

Die Synthese von $B_2(SIDip)_2$ und seine Reaktivität zwischen denen von Diboracumulenen und Diborinen

Julian Böhnke, Holger Braunschweig,* Theresa Delleremann, William C. Ewing, Kai Hammond, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Thomas Kramer und Jan Mies

Professor Todd B. Marder zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Eine neue Verbindung der Formel $L-B_2-L$ mit dem stabilisierenden Liganden (L) 1,3-Bis(diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden ($SIDip$) wurde synthetisiert, isoliert und charakterisiert. Die π -Acidität von $SIDip$ liegt hierbei zwischen denen des wenig aciden 1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden ($IDip$)-Liganden und des stark aciden CAAC-Liganden 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden und führt somit zu einem Molekül mit spektroskopischen, elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften zwischen denen der durch CAAC oder $IDip$ stabilisierten $L-B_2-L$ -Verbindungen. Die Reaktion dieser drei Verbindungen mit CO verdeutlicht die Unterschiede. Während die π -Acidität von CAAC oder $SIDip$ zur Isolierung von Bis(boraketen)-Verbindungen ($L(OC)B-B(CO)L$) führt, konnte dies bei der Reaktion mit $B_2(IDip)_2$ nicht beobachtet werden. Im Unterschied dazu konnte lediglich mit $B_2(IDip)_2$ und $B_2(SIDip)_2$ eine Umsetzung zu bicyclischen Bis(boralacton)-Verbindungen erreicht werden.

Seit der ersten Isolierung eines stabilen N-heterocyclischen Carbens (NHC) durch Arduengo et al.^[1] sind diese äußerst nützlichen Liganden mittlerweile allgemein verfügbar geworden und sind für die Organometall- und Hauptgruppen-elementchemie von großer Bedeutung. Nachfolgende Arbeiten, vor allem von Bertrand und Mitarbeitern, zeigten, dass die Diamino-NHCs, in denen das Carben-C-Atom Teil eines Ringsystems ist und durch Stickstoffatome flankiert wird, zu einer Reihe stabiler Singulett-Carbene führen.^[2] Veränderungen der Elemente, die sich in Nachbarschaft zum Carben-C-Atom befinden, ebenso wie die Größe und Sättigung des Ringes oder das Substitutionsmuster des Rückgrats bewirken signifikante elektronische Unterschiede in der σ -Donorstärke des freien Elektronenpaares und der π -Akzeptorfähigkeit des formal leeren p-Orbitals des Carben-C-

Atoms. Zusätzlich zu den zahlreichen theoretischen Studien, welche die elektronischen Eigenschaften von stabilen Carbene miteinander vergleichen,^[3] wurden auch vielfältige experimentelle Methoden entwickelt, um die entsprechenden Donor/Akzeptor-Eigenschaften zu quantifizieren.^[4] NMR-spektroskopische Experimente, in denen die ^{31}P -, ^{77}Se - oder ^{13}C -NMR-Signale von Carben-Phosphinidin-,^[5] Carben-Selenid-^[6] oder Carben-Platin-Komplexen^[7] verglichen wurden, sind ein nützliches Hilfsmittel zur Einstufung des Carbencharakters. Ebenso konnte durch röntgenstrukturelle, schwingungsspektroskopische und elektrochemische Messungen von Organometallkomplexen verschiedener Carbene eine Fülle an Informationen erhalten werden.^[4,8]

In den vergangenen Jahren berichteten wir über die Synthesen von zwei ähnlichen Verbindungen, die durch Carbene mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften stabilisiert wurden. Eine der beiden war das erste Beispiel eines Diborins ($B_2(IDip)_2$, **1**, $IDip$ = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)^[9] mit einer Dreifachbindung zwischen den beiden Boratomen. Die zweite Verbindung ist ein Molekül, das am besten als Diboracumulen ($B_2(CAAC)_2$, **2**; $CAAC$ = cyclisches (Alkyl)(amino)carben; hier: 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden), das dikationische Analogon des Butatriens, beschrieben werden kann.^[10]

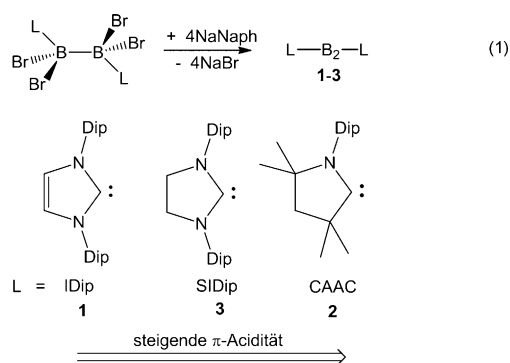
Die Unterschiede in den B-B- und C-B-Bindungslängen sind das direkte Resultat der verschiedenen starken π -Aciditäten der $IDip$ - und $CAAC$ -Liganden. Das formal leere p-Orbital des Carben-C-Atoms des $CAAC$ -Liganden, das lediglich durch ein freies Elektronenpaar des N-Atoms stabilisiert wird, verursacht eine größere π -Rückbindung der elektronenreichen B_2 -Einheit als das elektronisch gesättigte p-Orbital am Carben-C-Atom des $IDip$ -Liganden. Hieraus resultieren eine höhere Elektronendichte entlang der B-C-Bindungen von **2** als in **1** sowie eine längere B-B-Bindung und kürzere B-C-Bindungen in **2**.

Um den Einfluss des elektronischen Charakters unterschiedlicher Carbene auf die B_2 -Einheit zu untersuchen, synthetisierten wir analog zu **1** und **2** und unter Verwendung eines Carbens mit einer π -Acidität zwischen der von $CAAC$ und $IDip$ die Verbindung $B_2(SIDip)_2$ (**3**; $SIDip$ = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden). Die bereits erwähnten Vergleichsstudien von Carbene zeigten, dass $SIDip$, das sich von $IDip$ durch ein gesättigtes Rückgrat unterscheidet, eine höhere π -Acidität als jenes, jedoch eine wesentlich geringere als $CAAC$ aufweist (Schema 1).^[5–7]

[*] J. Böhnke, Prof. Dr. H. Braunschweig, T. Delleremann, Dr. W. C. Ewing, K. Hammond, Dr. T. Kramer, Dr. J. Mies
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. J. O. C. Jimenez-Halla
Department of Chemistry, Division of Natural and Exact Sciences
University of Guanajuato, campus Gto
Noria Alta s/n 36050 Guanajuato (Mexiko)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506368> zu finden.



Schema 1. Synthesen von 1–3.

Die Reduktion von 1,2-(SIDip)₂-B₂Br₄ durch Natriumnaphthalid ergab **3** in moderater Ausbeute. In Übereinstimmung mit vorangegangenen NMR-Studien zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal für **3** bei $\delta = 58$ ppm, das zwischen dem von **1** ($\delta = 39$ ppm) und dem von **2** ($\delta = 80$ ppm) liegt.^[5–7] Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten werden (Abbildung 1 a).

Ebenso wie in **1** und **2** ist die zentrale C-B-B-C-Einheit von **3** linear, mit B-B-C-Winkeln von 179.6(2)° und 178.6(2)°. Die Länge der B-B-Bindung in **3** liegt zwischen den B-B-Bindungslängen von **1** und **2**. Ebenso verhalten sich die B-C-Bindungen in **3**, die im Mittel kürzer als in **1** und länger als in **2** sind (Abbildung 1 b). Die N1-C1-C2-N3- und N2-C1-C2-N4-

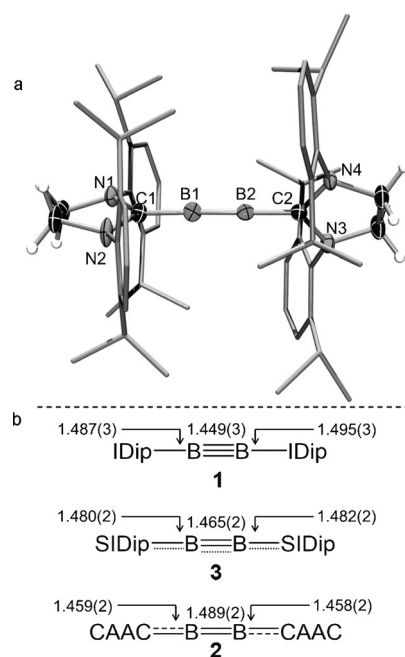
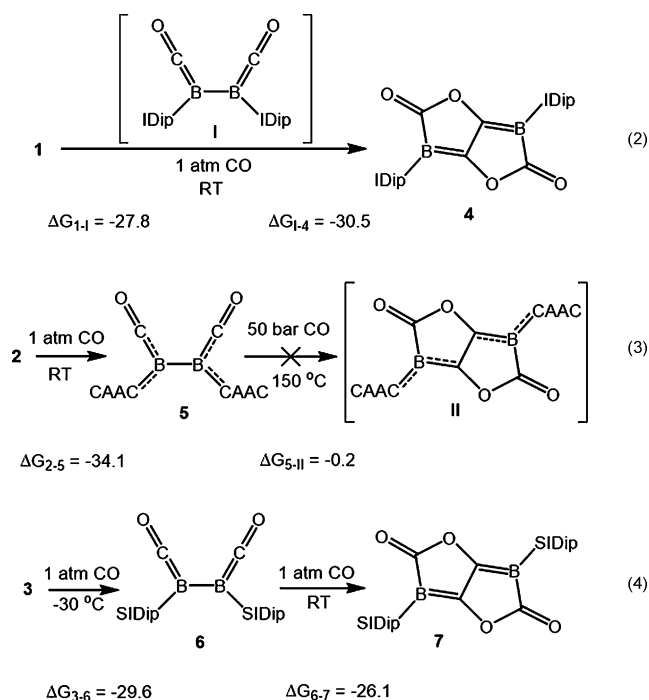


Abbildung 1. a) Struktur von **3** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Wasserstoffatome, außer die des Rückgrats, und die Ellipsoide der Arylreste sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.465(2), C1–B1 1.480(2), C2–B2 1.482(2), C_{Carben}–N 1.383 durchschn.; B1–B2–C2 178.6(2), C1–B1–B2 179.6(2), N1–C1–N2 106.4(1), N4–C2–N3 106.4(1). b) Vergleich der B-C- und B-B-Bindungslängen [Å] in 1–3.

Diederwinkel, welche die Winkel zwischen den fünfgliedrigen NHC-Ebenen beschreiben, betragen ca. 73° bzw. 72°. Im Vergleich mit den Diederwinkeln in **1** (ca. 56°) und **2** (ca. 80°) verdeutlicht dies den erheblichen Einfluss der Überlappung der π -Orbitale der B₂-Einheit mit den p-Orbitalen der Carben-C-Atome. Die nahezu orthogonale Orientierung der Liganden in **2**, in dem die Konjugation zwischen B und C groß ist, führt zu einer Überlappung der Carben-p-Orbitale mit den beiden π_{BB} -Orbitalen. Im Unterschied dazu ist in **1** der Doppelbindungscharakter der B-C-Bindung erheblich geringer und dadurch dieser Winkel weniger entscheidend. Theoretische Studien haben gezeigt, dass die Rotation um die B-C-Bindung in **1** kaum durch den π -Bindungsanteil gehindert wird und der Diederwinkel von 56° zwischen den NHC-Ebenen auf Packungseffekte der sterisch anspruchsvollen Ligandensphäre zurückzuführen ist.^[11] Der Winkel in **3** stellt einen Kompromiss dieser beiden Faktoren dar, da der Doppelbindungscharakter der B-C-Bindungen leicht erhöht und der sterische Anspruch der Liganden in **3** vergleichbar zu dem in **1** ist. Darüber hinaus zeigen die Stickstoffatome der NHC-Liganden in **3** ein geringes Maß an Pyramidalisierung ($\Sigma_{\text{Winkel}} = 352.9^\circ$ im Durchschnitt), die durch die $\pi_{BB} \rightarrow$ Carben-Rückbindung verursacht wird. Diese Pyramidalisierung kann weder an den Stickstoffatomen in **1**^[9] noch in unkomplexiertem SIDip beobachtet werden.^[12] Cyclovoltammetrische Messungen zeigen zwei Einelektronenoxidationen bei –1.05 und +0.44 V (gegen Fc/Fc⁺; Abbildung S1 der Hintergrundinformationen), die zwischen denen von **1** (–1.28 und +0.11 V)^[9] und **2** (–0.55 V, keine zweite Oxidationswelle beobachtbar) liegen.^[10] Diese Messungen sowie die vorher genannten Faktoren stimmen mit der elektronischen Beschreibung von **3** als Mittel zwischen dem Diborin **1** und dem Diboracumulen **2** überein und resultieren aus der mittleren π -Acidität des SIDip-Liganden.

Über strukturelle und spektroskopische Vergleiche von 1–3 hinaus ermöglicht das Auftreten einer reaktiven B-B-Mehrfachbindung in jeder dieser Verbindungen, den Einfluss des Carbens mithilfe von Reaktivitätsstudien zu untersuchen. Wie bereits bekannt, führt die Umsetzung von **1** mit CO zu einer reduktiven Insertion von vier CO-Molekülen und zur Bildung eines bicyclischen Bis(borolactons) (**4**; Schema 2).^[13] Die Arbeitsgruppen um Bertrand und Stephan konnten ebenfalls eine CO-Komplexierung an ein CAAC-stabilisiertes Boratom beobachten.^[14] Die Reaktion von **2** mit einem Überschuss von CO bei Raumtemperatur führt zu einem Farbwechsel der Lösung von Tiefviolett zu Orange, einhergehend mit einem neuen Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -22$ ppm. Durch langsames Abdampfen der Reaktionslösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die das Strukturmotiv des Bis(boraketens) **5** bestätigten (Abbildung 2 a). Durch Rühren von **3** in Lösung in einer CO-Atmosphäre konnte unmittelbar ebenfalls ein neues ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = -29$ ppm beobachtet werden, das dem Bis(boraketens) **6** zugeordnet wurde. Dies wurde durch die Hochfeldverschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum, die mit DFT-Rechnungen ($\delta = -33$ ppm) übereinstimmt, und ein neues NMR-Signal bei tiefem Feld im ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt. Daneben konnte bereits ein kleines Signal bei $\delta = -2$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet



Schema 2. Synthesen von 4–7 und Thermodynamik der Reaktionssequenz. Der ΔG -Wert (kcal mol^{-1}) wurde bei 298.15 K auf dem M05-2x/6-311G(d)-Niveau der Theorie für die Reaktion der Ausgangsverbindungen mit zwei Molekülen CO zu den folgenden Produkten berechnet.

werden, das innerhalb von drei Tagen unter Abnahme des Signals bei $\delta = -29$ ppm zunahm. Die Isolierung und Kristallisation dieses neuen Produktes zeigte die Bildung des SIDip stabilisierten Bis(boralactons) (7; Abbildung 2b). Durch Abbruch der Reaktion nach 15 min konnten das Produkt 6 isoliert und die Weiterreaktion zu 7 bei -30°C verhindert werden. In Abwesenheit von CO-Atmosphäre wurde allerdings eine langsame Zersetzung von 6 auch bei tiefen Temperaturen beobachtet. Die Umsetzung von 6 zu 7 ließ uns vermuten, dass 5 durch Erhitzen in einer CO-Atmosphäre zum Bis(boralacton) weiterreagieren könnte, jedoch bildete sich die hypothetische Verbindung II selbst bei 150°C und 50 bar CO-Atmosphäre nicht. Darüber hinaus trat bei 5 über mehrere Tage an Luft keine Zersetzung auf, was dessen unerwartet hohe Stabilität unterstreicht.

Die Struktur von 5 im Festkörper (Abbildung 2a) erinnert an die bereits veröffentlichten Bis(isocyanid)-Addukte von 2,^[15] wobei die $\text{B}=\text{C}=\text{O}$ -Einheit vergleichbar mit der von Stephan, Bertrand et al. beschriebenen $\text{CAAC-B}(\text{CO})$ -Verbindung^[14] und dem kürzlich berichteten Bis(carbonylaryl)borylen ist.^[16] Für jede dieser Verbindungen mit einem neutralen, an Lewis-Basen gebundenen Boratom kann formal eine Lewis-Formel mit freien, am Boratom lokalisierten Elektronenpaaren gezeichnet werden, jedoch zeigt deren Planarität eine Delokalisation der Elektronen über das π -System auf. Die $\text{B}-\text{C}_{\text{CAAC}}$ -Bindungen in 5 (1.514(2) Å, 1.512(2) Å) sind gegenüber denen von tetraedrisch koordiniertem Bor in 1,2-(CAAC)₂-B₂Br₄ (1.754(5) Å) relativ kurz,^[10] was auf ein gewisses Maß an Mehrfachbindungscharakter schließen lässt, jedoch länger als in 2, mit Bindungs-

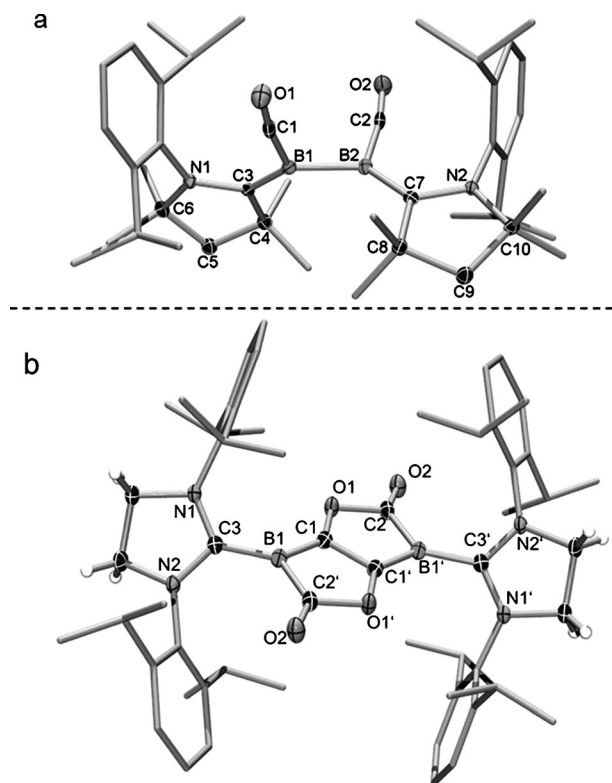
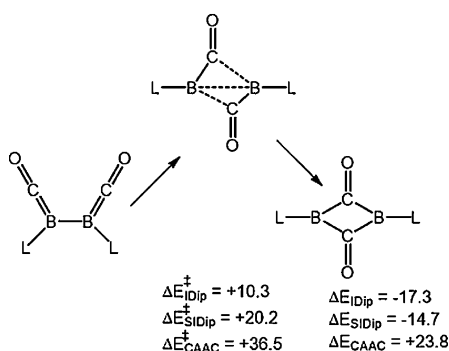


Abbildung 2. Struktur von a) 5 und b) 7 im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt und aus Gründen der Übersichtlichkeit für die Ligandensphäre nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 5: B1–B2 1.744(2), C3–B1 1.514(2), C2–B1 1.512(2), B1–C1 1.477(2), B2–C2 1.477(2), C1–O1 1.173(2), C2–O2 1.173(2); B1–C1–O1 170.0(2), B2–C2–O2 170.6(2), C1–B1–B2–C2 93.3(1). Für 7: C3–B1 1.548(2), B1–C1 1.450(2), C1–O1 1.394(2), O1–C2 1.432(2), C2–O2 1.213(2); N1–C3–N2 109.1(1).

längen von 1.459(2) und 1.458(2) Å.^[10] Der Mehrfachbindungscharakter kann auch in den $\text{B}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindungen beobachtet werden, die mit 1.477(2) Å kürzer als die Bindungen zwischen CO und tetraedrisch koordiniertem Bor sind (z. B.: $(\text{CO})\text{B}(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 1.660(3) Å, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{B}(\text{CO})$ 1.618(2) Å, 1.623(2) Å).^[17,18] Die leicht verlängerte Bindung von $\text{C}=\text{O}$ (1.173(2) Å, 1.173(2) Å) gegenüber der in CO, das an tetraedrisch koordiniertes Bor gebunden ist (1.105–1.124 Å),^[17,18] lässt ebenfalls auf eine $\text{p}_\text{B} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{O}}$ -Rückbindung schließen. Dies resultiert in einer $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1928 \text{ cm}^{-1}$, die im Unterschied der von freiem CO ($\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$) deutlich herabgesetzt ist und in Einklang mit den beobachteten CO-Streckschwingungen in elektronenreichen Komplexen der späten Übergangsmetalle mit beträchtlichen $\text{M} \rightarrow \text{CO}_\pi$ -Rückbindungen ist.^[19] Die CO-Streckschwingung in 6 ($\tilde{\nu} = 1929 \text{ cm}^{-1}$) liegt im selben Bereich, was auf ein gleiches Maß an Rückbindung in das CO-Fragment wie in 5 schließen lässt und in den HOMO- sowie HOMO–1-Molekülorbitalen beobachtet werden kann (Abbildung S14a). Die π -Systeme, die durch diese Orbitale dargestellt werden, sind über beide CO- und Carbeneinheiten delokalisiert, jedoch ist in 5 die Elektronenwolke weiter über den Carbenliganden ausgelehnt als in 6 (Abbildung S14a).

Die Thermodynamik der Reaktionsfolge von den Verbindungen **1–3** zu den Bis(boraketenen) und den entsprechenden Bis(boralactonen) bestätigt die elektronischen Eigenschaften der stabilisierenden Carbene. Die Bildung des Bis(boraketens) ist am stärksten in **2** ($-34.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) begünstigt, da dieses in der Lage ist, das zusätzliche, formal am Boratom lokalisierte Elektronenpaar durch Rückbindung in die beiden CO- und CAAC-Liganden zu stabilisieren. NPA-Analysen der drei Bis(boraketen)-Komplexe (**I**, **5** und **6**) zeigen für **5** die niedrigste negative Ladung am Boratom (**5**: -0.27 , **6**: -0.31 , **I**: -0.33 ; Abbildung S15). Die Bildung von **6** aus **3** ist weniger stark begünstigt ($-29.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), da das freie Elektronenpaar nur schwach über den Carbenliganden delokalisiert werden kann, wohingegen die hypothetische Struktur **I** nur gering begünstigt ist, da der IDip-Ligand die geringste Acidität der untersuchten Carbene aufweist. Die relativen Stabilitäten der Bis(boraketene) spiegeln sich in der Bildung der entsprechenden Bis(boralactone) wider, in denen gegensätzliche Trends beobachtet werden können. Während die Reaktion von **4** aus **I** stark exergonisch ist ($-30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), ist die Bildung von **7** aus **6** etwas schwächer begünstigt ($-26.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die Umsetzung von **5** zu der nicht beobachteten Verbindung **II** thermodynamisch neutral.

Basierend auf diesen Rechnungen ist es zunächst überraschend, dass keine Bildung von **II** beobachtet werden kann, da ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen vorliegt und somit die Entstehung von **II** unter hohem CO-Druck erreicht werden sollte. Da **II** nicht gebildet wird, wurden potenzielle Energiebarrieren im Reaktionspfad (ausgehend von B_2L_2), die die Bildung des Bis(boralactons) inhibieren, durch weitere Rechnungen untersucht (Abbildung S16–S18).^[20] In Anlehnung an diesen Mechanismus wurde ein Intermediat, das unmittelbar auf den Bis(boraketen)-Komplex folgt, ermittelt. Dieser Komplex stellt ein Bis(μ -carbonyl)-System dar, in dem jeweils ein CO-Ligand über beide Boratome verbrückt ist (Schema 3). Rechnungen zeigen, dass die Umwandlung zu diesem Intermediat für **5** ($+23.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) thermodynamisch ungünstig ist, wohingegen sie für **6** ($-14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **I** ($-17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) sehr begünstigt ist. Berechnungen der



Schema 3. Die Umwandlung des Bis(boraketens) zu Bis(μ -carbonyl) und die relativen Energien dieser Reaktion. Die ΔE -Werte (kcal mol^{-1}) wurden als Einzelpunkt-Berechnungen auf M05-2x/6-311G(d)-Niveau durchgeführt. Die Geometrien des Mechanismus sind in den Abbildungen S16–S18 dargestellt und nicht Nullpunktsenergie-korrigiert.

Aktivierungsenergie ΔE^{\ddagger} ergeben für **5** den höchsten Wert, was erklärt, wieso die Reaktion selbst unter hohem CO-Druck nicht weiter verläuft (Schema 3). Die großen Energiedifferenzen sind das direkte Resultat der Delokalisierung der Elektronen in die CO- und CAAC-Liganden.

Zusammenfassend konnten wir durch den Einsatz eines Carbens mittlerer π -Acidität einen Komplex synthetisieren, dessen Eigenschaften zwischen denen der Verbindungen mit einem Carben sehr hoher oder sehr geringer Acidität liegen. Über gängige spektroskopische Vergleiche hinaus gelang auch die Demonstration, wie sich durch die Wahl des Carbens effektiv die Reaktivität auf einem gegebenen Reaktionspfad beeinflussen lässt.

Danksagung

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dr. Jimenez-Halla bedankt sich beim Supercomputer Center der University of Guanajuato und bei CONACyT (Projekt #123732).

Stichwörter: Bor · Carbene · Hauptgruppenelemente · Mehrfachbindungen · Thermodynamik

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801–13805
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14006–14010

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] a) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266; b) D. Martin, Y. Canac, V. Lavallo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5023–5030; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92; d) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [3] a) B. Borthakur, T. Rahman, A. K. Phukan, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10801–10810; b) M. Z. Kassae, F. A. Shakib, M. R. Momeni, M. Ghambarian, S. M. Musavi, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2539–2545; c) A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015–7028; d) H. V. Huynh, G. Frison, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 328–338; e) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039–2046; f) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloid, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038; g) M. Srebro, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5361–5369; h) A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679–2681.
- [4] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.
- [5] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015.
- [6] a) S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895–1904; b) K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416–2425; c) A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [7] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880–5889.

- [8] a) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495; b) S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195–7203; c) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326; d) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667; e) R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [9] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.
- [10] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231.
- [11] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.
- [12] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, o2194.
- [13] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [14] (CAAC)(CO)B(N[TMS]₂): F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379.
- [15] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551–4555.
- [16] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [17] M. Gerken, G. Pawelke, E. Bernhardt, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7527–7536.
- [18] Die B-C-Bindungslänge kann auch mit der des CO-Addukts von Pentaperfluorphenylborol (1.609(3) Å) und (CF₃)₃B(CO) (1.69(2) Å) verglichen werden: a) A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814–1818; b) M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385–15398.
- [19] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2009** und Quellen aus: a) P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, New York, **1975**; b) D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, St. Martins Press, New York, **1968**.
- [20] Zur Ermittlung des Mechanismus der Reaktion von **1** zu **4** wurde die ONIOM-Methode genutzt. Die berechneten Daten wurden mit den reinen DFT-Daten verglichen, um die Qualität dieser Methode zu gewährleisten (siehe Hintergrundinformationen). Alle übrigen thermodynamischen und spektroskopischen Daten, die in den Hintergrundinformationen oder im Text beschrieben wurden, wurden durch reine DFT-Methoden erhalten.

Eingegangen am 10. Juli 2015

Online veröffentlicht am 1. Oktober 2015