

## Aromatizität

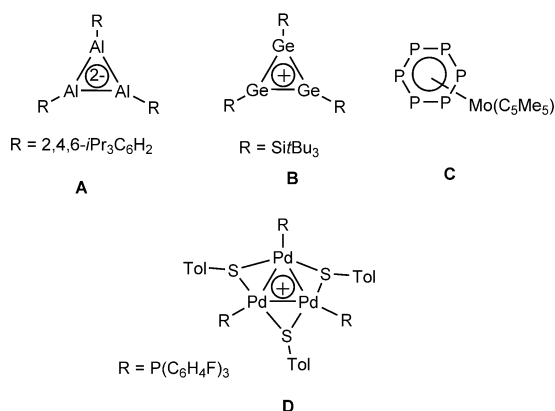
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510689  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510689

## Ein Cyclotriboran-Dianion und das Tribor-Kation – „leichte Enden“ der Hückel-Regel

Bernd Wrackmeyer\*

Aminoborhalogenide · Aromatizität · Bor ·  
Dehalogenierungen · Hückel-Regel

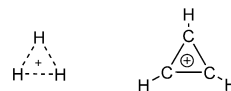
Spiele nach Regeln, manchmal auch gegen Regeln, gehören zur menschlichen Natur, inspirieren oft nicht nur alltägliche soziale Beziehungen, sondern ebenso Anstrengungen in der Forschung. Die Entwicklung der modernen anorganischen Chemie, wo die Rolle organischer Gruppen hauptsächlich auf kinetische Stabilisierung beschränkt ist, hat ein nahezu unbegrenztes Spielfeld mit herausfordernden Aufgaben zugänglich gemacht. Bei den Verbindungen **A–D** (Schema 1) sind Gemeinsamkeiten auf den ersten Blick nicht offenbar.



**Schema 1.** Beispiele **A**,<sup>[2]</sup> **B**,<sup>[3]</sup> **C**<sup>[4]</sup> und **D**<sup>[5]</sup> für Hückel- $\pi$ -aromatische Nicht-Kohlenstoff-Systeme.

Zählt man jedoch  $\pi$ -Elektronen, findet man zwei oder sechs davon, was an die  $(4n + 2)$ -Hückel-Regel ( $n = 0, 1$ ) erinnert,<sup>[1]</sup> und man erkennt die  $\pi$ -Aromatizität dieser Nicht-Kohlenstoff-Ringe, die ihre Stabilität sterisch anspruchsvollen Substituenten oder Komplexierung verdanken.

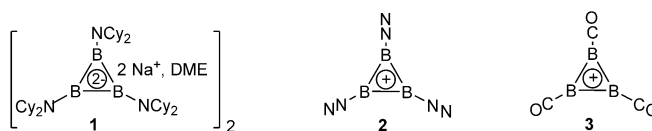
Das Konzept der Aromatizität war von Beginn an (im 19. Jahrhundert) stets tiefgreifenden Änderungen unterworfen. Heute ist es sinnvoll, zumindest zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Aromatizität (Schema 2) zu unterscheiden. Dabei steht das triangulare  $[\text{H}_3]^+$ -Kation mit seiner Drei-Zentren-zwei-Elektronen( $3c2e$ )-Bindung prototypisch für  $\sigma$ -Aromatizität,<sup>[6]</sup> und das Cyclopropenium-Kation  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$  erfüllt die Hückel-



**Schema 2.**  $\sigma$ -Aromatizität (links) und  $\pi$ -Aromatizität (rechts).

Regel ( $n = 0$ ) für zwei  $\pi$ -Elektronen, gleichbedeutend mit  $\pi$ -Aromatizität.<sup>[7]</sup>

Cyclische Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen ist eine Eigenschaft zahlloser Heterocyklen, typisch für klassische Hückel- $\pi$ -aromatische und -antiaromatische Strukturen. Isolobaler Ersatz<sup>[8]</sup> von Kohlenstoff durch Bor (z. B.  $\text{CH}^-$  gegen  $\text{BH}^-$ -Fragment) ist gut bekannt, um  $\pi$ -Aromatizität zu erhalten, betrachtet man etwa das Borol-Dianion  $[\text{R-BC}_4\text{H}_4]^{2-}$ <sup>[9]</sup> oder das Borabenzol-Anion  $[\text{R-BC}_5\text{H}_5]^-$ .<sup>[10]</sup> Wegen seines Elektronenmangels bildet Bor bekanntermaßen dreidimensionale Gerüste, in denen die Bindung durch  $\sigma$ -Aromatizität beschrieben werden kann. So gibt es nichtklassische Bindungsverhältnisse, z. B. mit  $\text{B}_3^-$ ,  $\text{CB}_2^-$  und  $\text{B}_4$ -Gerüsten,<sup>[11,12]</sup> die am besten mit  $(\sigma + \pi)$ -Doppel-Aromatizität zu erklären sind. Ein einfaches Hückel- $\pi$ -System, das allein aus Bor-Atomen besteht, wurde nicht realisiert, bis jetzt Braunschweig et al.<sup>[13]</sup> die Synthese und Charakterisierung des aromatischen Triboracyclopropenyl-Dianions  $[(\text{R}_2\text{N-B})_3]^{2-}$  (**1**;  $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ , Cy) als Dinatriumsalz gelang (Schema 3). **1** fällt, zusammen mit 1,2-Dimethoxyethan (DME), als orangefarbenes Dimer an (Röntgenstrukturanalyse) und zersetzt sich langsam, auch bei tiefer Temperatur oder in THF-Lösung. Die dimere Natur von **1** bleibt in Lösung erhalten, worauf gemessene und berechnete  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebungen ( $\delta^{11}\text{B}$ ) schließen lassen. Die ausführliche theoretische Behandlung von **1** reproduziert recht kleine B-B- (161.7(6), 162.3(6), 162.8(6) pm) und bemerkenswert



**Schema 3.** Hückel- $2\pi$ -aromatische Systeme: **1**:  $\text{Na}^+$ -Kationen haben Kontakt zu den Bor-Atomen (B–Na 256.1(5), 260.5(5), 298.1(5), 267.5(14), 269.0(15), 256.6(14) pm), und zwei dieser  $\text{Na}^+$ -Ionen sind zusätzlich von DME koordiniert; B–B (im Mittel) 162.3 pm. **2**: ber. B–B 155.7, B–N 147.6, N–N 110.9 pm. **3**: ber. B–B 156.5, B–C 150.0, C–O 113.1 pm.

[\*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer  
Anorganische Chemie II, Universität Bayreuth  
95440 Bayreuth (Deutschland)  
E-Mail: b.wrack@uni-bayreuth.de

vergrößerte B-N-Abstände (im Mittel 152.9 pm, zu vergleichen mit ca. 140 pm in Aminoboranen) und stützt den  $\pi$ -aromatischen Charakter. Dies gilt ebenso für den NICS-Wert (NICS = Nucleus Independent Chemical Shift, ein Kriterium für Aromatizität),<sup>[14]</sup> der ähnlich zu dem von Benzol ist, sowie für die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE),<sup>[14]</sup> die vergleichbar mit der des Cyclopropenium-Kations ist. Dementsprechend kann das Dianion in **1** als der „leichte Endpunkt“ der Hückel  $2\pi$ -Arene angesehen werden, trotz enormer Ringspannung. Erst kürzlich haben Frenking et al. spektroskopische Belege und überzeugende Rechnungen für die  $[B_3]^+$ -Kationen **2** und **3** vorgestellt (Schema 3),<sup>[15]</sup> die in Gegenwart von  $N_2$  oder CO in der Gasphase mittels gepulster Laser-Technik erzeugt wurden. Die Bor-Atome sind über 6e aneinander gebunden, und die verbleibenden 2e werden als delokalisiert in einem  $2\pi$ -aromatischen System angesehen. Die Liganden  $N_2$  und CO wirken als  $\sigma$ -Donoren.

Da die Dehalogenierung von  $Cy_2N-BCl_2$  mit überschüssigem Natrium-Sand in DME, leicht zu verfolgen mithilfe von  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie, einen direkten Weg zu **1** bietet,<sup>[13]</sup> scheint ein kurzer Ausflug in eng verwandte Chemie angebracht. Nach Pionierarbeit auf dem Gebiet der Reduktion von Aminoborhalogeniden<sup>[16,17]</sup> wurde erst 1980 von Nöth und Pommerening über das erste cyclische orangerote  $(Me_2N-B)_6$ , **E**, berichtet. Die Struktur von **E** wurde als Sechsring von Bor-Atomen in Sesselkonformation bestimmt (Schema 4).<sup>[18]</sup> Ein Isomer  $(Et_2N-B)_6$ , **F**, mit einer oktaedrischen *hypercloso*-Struktur wurde teilweise von Baudler et al. beschrieben. Zudem wurde mitgeteilt, dass eine Mischung vorliegt, die das Cyclotriboran  $(Et_2N-B)_3$  enthalten sollte.<sup>[19]</sup> Dies jedoch konnten Berndt et al. nicht bestätigen.<sup>[20]</sup> Dafür gelang die vollständige Charakterisierung der Spezies mit oktaedrischer *hypercloso*-Struktur, des tiefschwarzen  $(R_2N-B)_6$  (**F**;  $R = Me, Et$ ), und ihrer Dianionen  $F^{2-}$ . Außerdem wurde ein weiteres Konstitutionsisomer von  $(Me_2N-B)_6$ , **G**, gefunden (vgl. Siebert et al.<sup>[21]</sup>). Im Prinzip lassen sich Cyclotriborane als Vorstufen von **E**, **F** oder **G** sehen. Experimente und Rechnungen zeigen an, dass **E** thermodynamisch gegenüber **F** ( $R = Me$ ) bevorzugt ist.<sup>[20]</sup>

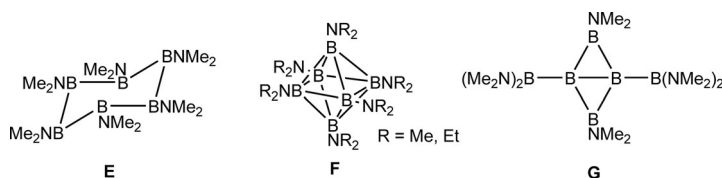
Verschiedentlich wurden auch Aminodiboran(4)-Halogenide als Ausgangsmaterialien für die Reduktion eingesetzt.<sup>[17c,20,21]</sup> Diese Versuche erwiesen sich als erfolgreich, etwa im Fall der Synthese von  $(R_2N-B)_4$  ( $R_2N = iPr_2N$  oder 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidino), wobei die Strukturen entweder einem gefalteten  $B_4$ -Ring (blau) oder einem Tetraeder (Tetraboratetrahedran; gelb) entsprechen.<sup>[22]</sup>

Gesicherte mechanistische Belege für die Vorgänge während der Dehalogenierung von Aminoborhalogeniden sind bisher nicht bekannt, weder für **1** noch für andere Fälle. Folgt man den Arbeiten von Meller,<sup>[23]</sup> scheint die Annahme

einer nichtisolierbaren Carbenoid-analogen Spezies „ $R_2N-B$ “ (ein Borylen) als subvalente reaktive Zwischenstufe gerechtfertigt.<sup>[23]</sup> So ließen sich zahlreiche Beispiele für Additionen und Insertionen von „ $R_2N-B$ “ finden. Interessanterweise waren die von Meller gewählten Reaktionsbedingungen zur Generierung von „ $R_2N-B$ “ nicht so verschieden von denen, die Braunschweig et al.<sup>[13]</sup> für **1** nutzten (selbst das gleiche Lösungsmittel, DME, wurde öfter verwendet). Gelänge es,  $R_2N-B$  mit zwei B-CO-Fragmenten oder mit  $(NHC^s)B \equiv B(NCH^s)$ <sup>[24]</sup> ( $NHC^s$  = gesättigtes N-heterocyclisches Carben) zu vereinigen, würde ein neutrales Hückel- $2\pi$ -aromatisches System entstehen.

Offenbar führte eine glückliche günstige Kombination von Reaktionsbedingungen, einschließlich der treffenden Auswahl der Substituenten an den Stickstoffatomen sowie der  $Na^+$ -Gegenionen zur gelungenen Synthese des ersten aromatischen Triboracyclopropenyl-Dianions in **1**, einem Meilenstein in der Geschichte der Hückel- $\pi$ -Arene. Die Bedeutung dieser Entdeckung kann auch in chemischer Hinsicht kaum genug geschätzt werden, denkt man nur an das ungewöhnlich hohe negative Potential  $E = -2.42$  V (relativ zum Ferrocen/Ferrocenium-Paar). Die Suche nach anderen Derivaten von **1** für ein tieferes Verständnis seiner aufsehenerregenden Chemie hat gerade erst begonnen.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1962–1964  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 1998–2000



**Schema 4.** Strukturell charakterisierte Isomere von  $(R_2N-B)_6$ : **E**,<sup>[18]</sup> **F**<sup>[20]</sup> und **G**.<sup>[21]</sup>

- [1] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1940**.
- [2] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5953; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6099.
- [3] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6596; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6716.
- [4] L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1229.
- [5] S. Blanchard, L. Fensterbank, G. Gontard, E. Lacote, G. Maestri, M. Malacria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1987; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 2018.
- [6] a) J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **1938**, 6, 795; b) D. Cremer, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7427.
- [7] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 393; b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Synthesis. Targets, Concepts, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) T. M. Krygowski, H. Szatylowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 6383.
- [8] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; b) I. Fernandez, G. Frenking, G. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6452.
- [9] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 317; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 330.
- [10] a) G. E. Herberich, *Special Publication—Royal Society of Chemistry*, **1997**, 201 (Advances in Boron Chemistry), 211–223; b) A. J. Ashe, S. Al-Ahmad, X. Fang, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 92.
- [11] a) W. Mesbah, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1717; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1758; b) W. C. McKee, J. I. Wu, M. Hofmann, A. Berndt, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2012**, 14, 5712.
- [12] M. Hofmann, A. Berndt, *Heteroat. Chem.* **2006**, 17, 224.
- [13] T. Kupfer, H. Braunschweig, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15084; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15299.

- [14] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2842.
- [15] J. Jin, G. Wang, M. Zhou, D. M. Andrada, M. Hermann, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2078; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2118.
- [16] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242.
- [17] a) H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509; b) K. H. Hermannsdörfer, E. Matejikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516; c) G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909.
- [18] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481.
- [19] M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149.
- [20] W. Mesbah, M. Soleimani, E. Kianfar, G. Geiseler, W. Massa, M. Hofmann, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5577.
- [21] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1600.
- [22] C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772.
- [23] A. Meller, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 395.
- [24] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228.

Eingegangen am 18. November 2015  
Online veröffentlicht am 14. Januar 2016