

Lewis-Addukte

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509289
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509289

Dative Wechselwirkungen einer Bor-zentrierten Lewis-Base mit Gruppe-13-Elementen

Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Leanne Pentecost, Krzysztof Radacki, Alfredo Vargas und Qing Ye

Abstract: Die Verwendung einer elektronenreichen, monovalenten Borspezies erlaubt die Bildung von Addukten mit Gruppe-13-Lewis-Säuren, wobei sowohl Bor als auch Stickstoff als Donorzentrum dienen können. Während die harte Lewis-Säure AlCl_3 an ein Stickstoffatom der Lewis-Base koordiniert, binden die weicheren Lewis-Säuren GaX_3 (Cl, Br, I) an das Borzentrum. Mit Letzteren werden hierbei erstmalig Lewis-Addukte zwischen einer Bor-zentrierten Lewis-Base und einer Hauptgruppenelement-Lewis-Säure ohne Clusterartiges Strukturmotiv gebildet.

Trotz Einbeziehung aller Valenzelektronen der Gruppe-13-Elemente in kovalente Bindungen fehlen diesen Atomen immer noch zwei Elektronen zum Erreichen eines Elektronen-Oktetts. Infolgedessen besitzen sie ein unbesetztes Orbital, welches potenziell mit Elektronen gefüllt werden kann. Dieser grundlegende Befund spiegelt sich in einem Großteil der Chemie der Gruppe-13-Elemente wider und hat Chemiker seither inspiriert, dieses leere Orbital auf ungewöhnliche Weise mit Elektronen zu füllen. So führt dessen Besetzung durch Koordination von Anionen (X^-) oder Lewis-Basen (L) an „an“-Spezies der Gruppe-13 zur Bildung von stabilen, vierfach-koordinierten „at“-Komplexen (ER_3X^-) bzw. Lewis-Addukten ($\text{L} \rightarrow \text{ER}_3$). Im Gegensatz dazu resultiert die reine Ein- bzw. Zweielektronenreduktion derartiger Verbindungen üblicherweise in einer deutlichen Destabilisierung der Systeme. Nichtsdestotrotz hat sich dank der wegweisenden Arbeiten von Berndt, Nöth und Power^[1] die Reduktion des Zentralatoms bzw. einer benachbarten Element-Halogen-Bindung zur Methode der Wahl für die Realisierung von neuartigen Mehrfachbindungssystemen, Anionen und Radikalen auf der Basis des Elements Bor und anderer Gruppe-13-Elemente entwickelt.^[2–4]

Lange Zeit versuchten verschiedene Arbeitsgruppen erfolglos, ein nukleophiles Borylanion durch Reduktion von

Halogenboranen zu generieren.^[5] Erst 2006 waren diese Bemühungen letztendlich von Erfolg gekrönt, als Yamashita, Nozaki und Mitarbeiter über die Reduktion eines 2-Brom-1,3,2-diazaborols unter Bildung einer Boryllithium-Spezies berichteten (Typ **I**; Abbildung 1).^[6,7] Nachfolgende Arbeiten haben eindrucksvoll den nukleophilen Charakter dieser Verbindung sowie deren Derivate belegt. Inspiriert durch diese Ergebnisse konnten auch eine Reihe weiterer anionischer Spezies mit Bor-zentrierter Nukleophilie isoliert werden. Hierzu zählen ein Metalloborylanion (**II**),^[8] Borylanionen (**III**),^[9] das Tricyanoborandiyldianion (**IV**)^[10] und ein Carben-stabilisiertes Dicyanoborylanion (**V**).^[11] Obwohl der Bor-zentrierte nukleophile Charakter von **II** und **III** fraglich bleibt, insbesondere nach der jüngsten Beobachtung von eindeutigem Radikalverhalten von **III**,^[9c] sind nukleophile, Bor-zentrierte Anionen längst keine chemische Rarität mehr.

Der Nachweis von reiner Lewis-Basizität bei neutralen Borspezies stellt hingegen immer noch eine große Herausforderung dar. Während diese Eigenschaft für Verbindungen der leichteren Gruppe-14- bis Gruppe-16-Elemente ausreichend gut dokumentiert ist, war ein analoges Verhalten von Gruppe-13-Spezies bis vor kurzem auf 1) die schwereren Gruppe-13-Elemente^[12] sowie 2) ein nichtklassisches Addukt des Lewis-basischen BC_5Me_5 -Clusters mit einer dativen $\text{B} \rightarrow \text{B}$ -Wechselwirkung beschränkt.^[13] Der aussichtsreichste Ansatz zur Realisierung neutraler, Lewis-basischer Borverbindungen wurde jedoch von Bertrand mit der Synthese

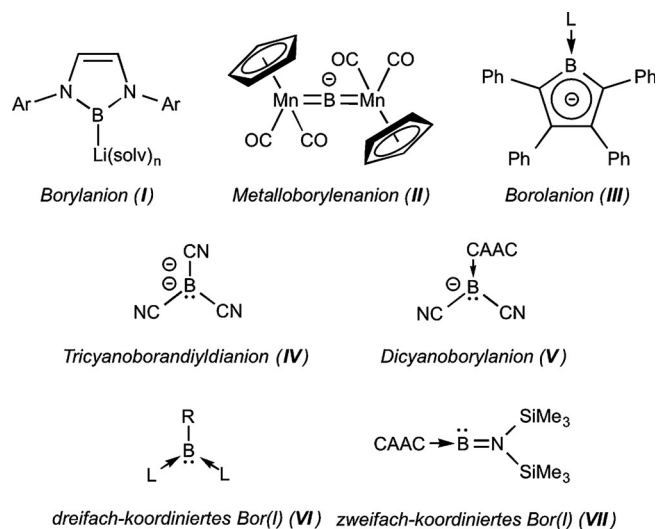


Abbildung 1. Allgemeine Darstellung der jüngst entdeckten Verbindungsklassen mit elektronenreichen Borzentren [solv = Ether-Lösungsmittel, L = Lewis-Donor, CAAC = cyclisches (Alkyl)(amino)carben].

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. K. Radacki, Dr. Q. Ye

Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/>

L. Pentecost, Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (UK)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509289> zu finden.

monovalenter Borspezies der Form RBL_n (**VI** und **VII**, Abbildung 1; $n = 1, 2$; $L = CAAC = \text{cyclisches (Alkyl)-(amino)carben}^{[14]}$) unter reduktiven Bedingungen entwickelt.^[15] Das große Potenzial dieser Strategie wurde im darauffolgenden Jahr durch theoretische Studien zu Addukten monovalenter Borspezies mit den Lewis-Säuren $[AuCl]$ und BH_3 untermauert.^[16] Während die ursprünglichen Arbeiten zu Bor(I)-Spezies der Form **VI** einen endgültigen Beleg für die Lewis-Basizität dieser Verbindungsklasse schuldig geblieben sind, konnte jedoch deren Brønsted-Basizität durch Protonierungsversuche nachgewiesen werden.^[15,17] Der Lewis-basische Charakter des Borzentrums in Verbindungen vom Typ **VI** wurde letztendlich durch Experimente von Kinjo mit Oxazoliden-basierten Borylenspezies demonstriert, welche an neutrale $[Cr(CO)_5]$, $[CuCl]$, $[AuCl]$ und kationische $[Au(NHC)]^+$ Übergangsmetallfragmente unter Ausbildung von Bor-Donorkomplexen zu koordinieren vermögen.^[17] Kinjo und Mitarbeiter beobachteten zudem kürzlich ein formal nukleophiles Verhalten einiger neutraler, elektronenreicher Borheterocyklen.^[18] Trotz intensiver Bemühungen und dem stetig wachsenden Interesse an elektronenreichen Borverbindungen konnte bisher noch kein klassisches Lewis-Säure/Base-Addukt einer Bor-zentrierten Lewis-Base mit einer Hauptgruppenelement-Lewis-Säure experimentell verwirklicht werden. Uns gelang nun erstmalig die Synthese und Charakterisierung eines derartigen Lewis-Addukts durch Verwendung der elektronenreichen Lewis-Base $DurB(CNDipp)_2$ (**1**).

Kürzlich haben wir eine neue Route zur Herstellung von zweifach donorstabilisierten, monovalenten Bor(I)-Verbindungen durch baseninduzierte Freisetzung von Borylenliganden aus Übergangsmetallborylenkomplexen vorgestellt.^[19] Dieser Ansatz unterscheidet sich grundlegend von den Strategien von Bertrand^[15] und Kinjo,^[17] da in der letzten Synthesestufe (Zugabe von Isonitrilen oder CO) harsche reduktive Bedingungen vermieden werden können. Anfängliche Versuche zur Koordination der Lewis-Base $DurB(CNDipp)_2$ (**1**, $Dur = 2,3,5,6\text{-Tetramethylphenyl}$, $Dipp = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$) an verschiedene Gruppe-13-Lewis-Säuren zeigten meist einen unselektiven Verlauf und resultierten in komplexen Produktgemischen. Die Umsetzung mit $AlCl_3$ als Lewis-Säure hingegen verläuft deutlich selektiver, und das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung lässt die Bildung einer neuen Bor-haltigen Spezies (**2**) mit einem tieffeldverschobenen ^{11}B -NMR-Signal erkennen ($\delta = -8.7$; vgl. **1**: $\delta = -20.8$; Abbildung 2). Dieser Tieffeldshift erscheint auf den ersten Blick nicht überraschend, da die Quaternisierung des elektronenreichen Borzentrums von **1** mit einer Lewis-Säure vermutlich zu einer Verringerung der Elektronendichte am Borkern und somit einer Entschirmung führen sollte. Wie weiterführende spektroskopische Studien gezeigt haben, gibt diese Argumentation die tatsächlichen Bindungsverhältnisse in **2** jedoch nicht korrekt wieder. Verbindung **2** kann nach Aufarbeitung in mäßigen Ausbeuten in Form gelber Kristalle isoliert werden. Die 1H -NMR- und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **2** in Lösung deuten die Gegenwart von drei chemisch nichtäquivalenten Isopropylgruppen in einem relativen Verhältnis von 1:1:2 an, ein Befund, der nicht mit einer Bor-zentrierten Lewis-Adduktstruktur vereinbar ist.

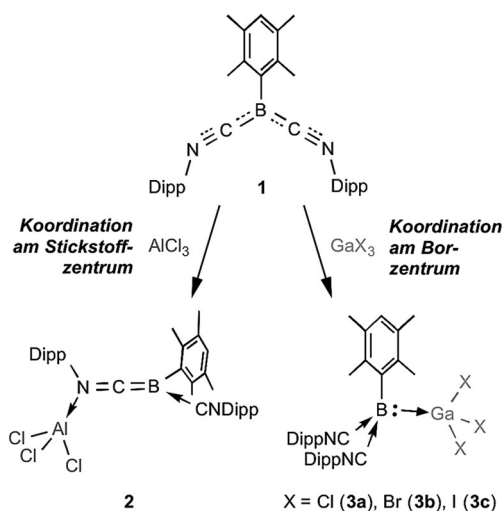


Abbildung 2. Synthese von **2** und **3a–c**. $Dipp = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$.

Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigen die unsymmetrische Natur von **2**. Demnach bindet die Lewis-Säure $AlCl_3$ nicht an das Borzentrum, sondern an eines der Stickstoffatome von $DurB(CNDipp)_2$ (Abbildung 3), weshalb die beiden Isonitrilliganden in **2** deutlich unterschiedliche Umgebungen aufweisen. Während ein Isonitrilligand eine typische, nahezu lineare Anordnung einnimmt (Winkel um $C2$ und $N2 > 175^\circ$), führt die Koordination der Lewis-Säure an das Stickstoffatom $N1$ zu einer starken Abwinkelung des zweiten Liganden unter Bildung einer 1-Aza-3-boraalleneinheit. Dies spiegelt sich auch in den strukturellen Parametern beider Fragmente wider. So werden beispielsweise deutliche Unterschiede in den $B-C(N)$ - und $(B)C-N$ -Abständen ($B-C1$ 1.410(3), $B-C2$ 1.535(3) Å; $C1-N1$ 1.266(5), $C2-N2$ 1.147(2) Å) sowie ein annähernd rechter Winkel zwischen den $C11-N1-Al$ - und $C3-B-C2$ -Ebenen (87.06°) des Azaboraallenliganden gefunden, wobei sich letzterer Befund mit den Beobachtungen in der klassischen organischen Allenchemie deckt. Die $N-Al$ -Bindungslänge in **2** (1.89(4) Å) liegt in dem für dative $N(sp^2)-AlCl_3$ -Wechselwirkungen charakteristischen Bereich, auch wenn die exakte Bestimmung der $N-Al$ -Bindungslänge durch eine Fehlordnung in der Kristallstruktur erschwert wird.^[20] Somit erscheint eine Beschreibung von **2** als 1-Aza-3-boraallen, stabilisiert durch Koordination einer Lewis-Säure ($AlCl_3$) und einer Lewis-Base ($CNDipp$), definitiv gerechtfertigt.

Die einzigen anderen Gruppe-13-Lewis-Säuren, die eine selektive Reaktion mit **1** unter Bildung stabiler Produkte eingehen, sind die Trihalogengallane GaX_3 ($X = Cl, Br, I$). So zeigen die ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen jeweils nur ein einziges, im Vergleich zu **1** ($\delta = -20.8$) hochfeldverschobenes ^{11}B -NMR-Signal ($X = Cl$, **3a**, $\delta = -31.2$; $X = Br$, **3b**, $\delta = -28.0$; $X = I$, **3c**, $\delta = -27.1$), was im Einklang mit vierfach-koordinierten Borzentren steht. Alle Versuche, Verbindungen **3a** und **3b** als analysereine Feststoffe zu isolieren, waren jedoch erfolglos. Stattdessen wurden nach Aufarbeitung nur braune Öle erhalten, deren NMR-spektroskopische Daten die Gegenwart von **1** sowie von Zersetzungsprodukten andeuteten. Trotzdem gelang eine zuverlässige Charakterisierung von **3a** und **3b** durch Analyse der 1H -NMR-, $^{11}B\{^1H\}$ -

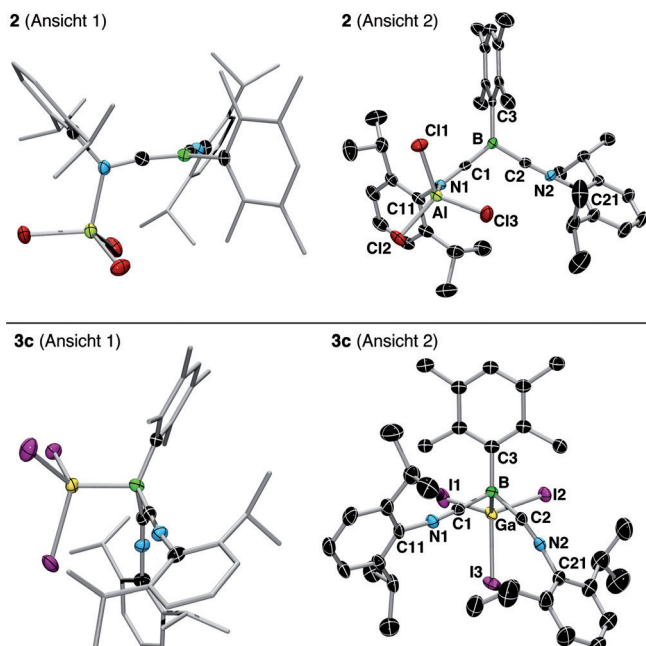


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **2** und **3a** im Festkörper. Wasserstoffatome, Lösungsmittel und einige Kohlenstoffellipsoide sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2**: B–C1 1.410(3), B–C2 1.535(3), B–C3 1.586(3), C1–N1 1.266(5), C2–N2 1.147(2), N1–Al 1.89(4), \angle Al–Cl 2.109(1); Al–N1–C1 113.8(3), C11–N1–C1 121.2(4), N1–C1–B 171.6(3), C1–B–C2 113.18(16), B–C2–N2 175.54(19), C2–N2–C21 179.4(2), $\Sigma(\chi_B)$ 359.88, $\Sigma(\chi_{N1})$ 359.91, $\Sigma(\chi_{AlCl})$ 338.27, \angle (Ebene C11–N1–Al)/(Ebene C3–B–C2) 87.06. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3c**: B–C1 1.57(1), B–C2 1.55(1), B–C3 1.59(2), C1–N1 1.15(1), C2–N2 1.15(1), B–Ga 2.179(9), \angle Ga–I 2.581(1); C11–N1–C1 172.1(8), N1–C1–B 177.8(8), C1–B–C2 99.3(6), B–C2–N2 167.3(8), C2–N2–C21 173.6(7), $\Sigma(\chi_{CBC})$ 336.21, $\Sigma(\chi_{Ga})$ 321.70.

NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen. Lediglich das Addukt **3c** mit GaI_3 konnte in mäßigen Ausbeuten als analysenreiner Feststoff in Form gelber Kristalle isoliert werden. In den ^1H -NMR- und den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Addukte **3a–c** werden jeweils ein einziges Signal für die CH- bzw. zwei Signale für die CH_3 -Einheiten der Isopropylgruppen beobachtet, was eine symmetrische Koordination der beiden CNDipp-Liganden vermuten lässt. Zusammen mit der chemischen Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanzen stützen die NMR-Parameter somit eine Koordination der Lewis-Säuren GaX_3 an das Boratom von **1**.

Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **3c** (Abbildung 3) untermauert die spektroskopischen Befunde und belegt die ungestörte Koordination der GaI_3 -Einheit an das Borzentrum, welches selbst deutlich pyramidalisiert ist ($\Sigma(\chi_{CBC})$ 336.21°). Die B–Ga-Bindungslänge in **3c** (2.179(9) Å) liegt interessanterweise in derselben Größenordnung wie für dative B–Ga-Bindungen entgegengesetzter Polarität ($\text{Ga} \rightarrow \text{B}$, 2.11–2.19 Å),^[12,13] ist aber eindeutig größer als für kovalente Ga–B-Wechselwirkungen (2.04–2.10 Å).^[7] Dennoch zeigt auch das GaI_3 -Fragment von **3c** eine ausgeprägte Pyramidalisierung ($\Sigma(\chi_{IGaI})$ 321°), welche deutlich stärker ist als bei allen anderen Addukten von GaI_3 mit Gruppe-15/16-Lewis-Basen (328–345°),^[20] was möglicherweise mit dem

großen sterischen Anspruch der Lewis-Base **1** zusammenhängt. Das Ausmaß der π -Rückbindung zur CNR-Einheit kann mithilfe des Isonitril-C–N–C-Winkels verlässlich abgeschätzt werden. Dieser ist in **3c** ($\angle \text{C–N–C}$ 172.1(8), 173.6(7)°) deutlich größer als in der Vorstufe **1** ($\angle \text{C–N–C}$ 149.9(2), 145.2(2)°), wohingegen der ungestörte Isonitrilligand in **2** ein größeres Ausmaß an Linearität (179.4(2)°) zeigt. Aufgrund einer Fehlordnung in der Kristallstruktur von **3c** ist leider keine Diskussion der Strukturparameter der B–C- und C–N-Bindungen möglich.

Einen detaillierten Einblick in die Natur der dativen Bindung zwischen der monovalenten Lewis-Base **1** und den Lewis-Säuren EX_3 geben DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) auf dem OLYP/TZP-Niveau (Details zu den Rechnungen können den Hintergrundinformationen entnommen werden). Hierbei wurden sowohl die experimentell beobachteten Addukte **2**, **3a** und **3c**, als auch deren hypothetische Isomere **2'** ($\text{B} \rightarrow \text{Al}$), **3a'** ($\text{N} \rightarrow \text{Ga}$) und **3c'** ($\text{N} \rightarrow \text{Ga}$) berücksichtigt. Der Vergleich der elektronischen Gesamtenergien zeigt, dass das $\text{N} \rightarrow \text{AlCl}_3$ -Addukt **2** 10.0 kcal mol^{–1} stabiler ist als das hypothetische $\text{B} \rightarrow \text{AlCl}_3$ -Isomer **2'**. Im Gegensatz dazu sind die Energieunterschiede zwischen den $\text{B} \rightarrow \text{Ga}$ -Addukten **3a/3c** und den hypothetischen $\text{N} \rightarrow \text{Ga}$ -Addukten **3a'/3c'** sehr klein. So ist eine $\text{N} \rightarrow \text{GaCl}_3$ -Wechselwirkung energetisch nur um 0.69 kcal mol^{–1} gegenüber einer $\text{B} \rightarrow \text{GaCl}_3$ -Wechselwirkung bevorzugt, während eine $\text{B} \rightarrow \text{GaI}_3$ -Wechselwirkung energetisch um 0.33 kcal mol^{–1} günstiger ist als das entsprechende $\text{N} \rightarrow \text{GaI}_3$ -Koordinationsmuster.

Der Fragmentierungsansatz basiert auf den Arbeiten von Morokuma^[21] und Ziegler/Rauk,^[22] und beinhaltet die Zerlegung der Wechselwirkungsenergien zwischen zwei oder mehreren zweckmäßig gewählten Molekülfragmenten, die durch Zusammenfügen das relevante Zielmolekül ergeben. Die durch Zerlegung der $\text{B/N} \rightarrow \text{E}$ -Wechselwirkungen bestimmten Energiebeiträge sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In jedem untersuchten Fall ist die $\text{B} \rightarrow \text{E}$ -Wechselwirkung energetisch gegenüber der entsprechenden $\text{N} \rightarrow \text{E}$ -Wechselwirkung favorisiert, wie aus den negativeren Wechselwirkungsenergien E_{int} hervorgeht. Die Unterschiede sind in den Galliumaddukten jedoch stärker ausgeprägt, was wiederum die energetische Bevorzugung der $\text{B} \rightarrow \text{Ga}$ -Wechselwirkung im Vergleich zu einer hypothetischen $\text{B} \rightarrow \text{Al}$ -Wechselwirkung hervorhebt. Hierbei werden die signifikant stärkeren, destabilisierenden Pauli-Wechselwirkungen E_{Pauli} zwischen den weichen Atomen Bor und Gallium durch die stärkeren attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen sowie die stärkeren Orbitalwechselwirkungen kompensiert. Letzter Befund ist vermutlich auf eine bessere Orbitalüberlappung der beiden weichen Atome zurückzuführen.

Im Einklang mit der experimentell beobachteten Präferenz der Ga-basierten Lewis-Säuren, an das Borzentrum zu koordinieren, weisen die Wiberg-Bindungsindizes der $\text{B} \rightarrow \text{Ga}$ -Bindungen in **3a** (WBI: 0.496) und **3c** (WBI: 0.467) größere Werte auf als für die $\text{B} \rightarrow \text{Al}$ -Bindung in **2'** (WBI: 0.398), obwohl der berechnete B–Ga-Abstand in **3c** ca. 7 % länger ist als der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Wert (berechnete Strukturparameter sind aus den Abbildungen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen ersichtlich). Interessanterweise bewahren sich die Boratome in den

Tabelle 1: Zerlegung der Wechselwirkungsenergien (kcal mol^{-1}) für die B/N \rightarrow E-Wechselwirkungen in **2/2'**, **3a/3a'** und **3c/3c'**.

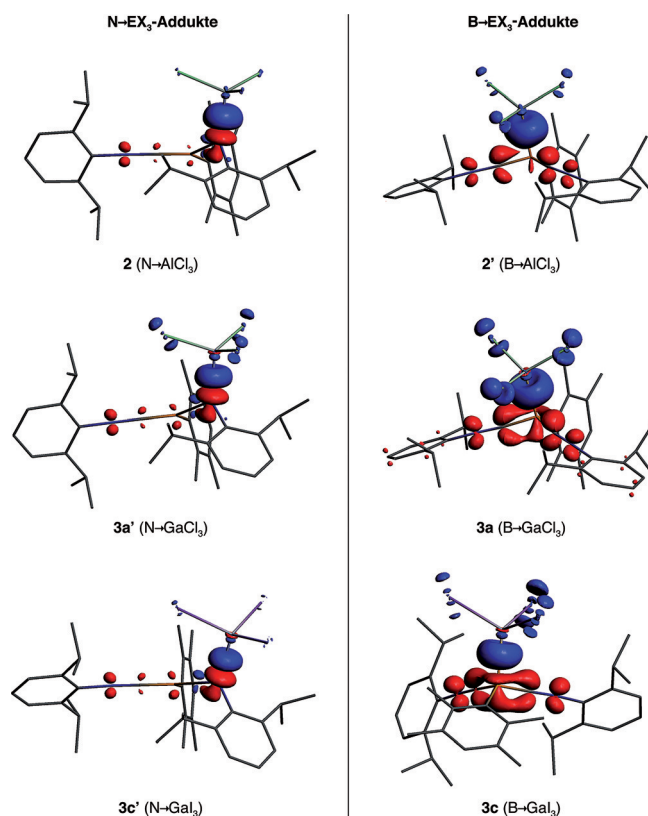
	2' B \rightarrow AlCl ₃	2 N \rightarrow AlCl ₃	3a B \rightarrow GaCl ₃	3a' N \rightarrow GaCl ₃	3c B \rightarrow GaI ₃	3c' N \rightarrow GaI ₃
E_{el}	-50.60	-54.71	-65.52	-51.81	-62.99	-45.48
E_{orb}	-61.54	-50.50	-78.22	-47.95	-76.62	-44.83
E_{Pauli}	70.84	71.25	95.47	73.13	97.45	71.54
$E_{\text{int}}^{[a]}$	-41.30	-33.95	-48.27	-26.64	-42.15	-18.77

[a] Gesamtwechselwirkungsenergie $E_{\text{int}} = E_{\text{el}} + E_{\text{orb}} + E_{\text{Pauli}}$.

B \rightarrow E-Addukten **2'**, **3a** und **3c** eine signifikant negative Partialladung (-0.320 , -0.268 , -0.201), obwohl sie durch die Koordination der Lewis-Säure Elektronendichte an diese abgeben. Die Grenzorbitale von **2/2'**, **3a/3a'** und **3c/3c'** sind in den Hintergrundinformationen als Abbildung S3 und S4 dargestellt. Wie aus deren Analyse hervorgeht, bestehen die HOMOs der B \rightarrow E-Addukte **2'**, **3a** und **3c** zu einem Großteil aus Beiträgen der dativen B \rightarrow Al/Ga-Wechselwirkungen (σ -Hinbindung). Bei den N \rightarrow EX₃-Addukten **2**, **3a'** und **3c'** wird die dative N \rightarrow EX₃-Wechselwirkung, welche von antibindenden N-C- π^* -Orbitalen ausgeht, durch die Orbitale HOMO bzw. HOMO-1 wiedergegeben.

Der durch Kombination von **1** mit den Lewis-Säuren AlCl₃, GaCl₃ und GaI₃ einhergehende Ladungsfluss kann mithilfe des ETC-NOCV-Ansatzes verdeutlicht werden.^[23,24] Die entsprechenden Deformations-Elektronendichtekarten von **2/2'**, **3a/3a'** und **3c/3c'** sind in Abbildung 4 gezeigt. In allen Fällen wird ein Elektronenfluss von der Lewis-Base **1** zu den Zentralatomen der Lewis-Säuren EX₃ gefunden. Aus der Analyse geht auch hervor, dass bei Koordination der Lewis-Säure an das Stickstoffende eines Isonitrilliganden von **1** die Elektronendichte nahezu ausschließlich vom Stickstoffkern selbst stammt und dass der Beitrag des benachbarten π -Systems vernachlässigbar ist. Im Gegensatz dazu wird bei Koordination der Lewis-Säure an das Borzentrum Elektronendichte vom gesamten NCBCN- π -System bereitgestellt, was somit den delokalisierten Charakter von RB(CNR)₂-Spezies unterstützt.^[19]

Diese Arbeit belegt den Lewis-basischen Charakter von DurB(CNDipp)₂ (**1**), wodurch erstmalig ein klassisches Lewis-Addukt einer Bor-zentrierten Lewis-Säure mit einer Hauptgruppenelement-Lewis-Base verwirklicht werden konnte. Im Einklang mit dem HSAB-Prinzip (hard-soft acid-base) bindet die harte Lewis-Säure AlCl₃ hierbei an das harte Stickstoffzentrum des Isonitrilliganden, wohingegen die weicheren Lewis-Säuren GaX₃ die Koordination an das elektronenreiche Boratom bevorzugen. Diese Befunde sind im Einklang mit den Ergebnissen von Kinjo und Mitarbeitern, die dem Boratom in monovalenten, Bor-zentrierten Lewis-Basen der Form RBL₂ aufgrund deren bevorzugter Koordination an das weiche Übergangsmetall Gold einen eher weichen Charakter zugeschrieben haben. Wir konnten nun demonstrieren, dass monovalente Borspezies auch als effektive und weiche Lewis-Basen gegenüber Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren wirken können. Es ist sogar denkbar, dass durch Feinabstimmung der Härte verwandter Spezies eine zielgerichtete Beeinflussung der Lewis-basischen Reaktivität möglich werden könnte.

**Abbildung 4.** Deformations-Elektronendichtekarten (ETS-NOCV) von **2/2'**, **3a/3a'** und **3c/3c'**: Fluss der Elektronendichte (rot \rightarrow blau) bei Kombination der Lewis-sauren und Lewis-basischen Fragmente.

Danksagung

Wir danken dem European Research Council (H.B.), der Universität Sussex (A.V.) sowie dem EPSRC (A.V.) für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Alane · Bor · Dative Bindungen · Gallane · Lewis-Addukte

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 436–440
Angew. Chem. **2016**, 128, 447–451

- [1] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 870–871; *Angew. Chem.* **1981**, 93, 903–904; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236; c) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 368–375; d) H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937; e) C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 388–390; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 451–453; f) X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 717–719; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 761–762; g) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1082–1083; *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1075–1076; h) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2715–2717; i) P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 443–447.
- [2] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463–3503; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213; c) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877–3923; d) H.

- Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277.
- [3] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [4] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801; d) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ulrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308; e) P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4436–4440; f) 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; g) P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917–15920; h) F. A. Perras, W. C. Ewing, T. Dellermann, J. Böhnke, S. Ulrich, T. Schäfer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3378–3382; i) R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13090–13094; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13282–13286; j) H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409–10413; k) 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; l) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369.
- [5] a) L. Weber, M. Schneider, P. Lönnecke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3459–3464; b) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5595–5609.
- [6] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70; c) H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1946–1948; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990–1992.
- [7] a) K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11449–11451; b) N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461–4465; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4537–4541; c) N. Dettenrieder, C. O. Hollfelder, L. N. Jende, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *Organometallics* **2014**, *33*, 1528–1531; d) N. Dettenrieder, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 886–889; e) N. Dettenrieder, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15760–15770; f) A. V. Protchenko, D. Dange, J. R. Harmer, C. Y. Tang, A. D. Schwarz, M. J. Kelly, N. Phillips, R. Tirfoin, K. H. Birj Kumar, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 315–319.
- [8] a) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; b) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9916–9919; c) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreich, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320.
- [9] 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. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; c) R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453–5457; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5557–5561.
- [10] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294.
- [11] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742.
- [12] a) J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950–951; b) N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 1866–1867; c) R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538–8539; d) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667–2679; e) R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794–4799; f) K. Yurkerwich, D. Buccella, J. G. Melnick, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2008**, 3305–3307; g) K. Yurkerwich, D. Buccella, J. G. Melnick, G. Parkin, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 210–214; h) K. Yurkerwich, G. Parkin, *J. Cluster Sci.* **2010**, *21*, 225–234; i) K. Yurkerwich, M. Yurkerwich, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12284–12295.
- [13] P. Griewe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1927–1929.
- [14] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [15] a) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; b) D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839; c) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379.
- [16] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676–5692.
- [17] a) L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280–9283; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9434–9437; b) L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2893–2902.
- [18] a) D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7340; b) D. Wu, R. Ganguly, Y. Li, S. N. Hoo, H. Hirao, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7150–7155; c) B. Su, Y. Li, R. Ganguly, J. Lim, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11274–11277.
- [19] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [20] The Cambridge Crystallographic Database. http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, Version 5.35 (Cambridge Crystallographic Data Centre, November 2013).
- [21] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294–300.
- [22] T. Ziegler, A. Rauk, E. J. Baerends, *Theo. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261–271.
- [23] M. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [24] M. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics* **2009**, *28*, 3727–3733.

Eingegangen am 5. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 24. November 2015