

Das Triboracyclopropenyl-Dianion: der leichteste Hückel- π -Aromat aller Hauptgruppenelemente

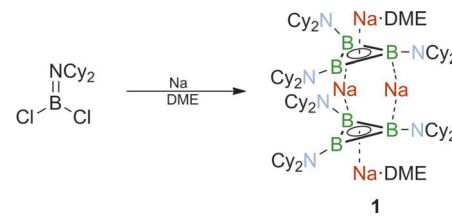
Thomas Kupfer, Holger Braunschweig* und Krzysztof Radacki

Abstract: Hückel- π -Aromatizität wird üblicherweise bei kohlenstofffreien Verbindungen beobachtet. Analoge Systeme mit kohlenstofffreien Grundgerüsten sind äußerst selten, wobei die bekannten Beispiele ausschließlich auf schwereren Elementen aufbauen. Wir konnten nun das Triboracyclopropenyl-Dianion synthetisieren, ein Bor-basiertes Analogon des klassischen Cyclopropenyl-Kations, das zu den prototypischen Hückel- π -Aromaten zählt. Die Reduktion von Cl_2BNCy_2 mit elementarem Natrium lieferte $\text{Na}_4[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]_2 \cdot 2 \text{DME}$ (**1**), das in 45 % Ausbeute isoliert und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Elektrochemische Messungen offenbarten ein außergewöhnlich hohes Oxidationspotential für **1** ($E_{pc} = -2.42 \text{ V}$), das sich auch in Reaktivitätsstudien widerspiegelt. Die Gegenwart eines Hückel-artigen π -Elektronensystems in $[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]^{2-}$ wurde mittels unterschiedlicher theoretischer Ansätze nachgewiesen. Die π -Aromatizität des B_3 -Systems ist demnach ähnlich stark ausgeprägt wie in $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ und Benzol.

Den π -Elektronen ist eine tragende Rolle in der Entwicklung des Konzepts der Aromatizität zuzuschreiben.^[1-5] Trotz einer fast 200-jährigen Geschichte haben Hückel- π -Aromaten^[6,7] nichts an ihrer Faszination verloren, wobei in letzter Zeit cyclisch-delokalisierte π -Systeme der schwereren Elemente in den Fokus gerückt sind. Ein Schwerpunkt aktueller Forschung liegt hierbei auf der Realisierung der schweren Analoga prototypischer Hückel- π -Aromaten (C_3H_3^+ , C_5H_5^- , C_6H_6 , ...). Der Austausch aller Ringkohlenstoffatome durch andere Elemente unter Erhalt des π -Elektronensystems hat sich jedoch als experimentell äußerst anspruchsvoll erwiesen, weshalb die Zahl an klassischen Hückel- π -Systemen mit Heteroatomgrundgerüst relativ klein ist. Hierzu zählen 1) die Sila- und Germaaromaten $[\text{Si}_3\text{R}_2\text{R}']^+$ ($\text{R} = \text{SiBu}_3$; $\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{Bu}_2$), $[\text{Ge}_3\text{R}_3]^+$ ($\text{R} = \text{SiBu}_3$)^[8] und $[\text{Si}_6\text{Ar}_6]$ ($\text{Ar} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$),^[9] 2) die nichtaromatischen Analoga des Cyclobutadien-Dianions $[\text{Si}_4\text{R}_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_2\text{Bu}_2$) und $[\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{R}_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_2\text{Bu}_2$),^[8] 3) die Metalloaromaten $[\text{Al}^3\text{Ar}_3]^{2-}$,^[10] $[\text{Ga}_3\text{Ar}_3]^{2-}$ ($\text{Ar} = 2,6-(2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{C}_6\text{H}_3$) und $[\text{Ga}_4\text{R}_2]^{2-}$ ($\text{R} = \text{SiBu}_3$)^[11] sowie 4) die aromatischen Phosphacyclen P_5^- und P_6^- , die in Form von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{P}_5)]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}]\text{P}_6^-$ isoliert werden konnten.^[12]

Hingegen sind bislang keine einfachen Hückel- π -Systeme mit reinem Borgrundgerüst bekannt, obwohl gerade das Element Bor die einmalige Gelegenheit bietet, die leichteren Analoga klassischer organischer π -Aromaten zu untersuchen. Die Möglichkeit, das Boratom effektiv über das leere p-Orbital (π -Aromatizität) oder das σ -Bindungsgerüst (σ -Aromatizität) in ein delokalisiertes aromatisches System einzubinden, ist jedoch ausreichend gut dokumentiert. So geht die cyclische Delokalisierung der π -Elektronen in Boriren (RBC₂R₂), Borolen (RBC₄R₄) oder Borepinen (RBC₆R₆) mit der Bildung klassischer Hückel- π -aromatischer/antiaromatischer Strukturen einher.^[13,14] Theoretischen Arbeiten zufolge wird π -Aromatizität auch bei kleinen anorganischen Boringsystemen ($\text{B}_3\text{H}_n^{+0/-}$) vorgefunden; die π -Elektronen stammen in diesem Fall aus dem σ -Grundgerüst, wodurch nichtklassische, Cluster-artige Strukturen resultieren.^[15] Die Bedeutung zusätzlicher Beiträge aus der Delokalisierung der σ -Elektronen wurde von Berndt und Hofmann für eine Reihe von ($\pi + \sigma$)-Doppelaromaten mit B₃-, CB₂- und B₄-Grundgerüsten sowie für einige π, σ -gemischtaromatische Borspezies, alle mit nichtklassischen Strukturmotiven, hervorgehoben.^[16,17]

Wir berichten nun über die Isolierung eines Bor-basierten Analogons des klassischen Cyclopropenyl-Kations (**1**; $\text{Na}_4[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]_2 \cdot 2 \text{DME}$; Cy = cyclo-C₆H₁₁; DME = 1,2-Dimethoxyethan), einem Derivat des aromatischen Triboracyclopropenyl-Dianions $[\text{B}_3\text{H}_3]^{2-}$, das als der leichteste synthetisch zugängliche Hückel-2 π -Aromat angesehen werden kann. Die Reduktion von Cl_2BNCy_2 mit einem Überschuss an Natriumsand in DME bei Raumtemperatur lieferte **1** in Form eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs in 45 % Ausbeute (Schema 1).^[18] Die Bildung von **1** wird bereits nach 5–6 Stunden durch eine charakteristische orangefarbene Färbung der Reaktionslösung angedeutet. Bei Verwendung von hochreinen Reagentien verläuft die Umsetzung innerhalb von 48 Stunden quantitativ und äußerst selektiv, und nur die Signale von Cl_2BNCy_2 und **1** sind in den ¹¹B-NMR-Spektren der Reaktionsmischung erkennbar. Die chemische Verschiebung $\delta = 17 \text{ ppm}$ der breiten ¹¹B-NMR-Resonanz von **1** in [D₈]THF deutet bereits B-B-Mehrachbindungscharakter an



Schema 1. Synthese des aromatischen Dimers **1**.

[*] Dr. T. Kupfer, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508670> zu finden.

und deckt sich mit den für Diborene^[19–21] und Diborine^[22] gefundenen Werten (δ = ca. 15–30 ppm).

Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **1** offenbart eine C_2 -symmetrische dimere Struktur mit zwei erwartungsgemäß planaren dreigliedrigen B_3 -Ringen und B-B-B-Winkeln zwischen 59.6(4) $^\circ$ und 60.3(3) $^\circ$ (Abbildung 1).^[18]

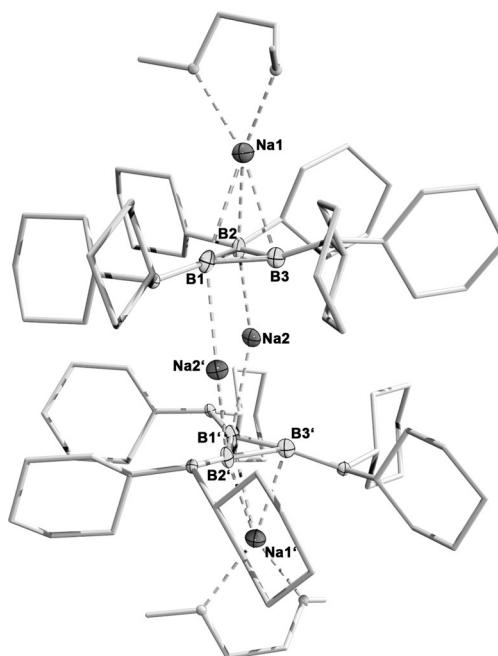


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Wasserstoffatome und Fehlordnungen (Cyclohexylgruppen und DME-Moleküle) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: B1-B2 1.617(6), B1-B3 1.623(6), B2-B3 1.628(6), B1-B2-B3 60.0(3), B1-B3-B2 59.6(4), B2-B1-B3 60.3(3).

Die $[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]^{2-}$ -Anionen werden über zwei Natriumzentren (Na_2 , Na_2') durch elektrostatische Wechselwirkungen miteinander verknüpft, die vorrangig von B_1 und B_2 ausgehen ($\text{B}_1\text{-Na}_2$ 2.561(5) \AA , $\text{B}_2\text{-Na}_2$ 2.605(5) \AA , $\text{B}_3\text{-Na}_2$ 2.981(5) \AA). Ein zweiter Satz Natriumatome (Na_1 , Na_1') befindet sich auf der anderen Seite oberhalb der B_3 -Ebenen mit einem symmetrischeren Koordinationsmuster ($\text{Na}_1\text{-B}_1$ 2.675(14) \AA , $\text{Na}_1\text{-B}_2$ 2.690(15) \AA , $\text{Na}_1\text{-B}_3$ 2.566(14) \AA). Die endständigen Natriumatome Na_1/Na_1' werden weiterhin durch Koordination der DME-Sauerstoffatome stabilisiert. Die beiden zusätzlichen Elektronen in jedem der B_3 -Ringe üben einen deutlichen Einfluss auf die Strukturparameter der $[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]^{2-}$ -Untereinheiten aus. Demnach führt die Erhöhung der Elektronendichte an den Borzentren zu einer Abnahme der $\text{N}\rightarrow\text{B}-\pi$ -Bindungsanteile, weshalb die B-N-Bindungen in **1** (\varnothing 1.529 \AA) signifikant länger sind als üblich (ca. 1.35 \AA). Noch bedeutsamer sind die im Vergleich zu einer typischen B-B-Einfachbindung (ca. 1.75 \AA) relativ kleinen B-B-Abstände in **1** ($\text{B}_1\text{-B}_2$ 1.617(6) \AA , $\text{B}_1\text{-B}_3$ 1.623(6) \AA , $\text{B}_2\text{-B}_3$ 1.628(6) \AA), was auf einen beträchtlichen B-B-Mehrzahlbindungscharakter in den $[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]^{2-}$ -Dianionen hinweist (formale Bindungsordnung: 1.33). Diese Werte können mit den Parametern für Diboren-Radikalkationen (1.63–1.64 \AA)^[20] und neu-

trale/anionische Diborene (1.56–1.70 \AA) verglichen werden,^[19,21] für die B-B- π -Charakter und formale Bindungsordnungen zwischen 1.5 und 2 belegt wurden.

Die elektronische Struktur der aromatischen B_3 -Ringe wurde mithilfe von DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) auf dem BP86-Niveau untersucht (def2-TZVP-Basis für Na; def2-SVP für H, B, C, N, O).^[18] Die optimierte Geometrie von **1^{DFT}** (Hintergrundinformationen, Abbildung S7) weist vergleichbare Bindungsparameter auf, wie die durch Röntgenbeugung bestimmte Festkörperstruktur von **1**. Die Analyse relevanter Molekülorbitale (MOs) von **1^{DFT}** zeigt, dass sich die vier zusätzlichen Elektronen der $[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]^{2-}$ -Anionen in MOs befinden, die als antisymmetrische (HOMO; Orbital 390) sowie symmetrische Kombination (HOMO-1) der cyclisch-delokalisierten π -Orbitale der B_3 -Grundgerüste beschrieben werden können (Abbildung 2). Die elektronische Situation erinnert demnach stark an die der klassischen Hückel- π -Aromaten. Besonders erwähnenswert ist hierbei die Gestalt des HOMO-1, das die beiden B_3 -

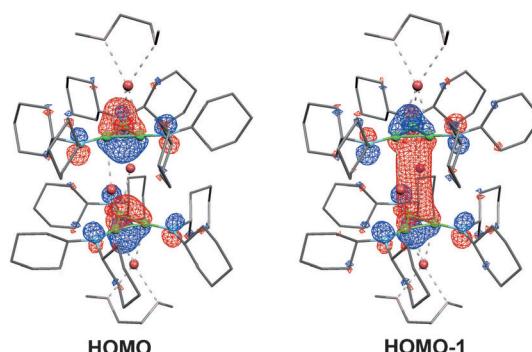


Abbildung 2. HOMO und HOMO-1 von **1^{DFT}**.

Einheiten über die Natriumatome Na_2/Na_2' hinweg miteinander verbindet und somit einen ersten Anhaltspunkt für die Stabilität des dimeren Aggregats liefert. Vergleichbare Orbitalwechselwirkungen werden auch bei typischen Metallocenen wie Ferrocen beobachtet, in dem ebenfalls zwei aromatische Ringsysteme durch ein Zentralmetall verknüpft sind.

Die dimere Struktur von **1** im Festkörper wird vermutlich auch in Lösung beibehalten, wie aus den berechneten ^{11}B -NMR-Parametern unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (THF) hervorgeht. So wird für die ^{11}B -NMR-Resonanz von **1^{DFT}** eine chemische Verschiebung δ = 22 ppm bestimmt (vgl. **1**: δ = 17 ppm, in $[\text{D}_8]\text{THF}$), wohingegen das freie $[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]^{2-}$ -Dianion, welches als Modell für ein solvenssepariertes Ionenpaar in Lösung dient, eine tieffeldverschobene ^{11}B -NMR-Resonanz bei δ = 29 ppm aufweist.

Weitere für die Stabilität von **1** relevante Faktoren gehen aus der NBO-Analyse („natural bond orbital“)^[23] von **1^{DFT}** hervor. Anwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung auf **1^{DFT}** offenbart starke, stabilisierende Wechselwirkungen zwischen den bindenden B-B-NBOs und 1) den antibindenden NBOs der gegenüberliegenden B-N-Bindungen (45–50 kcal mol $^{-1}$; z. B. $\text{BD}(\text{B}_1\text{-B}_2)\rightarrow\text{BD}^*(\text{B}_3\text{-N}_3)$ 45.49 kcal mol $^{-1}$) und

2) den unbesetzten Ein-Zentren-Valenzorbitalen LP* der Natriumatome ($8-10 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die berechneten Wiberg-Bindungsindizes (WBIs) der B-B-Bindungen in **1**^{DFT} (1.234–1.248) stimmen annähernd mit der formalen Bindungsordnung von 1.33 überein, was einen erheblichen B-B-Mehrfachbindungsanteil für den B₃-Ring belegt. Dagegen sind die niedrigen Werte für die WBIs der B-Na-Bindungen (0.031–0.036) charakteristisch für nichtkovalente, elektrostatische Wechselwirkungen.

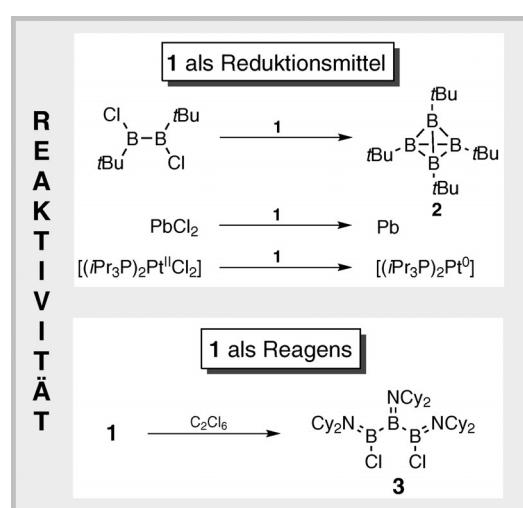
Die elektronische Struktur von **1** wurde zudem experimentell durch Cyclovoltammetrie (CV) in DME unter Verwendung von 0.05 M $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAr}^f_4]$ ($\text{Ar}^f = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) als Leitsalz untersucht.^[18] Der Einsatz von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAr}^f_4]$ war unerlässlich, um verlässliche Daten zu erhalten, da **1** umgehend mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ reagiert. Sogar PTFE-Oberflächen werden durch Lösungen von **1** in Sekunden unter Defluorierung angegriffen. Das Cyclovoltammogramm von **1** zeigt einen einzigen irreversiblen Oxidationsprozess bei einem außergewöhnlich negativen Potential von $E_{\text{pc}} = -2.42 \text{ V}$ (relativ zu Ferrocen/Ferrocenium; Hintergrundinformationen, Abbildung S5) an. Unseres Wissens wurde ein derartig hohes Oxidationspotential vorher noch nie für eine molekulare Spezies mit organischem Grundgerüst beobachtet.^[24,25] Dieser Befund lässt zudem ein energetisch sehr hoch liegendes HOMO für **1** erwarten, was durch DFT-Rechnungen eindeutig bestätigt wird ($E_{\text{HOMO}} = -1.85 \text{ eV}$). Um diese Werte besser einordnen zu können, bietet sich der Vergleich mit dem starken Bor-basierten Reduktionsmittel $\text{IiPr}(\text{iPr})\text{B} = \text{B}(\text{iPr})\text{IiPr}$ ($\text{IiPr} = 1,3\text{-Diisopropylimidazol-2-yliden}$) an, für das $E_{\text{HOMO}} = -2.60 \text{ eV}$ (DFT) und $E_{1/2} = -1.95 \text{ V}$ (CV) bestimmt wurden.^[21]

Das hohe Oxidationspotential von **1** spiegelt sich auch in dessen Reaktivität wider, die von Redoxprozessen dominiert wird. Ausgewählte Reaktionen von **1** sind in Schema 2 dargestellt. So wird $[(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2]$ von **1** leicht zu $[(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{Pt}^0]$ reduziert,^[26] und die Umsetzung mit 1,2-Dichlor-1,2-di-*tert*-butyldiboran(4) liefert unter Reduktion selektiv das Tetrahedran **2**.^[27] In beiden Fällen werden üblicherweise sehr starke Alkalimetall-basierte Reduktionsmittel wie Natrium/

Naphthalin bzw. Na/K-Legierung benötigt. Analog verläuft die Umsetzung von **1** mit PbCl_2 unter Bildung von elementarem Blei. Die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte von **1** hingegen konnte bisher noch nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Alle durchgeführten Reaktionen lieferten untrennbare Mischungen verschiedener Bor-haltiger Spezies, wobei die Hauptbestandteile der Reaktionsmischungen ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta = 40, 45$ und 70 ppm zeigen. Diese Befunde decken sich mit den Ergebnissen von Baudler et al. über die Reduktion von Cl_2BNEt_2 mit Kalium in Cyclohexan.^[28] Diese Reaktion resultierte in einem Gemisch verschiedener neutraler Cycloborane $\text{B}_n(\text{NEt}_2)_n$ ($n = 3, 4, 6$) und oktaedrischem $\text{B}_6(\text{NEt}_2)_6$ mit vergleichbaren ¹¹B-NMR-Verschiebungen, wobei nur letztere Spezies analytisch rein isoliert werden konnte. Die Cycloborane erwiesen sich hingegen als nicht stabil und konnten lediglich bis auf 57 Mol-% ($\text{B}_3(\text{NEt}_2)_3$) bzw. 68 Mol-% ($\text{B}_6(\text{NEt}_2)_6$) angereichert werden. $\text{B}_3(\text{NEt}_2)_3$ zersetzt sich beispielsweise rasch unter Bildung größerer Cycloborane $\text{B}_n(\text{NEt}_2)_n$. Wir vermuten demnach, dass die Oxidation von **1** zunächst mit der Bildung des neutralen Cyclotriborans $\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3$ verbunden ist, das anschließend zu größeren Aggregaten oligomerisiert. Alle Versuche, **1** selektiv unter Erhaltung des B₃-Rings zu oxidieren, waren bislang erfolglos. Lediglich die Oxidation von **1** mit C_2Cl_6 in DME verläuft mit hoher Selektivität unter Bildung eines einzigen Bor-haltigen Produkts, des Triborans **3**, wobei diese Umsetzung jedoch mit einer Ringöffnung einhergeht. **3** wurde in 79 % Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Hintergrundinformationen, Abbildung S6).^[18]

Trotz der aromatischen Natur ist **1** nicht nur hochreakтив, sondern auch mehr oder minder labil. Sowohl in Lösung, als auch im Festkörper zerstetzt sich **1** unter Normalbedingungen innerhalb von Tagen zu unbekannten farblosen Produkten, was vermutlich mit dem hohen Oxidationspotential und der immensen Ringspannung des starren B₃-Grundgerüsts (**1**: $\text{ΔB-B-B: } 60^\circ$, vgl. sp^2 -Borzentrum: 120°) zusammenhängt. Selbst bei Lagerung als Festkörper bei -30°C sind nach 6–7 Tagen bereits erste Zersetzungssymptome durch NMR-Spektroskopie nachweisbar. Die Stabilität von **1** in Lösung kann bei tiefen Temperaturen (-30°C) durch Verwendung von DME als Lösungsmittel merklich erhöht werden (2–3 Wochen). Dagegen verringert die Verwendung anderer Donorsolventien (THF, 1-Methoxy-2-ethoxyethan, Diglyme) oder anderer Reduktionsmittel die Stabilität der aromatischen $[\text{B}_3(\text{NCy}_2)_3]^{2-}$ -Einheit. Demzufolge ist es bislang nicht gelungen, die Li-, K-, Cs- und Mg-Gegenstücke von **1** durch Reduktion von Cl_2BNCy_2 mit einem Überschuss an elementarem Li, K und Cs bzw. mit Mg/Anthracen herzustellen. Obwohl ¹¹B-NMR-spektroskopische Studien die Bildung von zu **1** verwandten Spezies andeuten, verhindert deren geringe Stabilität jegliche Isolierung. Offensichtlich sind die Größe des Na^+ -Gegenions und die Koordination von zwei DME-Molekülen ausschlaggebend für die Bildung eines stabilen, dimeren Strukturmotivs, ohne das kein isolierbares Triboracyclopropenyl-Dianion entsteht.

Einen detaillierteren Einblick in die elektronische Struktur und das Ausmaß der Aromatizität des B₃-Rings geben DFT-Rechnungen (BP86/def2-SVP) an dem freien



Schema 2. Reaktivität von **1**.

$[B_3(NCy_2)_3]^{2-}$ -Dianion (**4**).^[18] Die berechneten geometrischen Parameter von **4** (Hintergrundinformationen, Abbildung S9) und die experimentell ermittelten Werte von **1** zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, weshalb **4** als geeignetes Modell angesehen werden kann. Der NICS(1)-Wert („nucleus-independent chemical shift“),^[4] berechnet 1 Å oberhalb des B_3 -Ringzentrums (-13.4 ppm), belegt den aromatischen Charakter von **4**, der ähnlich stark ausgeprägt ist wie in $[C_3H_3]^+$ (-14.1 ppm) und Benzol (-10.5 ppm) (BP86/def2-SVP). Vergleichbare Ergebnisse werden für die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE), einen häufig verwendeten energetischen Aromatizitätsdeskriptor, erhalten.^[4] Demnach liegt die ASE von **4** [$\Delta E = +31.7$ kcal mol $^{-1}$, siehe Gleichung (1), Abbildung 3A] in derselben Größenordnung wie die ASE des prototypischen Hückel- 2π -Aromaten $[C_3H_3]^+$ ($\Delta E = +29.3$ kcal mol $^{-1}$), während Ringspannungseffekte in diesem Fall vernachlässigbar sind [**4**: $\Delta E_{\text{strain}} = -41.9$ kcal mol $^{-1}$, siehe Gleichung (2), Abbildung 3A; $[C_3H_3]^+$: $\Delta E_{\text{strain}} = -36.9$ kcal mol $^{-1}$.^[23]

Die Gegenwart eines delokalisierten π -Elektronensystems in **4** wird durch die Analyse der Molekülorbitale bestätigt. Das HOMO von **4** ist von π -Symmetrie und cyclisch über das B_3 -Grundgerüst delokalisiert, was stark an die elektronische Situation in klassischen Hückel- π -Aromaten erinnert (Abbildung 3B). Dagegen sind das HOMO-1 und das HOMO-2 eindeutig dem B_3 - σ -Bindungsgerüst zuzuordnen (Hintergrundinformationen, Abbildung S10). Die Topologie der Gesamtelektronendichte in **4** wurde zudem mithilfe des AIM-Ansatzes („atoms in molecules“) untersucht.^[29] Erwartungsgemäß werden für alle B-B-Bindungen bindungskritische Punkte (BCPs) mit nahezu gleichen Elektronendichten $\rho(r)$ (0.14 a.u.) und ausgeprägten Elliptizitäten ε (0.38–0.39 a.u.) gefunden. Zusätzlich ist ein ringkritischer Punkt (RCP; $\rho(r) = 0.12$) im Zentrum der B_3 -Ringebene lokalisiert. Diese Ergebnisse decken sich mit AIM-Berechnungen zu $[C_3H_3]^+$ (BCPs: $\rho(r) = 0.21$; $\varepsilon = 0.30$) und Benzol

(BCPs: $\rho(r) = 0.20$; $\varepsilon = 0.30$). Die delokalisierte Bindungssituation in **4** wird auch durch Auftragen des Laplace-Operators der berechneten Elektronendichte in der Ebene des B_3 -Rings veranschaulicht (Abbildung 3C). Hier wird eine gleichmäßige Verteilung der Bereiche lokaler Ladungsanhäufung über alle Atome hinweg erhalten.

Ähnliche Ergebnisse liefert die Analyse der Elektronen- lokalisierungsfunktion (ELF),^[30] berechnet für die Gesamtzahl aller Elektronen von **4**. Hier werden disynaptische Valenzbassins für B1-B2, B1-B3 und B2-B3 [je 2.57 Elektronen (e)] mit nahezu gleicher Gestalt gefunden (Abbildung 3D). Die wichtigsten Orbitalbeiträge zu V(B1,B2), V(B1,B3) und V(B2,B3) gehen von den bindenden B-B- σ (HOMO-1: 0.81/0.05/0.60; HOMO-2: 0.16/0.92/0.38; Koeffizienten in a.u.) und B_3 - π -Wechselwirkungen (HOMO: 0.40/0.40/0.40) aus. Sowohl $[C_3H_3]^+$ [V(C,C): je 2.41 e], als auch Benzol [V(C,C): je 2.76 e] zeigen analoge ELF-Oberflächen und einen vergleichbaren Besetzungsgrad relevanter Valenzbassins (Hintergrundinformationen, Abbildung S12), wodurch die Beschreibung von **1** und **4** als klassische Hückel- π -Aromaten zusätzlich untermauert wird.

Somit belegt diese Arbeit, dass auch Hückel- π -Systeme mit einem Grundgerüst aus Boratomen realisierbar sind. Mit $Na_4[B_3(NCy_2)_3] \cdot 2$ DME konnte erstmalig ein leichteres Analogon des klassischen Hückelaromaten $[C_3H_3]^+$ isoliert und charakterisiert werden. Um letztendlich zu stabilen Systemen des $[B_3(NCy_2)_3]^{2-}$ -Dianions zu gelangen, mussten jedoch mehrere Voraussetzungen erfüllt werden. So waren die Wahl 1) des Gegenions, 2) eines geeigneten Lösungsmittels sowie 3) einer passenden Ligandarchitektur zur kinetischen Stabilisierung essenziell für die Isolierung von $Na_4[B_3(NCy_2)_3] \cdot 2$ DME. DFT-Rechnungen zufolge ist $[B_3(NCy_2)_3]^{2-}$ ein klassischer Hückel-Aromat mit einem cyclisch-delokalisierten π -Elektronensystem, weshalb $Na_4[B_3(NCy_2)_3] \cdot 2$ DME als der leichteste, experimentell zugängliche Hückel- π -Aromat überhaupt angesehen werden kann.

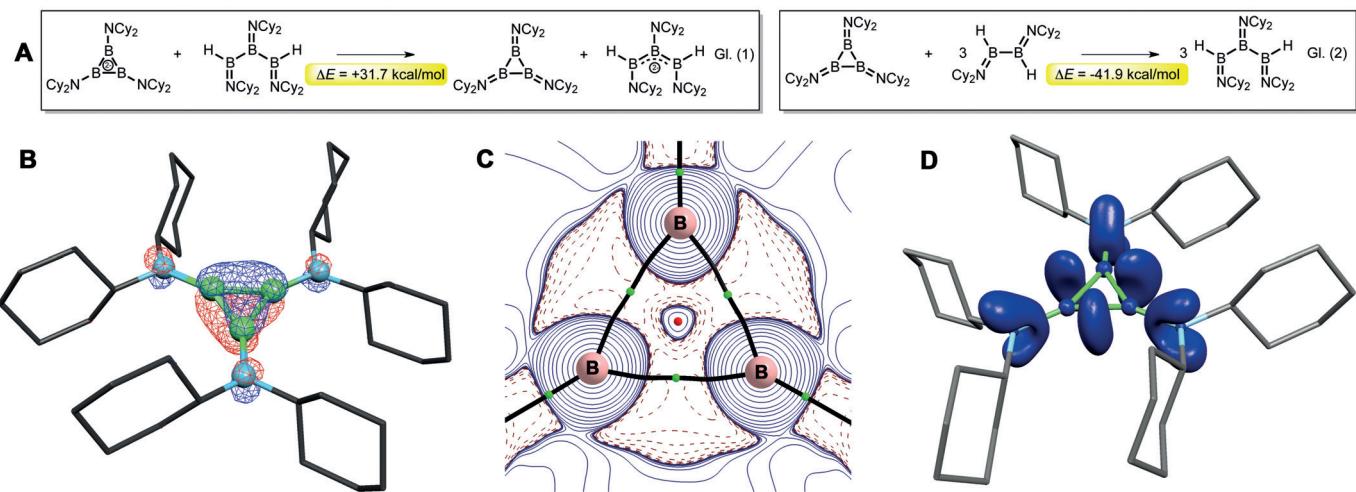


Abbildung 3. Theoretische Bindungsanalyse von **4**. A) Zur Abschätzung der aromatischen Stabilisierungsenergie [ASE; Gl. (1)] und Ringspannung [Gl. (2)] verwendete Gleichungen.^[15] B) HOMO von **4**. C) Topologie der Ladungsdichte in der B_3 -Ringebene (Laplace-Operator). Bereiche lokaler Ladungsverarmung sind in durchgezogenen Linien dargestellt, Bereiche lokaler Ladungsanhäufung in gestrichelten Linien. Bindungs- und ringkritisches Punkte sind ebenfalls gezeigt. D) Oberfläche der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF). Nur die disynaptischen Valenzbassins mit Beteiligung der Boratome sind abgebildet.

Stichwörter: Aromatizität · Bor · Dichtefunktionaltheorie · Mehrfachbindungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15084–15088
Angew. Chem. **2015**, *127*, 15299–15303

- [1] A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3436.
- [2] P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
- [3] M. Randić, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.
- [4] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2842.
- [5] T. M. Krygowski, H. Szatylowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusia, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6383.
- [6] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204.
- [7] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1940**.
- [8] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6596; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6716.
- [9] K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschke, *Science* **2010**, *327*, 564.
- [10] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6099.
- [11] Y. Wang, G. H. Robinson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2.
- [12] L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229.
- [13] J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 355.
- [14] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903.
- [15] A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961.
- [16] W. Mesbah, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1717; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1758.
- [17] M. Hofmann, A. Berndt, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 224.
- [18] Details zu den Experimenten sowie den spektroskopischen, kristallographischen und theoretischen Untersuchungen können den Hintergrundinformationen entnommen werden.
- CCDC CCDC1413704 (**1**) und 1413705 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [19] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069.
- [20] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797.
- [21] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366.
- [22] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [23] NBO 6.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [24] H. S. Farwaha, G. Bucher, J. A. Murphy, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8073.
- [25] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [26] A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15499.
- [27] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199.
- [28] M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149.
- [29] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [30] A. Savin, O. Jespen, J. Flad, O. K. Anderson, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186.

Eingegangen am 16. September 2015
 Online veröffentlicht am 4. November 2015