009376) für die finanzielle Unterstützung sowie Dr. C. Moore für die Hilfestellung bei der Röntgenstrukturanalyse.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303457> zu finden.

konnte durch Reaktion von **2** mit NaCN in 87% Ausbeute isoliert und charakterisiert werden; die Verbindung zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei -34.6 ppm (d, $J_{\text{BH}} = 94$ Hz), und die durch Röntgenbeugung erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 2, oben dargestellt.

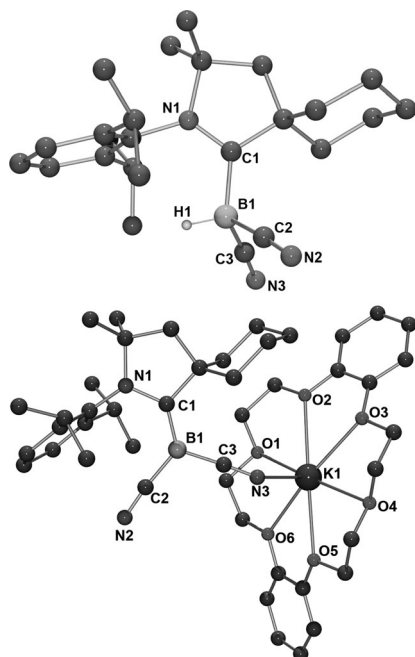
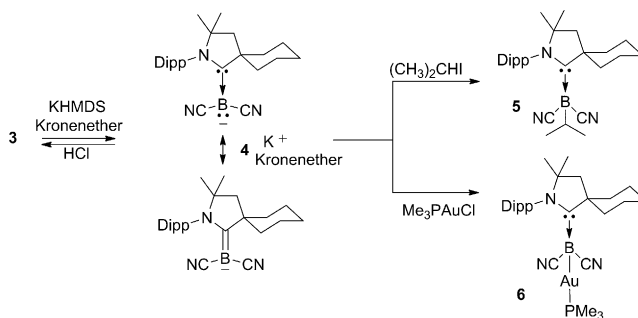


Abbildung 2. Festkörperstrukturen von **3** (oben) und **4** (unten). Die Wasserstoffatome sind, mit Ausnahme von H1, zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Die Reaktion von **3** mit KHMDS führt schließlich zu einer gelben Lösung, welche im ^{11}B -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei -17.9 ppm zeigt. Nach Aufarbeitung fiel ein gelber Feststoff in 95% Ausbeute an, und gelbe Einkristalle konnten aus einer THF-Lösung erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt die polymere Natur des Borylanions **4'**,^[13] und die monomere Spezies **4** konnte durch Zugabe von Dibenzo-[18]Krone-6 synthetisiert werden (Abbildung 2, unten). Wie schon von Bernhardt et al. für das Dianion **E**^[7] beschrieben, ist auch hier das Kaliumkation an eines der Nitril-Stickstoffatome gebunden ($2.7884(15)$ Å). Die B-C_{Nitril}-Bindungen in **4** (B1-C2: $1.553(2)$, B1-C3: $1.552(2)$ Å) sind geringfügig kürzer als in **3** (B1-C2: $1.605(6)$, B1-C3: $1.595(6)$ Å), jedoch länger als in **E** (1.513 Å), was auf eine schwächer ausgeprägte Delokalisierung der negativen Ladung auf die Nitrilgruppen schließen lässt. Daraus resultiert, dass die B1-C1-Bindung in **4** ($1.473(2)$ Å) gegenüber der in **3** ($1.617(6)$ Å) verkürzt ist und eine ausgeprägte Delokalisierung der Elektronendichte über die Carbeneinheit erfolgt; dies wird durch die Verlängerung der C1-N1-Bindung (**3**: $1.294(4)$, **4**: $1.396(2)$ Å) und die für eine sp^2 -Hybridisierung charakteristische trigonal-planare Geometrie des Boratoms (Winkelsumme: 359.96°) untermauert. Die π -akzeptierenden Eigenschaften der CAACs spielen eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung von **4**, wie sich durch die Resonanzstruktur eines Boratalkens zeigen lässt.^[14]

Obwohl das Borylanion **4** sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff ist, kann es als Feststoff oder in Lösung für Wochen unter einer inerten Atmosphäre gelagert werden. Die Reaktion mit HCl führt schließlich zurück zum Borhydrid **3** (Schema 2). Trotz der Anwesenheit des Kalium-



Schema 2. Synthese und Reaktivität des Borylanions **4**.

kations am Stickstoffatom führt die Reaktion mit Isopropyljodid zum Isopropylboran **5**, wie durch ein hochfeldverschobenes ^{11}B -NMR-Signal (-21.9 ppm) und Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden kann (Abbildung 3, oben).^[13] Die Boryl-typischen Eigenschaften von **4** konnten durch die Reaktion mit (Trimethylphosphin)goldchlorid, die zum Borylgoldkomplex **6** führt, bestätigt werden.^[15,16] Aus der Bor-Phosphor-Kopplung ($J_{\text{BP}} = 30$ Hz) ergibt sich ein Dublett bei -26.2 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum. Die Molekülstruktur von **6** ist in Abbildung 3, unten dargestellt; die B1-Au1-Bindungslänge beträgt $2.210(5)$ Å, und die B1-C1-Bindung ist – mit 1.544 Å – länger als in **4**, jedoch kürzer als in **3**.

Wir haben gezeigt, dass die Kombination eines elektrophilen Carbens mit elektronenziehenden Substituenten die Azidität eines neutralen Carben-Borhydrid-Addukts soweit

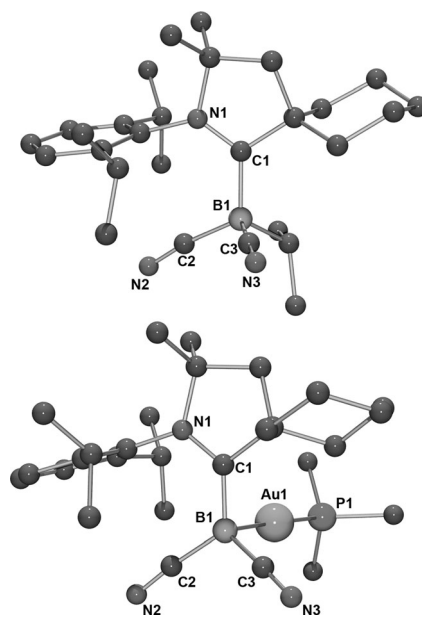


Abbildung 3. Festkörperstrukturen von **5** (oben) und **6** (unten). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

absenkt, dass dieses mit einer starken Base deprotoniert werden kann. Das resultierende Borylanion ist in Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit außergewöhnlich stabil. Weitere Studien bezüglich Reaktivität bzw. Ligandeneigenschaften von **4** sind in Bearbeitung. Wir konnten feststellen, dass Elektrophile mit dem Borzentrum reagieren, interessieren uns darüber hinaus aber auch für die ambiphile Natur der BCN-Einheit, welche durch Mono- und Di-*N*-alkylierung möglicherweise einen Zugang zu neutralen oder kationischen, dreibindigen Bornukleophilen liefert.

Experimentelles

Synthese von **3**. **2** (5.0 g, 7.8 mmol) wurde in 80 mL THF gelöst und im Argongegenstrom mit NaCN (0.81 g, 16.5 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde drei Tage, unter steter Reaktionskontrolle mittels ^{19}F - und ^{11}B -NMR, gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 80 mL Dichlormethan extrahiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff wurde mit Hexan (3×20 mL) gewaschen; anschließende Trocknung ergab **3** (2.6 g, 87 % d. Th.). Farblose Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Chloroformlösung erhalten. Fp: 282 °C; ^{11}B -NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta = -34.6$ ppm (d, $J_{\text{BH}} = 94$ Hz). HRMS: m/z berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{BN}_3$ [$M+\text{H}$] $^+$ 390.3080, gemessen 390.3064.

Synthese von **4** und **4'**. **3** (366 mg, 0.94 mmol) und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (200 mg, 1.00 mmol) wurden in einem Schlenkrohr und unter Argon mit 15 mL THF versetzt und 45 min gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Ether (15 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wurde **4'** als gelber Feststoff erhalten (382 mg, 95 % d. Th.). Gelbe Einkristalle wurden durch langsames Verdunsten einer THF-Lösung erhalten. Fp: 345 °C; ^{11}B -NMR (160 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -17.9$ ppm. HRMS: m/z berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BN}_3$ (M) $^-$ 388.2930, gefunden 388.2992. Ein Überschuss von Dibenzo-[18]Krone-6 wurde zu einer Lösung von **4'** in THF gegeben. Einkristalle von **4** konnten durch langsames Verdunsten dieser Lösung erhalten werden; das ^{11}B -NMR-Spektrum entspricht dem von **4'**.

Synthese von **5**. **4'** (100 mg, 0.23 mmol) wurde unter einer Argonatmosphäre in 5 mL THF gelöst, mit Isopropylidid (80 mg, 0.46 mmol) versetzt und über Nacht gerührt, wobei KI ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wurde durch Verdunstung gesättigt und mit Hexan versetzt; die erhaltene Suspension wurde über Nacht bei -20°C gelagert und **5** (76 mg, 75 % d. Th.) durch Filtration erhalten. Farblose Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Chloroformlösung erhalten. Fp: 294 °C; ^{11}B -NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta = -21.9$ ppm. HRMS: m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{BN}_3\text{Na}$ [$M+\text{Na}$] $^+$ 453.3400, gefunden 453.3401.

Synthese von **6**. 10 mL THF wurden unter Argon zu einer Mischung aus **4'** (100 mg, 0.23 mmol) und (Trimethylphosphin)goldchlorid (73 mg, 0.24 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 2 h gerührt, wobei ein Feststoff anfiel. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff wurde mit 15 mL Ether gewaschen und **6** (107 mg, 69 % d. Th.) als weiß-grauer Feststoff erhalten. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Chloroform/Ether-Lösung erhalten. Fp: 160 °C; ^{11}B -NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta = -26.2$ ppm (d, $J_{\text{BP}} = 30$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.1$ ppm (br m). HRMS: m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{AuBN}_3\text{P}$ [$M+\text{H}$] $^+$ 662.3109, gefunden 662.3110.

Eingegangen am 23. April 2013

Online veröffentlicht am 13. Juni 2013

Stichwörter: Anionen · Bor · Gold · Nukleophile

- [1] Übersichten: a) J. Cid, H. Gulyás, J. J. Carbo, E. Fernandez, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3558–3570; b) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5595–5609; c) H. Gulyás, A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Sole, J. Cid, E. Fernandez, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2219–2231; d) M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983–999; e) M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2010**, *68*, 359–369.
- [2] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [3] Aktuelle Arbeiten: a) N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schaedle, C. Maichle-Moessmer, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4537–4541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461–4465; b) Lit. [1d]; c) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3951–3958; d) M. S. Cheung, T. B. Marder, Z. Lin, *Organometallics* **2011**, *30*, 3018–3028; e) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920–923; f) T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163.
- [4] a) H. Braunschweig, C. W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [5] a) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreicher, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320; b) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9916–9919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738; c) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [6] J. Monot, A. Solov'yev, H. Bonin-Dubarle, E. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169.
- [7] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088.
- [8] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [9] a) D. P. Curran, A. Solov'yev, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317; b) A. Solov'yev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072–15080.
- [10] a) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; c) R. Jazsar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; d) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [11] a) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943; b) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441; c) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491.
- [12] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634–9637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447.
- [13] CCDC 931828 (**2**), 931829 (**3**), 931831 (**4**), 931830 (**4'**), 931832 (**5**) und 931833 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen

Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [14] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; b) C. W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1753–1755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723–1725; c) C. W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7002–7005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878–6881.
- [15] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [16] Andere Bor-Gold-Komplexe: a) Lit. [5b]; b) S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1503–1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484; c) M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8737–8740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586; d) S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.