

Cycloadditionen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201602384

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201602384

Neutrale Dibor-Analoga von archetypischen aromatischen Verbindungen durch spontane Cycloaddition

Merle Arrowsmith, Julian Böhnke, Holger Braunschweig,* Mehmet Ali Celik, Christina Claes, William C. Ewing, Ivo Krummenacher, Katharina Lubitz und Christoph Schneider

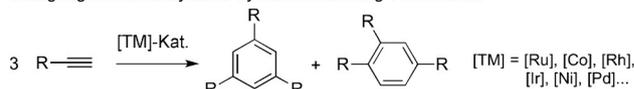
Abstract: Unter der Vielzahl an Methoden, die Organiker zur Synthese von Benzolderivaten und Heteroarenen entwickelt haben, stellt die Übergangsmetallkatalysierte Cycloaddition die eleganteste dar. Dagegen laufen Cycloadditionen mit schweren Alken- und Alkin-Analoga, wenn auch in ihrem Umfang beschränkt, unkatalysiert ab. Hier stellen wir die ersten Cycloadditionen von leichten Alken- und Alkin-Analoga vor, die spontan verlaufen. Die selektive Addition von unaktivierten Alkinen an Bor-Bor-Mehrfachbindungen führt unter normalen Bedingungen zu Dibor-Kohlenstoff-Äquivalenten von einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen, einschließlich der ersten neutralen, 6π -aromatischen Diborabenzol-Verbindung, einem 2π -aromatischen, biradikalischen Triplett-1,3-Diboret und einem Phosphan-stabilisierten 2π -homoaromatischen 1,3-Dihydro-1,3-Diboret. Aufgrund der Ähnlichkeit der Grenzorbitale mit analogen aromatischen (C_6H_6 und $C_4H_4^{2+}$) und homoaromatischen ($C_4H_5^+$) Kohlenwasserstoffen deuten DFT-Rechnungen darauf hin, dass alle drei Verbindungen aromatisch sind.

Der selektive Aufbau von Hückel-aromatischen Kohlenstoff- und Heterocyclen hat in den letzten beiden Jahrhunderten unzählige Forscher in den Bann gezogen.^[1] Heutzutage machen aromatische Verbindungen ein Drittel aller niedermolekularen, organischen Verbindungen aus, die im industriellen Maßstab produziert werden,^[2] und sie sind Schlüsselkomponenten in verschiedenen Bereichen, unter anderem der Arzneistoffentwicklung,^[3] der chemischen und biologischen Molekülerkennung,^[4] in Energiematerialien^[5] und Brennstoffzellen.^[6] Seit der Entdeckung der Nickel-katalysierten Cyclotrimerisierung von Acetylenen in den 1940er Jahren^[7] haben sich durch späte Übergangsmetalle katalysierte $[2+2+2]$ -Cycloadditionen von Alkinen als elegante Methoden zum Aufbau von Benzolderivaten etabliert (Abbildung 1).^[8] Aufgrund hoher enthalpischer und entropischer Barrieren benötigen die meisten Cycloadditionen jedoch einen Katalysator oder eine thermische Aktivierung.^[9]

[*] Dr. M. Arrowsmith, J. Böhnke, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. M. A. Celik, Dr. C. Claes, Dr. W. C. Ewing, Dr. I. Krummenacher, K. Lubitz, Dr. C. Schneider
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.braunschweiggroup.de/>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (allgemeine experimentelle Hinweise, spektroskopische Daten für alle Verbindungen und Einzelheiten zu den DFT-Rechnungen) sind unter: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602384> zu finden.

Übergangsmetallkatalysierte Cyclotrimerisierung von Alkinen



Unkatalysierte Alkin-Cycloadditionen an Mehrfachbindungen zwischen zwei gleichen, schweren p-Block-Elementen

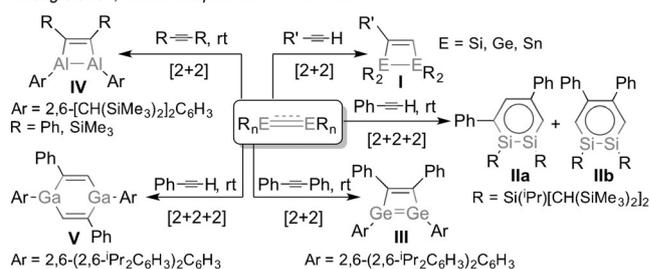


Abbildung 1. Alkin-Cycloaddition mit Mehrfachbindungen zwischen gleichen p-Block-Elementen.

Im Unterschied dazu verläuft bei Alken- und Alkin-analogen Molekülen der schweren p-Block-Elemente die Cycloaddition mit unaktivierten Alkinen unkatalysiert. Beispielsweise gehen Disilene, Digermene und Distannene mit polaren Alkinen eine formale $[2+2]$ -Cycloaddition ein, wobei die entsprechenden 1,2-Ditetrel-3-cyclobutene **I** gebildet werden (Abbildung 1).^[10] Für einige verbrückte Distannene wurde gezeigt, dass die Reaktion reversibel ist.^[11] Kürzlich ermöglichte die Isolierung der ersten Alkin-analogen Verbindungen der schweren Gruppe-14-Elemente die Synthese der ersten 6π -aromatischen 1,2-Disilabenzolderivate, **IIa** und **IIb**, und 4π -antiaromatischen 1,2-Digermacyclobutadiene (**III**) durch Cycloaddition mit Alkinen (Abbildung 1).^[12] Im Fall von Gruppe-13-Element-Analoga von Alkenen konnten Tokitoh und Mitarbeiter die Addition von Alkinen an Dialumen-Benzol-Addukten beobachten, die zur Bildung von 1,2-Dialuminacyclobut-3-enen (**IV**) führten (Abbildung 1).^[13] Der Arbeitsgruppe von Power gelang die Synthese des 1,4-Digallacyclohexa-2,5-diens **V** durch doppelte Cycloaddition von Phenylacetylen an ein Digallen (Abbildung 1).^[14]

Aufgrund der zunehmenden Popularität von borhaltigen Aromaten in Arzneistoffen^[15] oder lumineszierenden, organischen Hybridmolekülen,^[16] sind kontrollierte und effiziente Cycloadditionsverfahren für ihre Herstellung höchst wünschenswert. Bisher erfordert jedoch sogar die Synthese einfacher Moleküle, wie die des Benzol-Analogons 1,2-Dihydro-1,2-azaborabenzol, $[BNC_4H_6]$, mehrstufige Reaktionssequenzen.^[17] Außerdem gelang die Synthese des neutralen Borabenzols $[BC_5H_5]$ beispielsweise noch nicht. Erforderliche Ausgangsverbindungen für eine kontrollierte Cycloaddi-

tion, d. h. neutrale Verbindungen mit einer B-B-Mehrfachbindung, sind erst durch Arbeiten von Robinson im Jahre 2007 mit der Isolierung der ersten NHC-stabilisierten Diborene bekannt geworden (NHC = N-heterocyclisches Carben).^[18] Seither gelang unserer Arbeitsgruppe die Synthese der ersten Verbindung mit einer B-B-Dreifachbindung sowie eines CAAC-stabilisierten Diboracumulens (CAAC = cyclisches (Alkyl)(amino)carben).^[19]

Hier beschreiben wir die selektive Synthese einer Reihe neuer 2π - und 6π -aromatischen Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen durch spontane Cycloaddition von unaktivierten Alkinen mit Diborenen und Diboracumulenen und somit die ersten unkatalysierten Cycloadditionen von leichten Alken- und Alkin-Analoga.

Vorbereitende Versuche zeigten, dass NHC-stabilisierte Diborene keine Reaktivität gegenüber Acetylenen, auch unter harschen oder photolytischen Bedingungen, aufweisen. Aus diesem Grund wurde das phosphan-stabilisierte Diboren **VI**^[20] eingesetzt, in der Hoffnung, die Cycloaddition durch die labilen PMe_3 -Liganden zu induzieren. Unter photolytischen Bedingungen in Et_2O geht das phosphan-stabilisierte Diboren **VI** innerhalb 4 Stunden bei Raumtemperatur eine quantitative Reaktion mit einem Äquivalent 2-Butin ein, wobei eine farblose Lösung entsteht (Abbildung 2). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Pentan erhält man einen farblosen Feststoff, der ein breites ^{11}B -NMR-Singulett bei 25.6 ppm, was charakteristisch für dreifach koordinierte Borzentren ist, und eine neue, breite ^{31}P -NMR-Resonanz bei 23.1 ppm zeigt. Beide NMR-Resonanzen sind im Vergleich zum Diboren ($\delta_{^{11}\text{B}}$ 16.7 und $\delta_{^{31}\text{P}}$ -24.4 ppm) merklich hochfeldverschoben.^[20]

Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **1** zeigt, dass zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen und ein phosphan-stabilisiertes homoaromatisches 1,3-Dihydro-1,3-diboret gebildet wurde, in dem ein Phosphanligand vom Bor- zu einem Kohlenstoffatom des BCBC-Rings gewandert ist (Abbildung 2). Letzterer besitzt eine Schmetterlingsstruktur mit einem Faltungswinkel

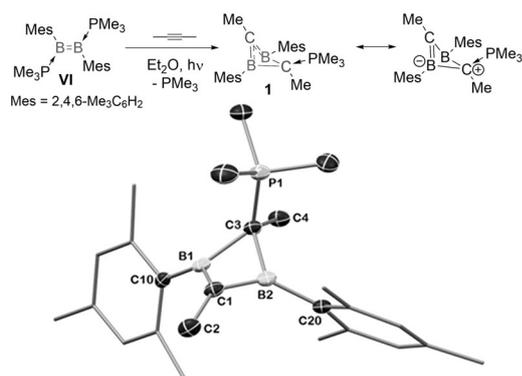


Abbildung 2. Reaktion von 2-Butin mit Diboren **VI**. Röntgenkristallographische Struktur eines der Moleküle **1** in der asymmetrischen Einheit.^[31] Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Mesityl-Kohlenstoffatome sind der Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-C1 1.486(4), B2-C1 1.465(4), B1-C3 1.630(4), B2-C3 1.666(4), B1...B2 1.878(4), C3-P1 1.759(2); B1-C1-B2 79.0(2), B1-C3-B2 69.5(2), C1-B1-C3 99.7(2), C1-B2-C3 98.9(2).

von ca. 34.5° , bei der sich die beiden Kohlenstoffatome in den Flügelspitzen befinden. Während in diesem Fall das 1,3-Isomer erhalten wird, führt die analoge Reaktion mit einer Dialumen-Vorstufe zum 1,2-Dihydro-1,2-dialumet **IV** (Abbildung 1).^[13] Obwohl in der Reaktion die formale Spaltung einer $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{B}=\text{B}$ -Bindung erfolgt, haben frühere experimentelle und theoretische Studien gezeigt, dass 1,2-Dihydro-1,2-diboreten spontan in das thermodynamisch stabilere 1,3-Isomer umlagern.^[21] Es ist daher naheliegend, dass das Diboren **VI** in einem ersten Schritt die erwartete [2+2]-Cycloaddition eingeht, wobei das kinetische 1,2-Dihydro-1,2-diboret gebildet wird, welches anschließend in das thermodynamische Produkt **1** übergeht. Die kurzen B-C-Bindungen zum sp^2 -hybridisierten C1-Atom [1.486(4), 1.465(4) Å] deuten auf ein 2π -homoaromatisches System hin, das über die B1C1B2-Einheit delokalisiert ist. Die B-C-Abstände zum sp^3 -hybridisierten C3-Atom [1.630(4), 1.666(4) Å] liegen an der oberen Grenze des Bereichs für B-C-Einfachbindungen. Verbindung **1** ist daher strukturell dem allenylverbrückten 1,3-Dihydro-1,3-diboret von Berndt und Mitarbeitern sehr ähnlich.^[22] Der P1-C3-Abstand [1.759(2) Å] ist typisch für eine P→C-Donor-Akzeptor-Bindung; die PMe_3 -Donoreinheit stabilisiert demnach die Anhäufung von positiver Ladung auf dem C3-Atom (vgl. die mesoionische Resonanzstruktur in Abbildung 2).

Aufgrund der stärkeren π -Akzeptoreigenschaften des CAAC- im Vergleich zum NHC-Liganden kann die Bindungssituation im CAAC-stabilisierten Diboracumulen **VII** als zwischen elektronpräzisen Diborenen ($\text{B}=\text{B}$) und Diborinen ($\text{B}\equiv\text{B}$) liegend aufgefasst werden.^[19] Daher war es von Interesse, einen Vergleich zwischen der Reaktivität von **VII** und **IV** gegenüber Alkinen anzustellen. Eine violette Lösung von **VII** in Benzol, die ungerührt unter einer Atmosphäre von Propin gelassen wurde, verfärbte sich nach einem Tag bei Raumtemperatur tiefblau (Abbildung 3). Eine NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte keine ^{11}B -NMR-Signale und nur sehr breite, schwache ^1H -NMR-Resonanzen, die auf die Bildung einer paramagnetischen

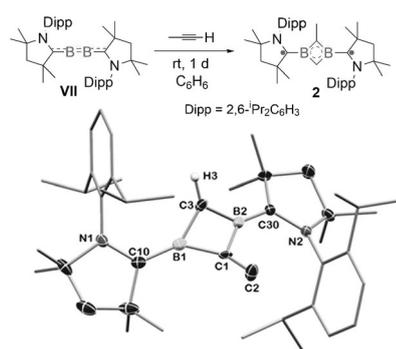


Abbildung 3. Synthese des biradikalischen Triplett-1,3-Diborets **2** durch Addition von Propin an **VII**. Molekülstruktur von **2**.^[31] Die Atome sind durch 50%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide dargestellt. Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Mesityl-Kohlenstoffatome sind der Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-C1 1.511(9), B2-C1 1.60(1), B1-C3 1.48(1), B2-C3 1.57(1), C1...C3 1.81(2), B1-C10 1.498(3), B2-C30 1.499(3); B1-C1-B2 96.4(6), B1-C3-B2 99.2(6), C1-B1-C3 74.4(6), C1-B2-C3 69.6(5).

Spezies hindeuteten. Dies wurde durch die Messung eines EPR-Spektrums von **2** in gefrorener 2-Methyltetrahydrofuran-Lösung belegt, das mit einem schwachen Halbfeldsignal und einem Vierlinien-Spektrum in der $g=2$ -Region typische Merkmale für einen Triplett-Zustand (Biradikalstruktur) aufweist (Abbildung S3).

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels der tiefblauen Lösung wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete blaue Kristalle gewonnen. Das Ergebnis der Analyse zeigt, dass Verbindung **2** aus einem zentralen viergliedrigen BCBC-Ring besteht, in der die Boratome durch die CAAC-Liganden koordiniert sind (Abbildung 3). Wie in Verbindung **1** besitzt der Ring eine Schmetterlingsstruktur mit einem Faltungswinkel von 40.2° , in der nun aber die Boratome auf den Flügelspitzen positioniert sind. Die beiden endocyclischen Kohlenstoffatome liegen sp^2 -hybridisiert vor. Die Bindungslängen und -Winkel im BCBC-Ring erinnern an die Bindungssituation im bekannten 1,3-Dihydro-1,3-diboret $[(Pr_2N)BCH]_2$, was auf eine ähnliche 2π -aromatische Elektronenkonfiguration schließen lässt.^[23] Demzufolge müssen die zwei ungepaarten Elektronen auf den CAAC-Liganden und nicht im 1,3-Diboret-Ringsystem lokalisiert sein. Die $B-C_{CAAC}$ -Bindungen [1.498(2), 1.500(2) Å] sind deutlich länger als im Boracumulen **VII** [1.459(2), 1.458(2) Å],^[19] aber dennoch zu kurz für kovalente Einfach- oder reine σ -Donorbindungen. Dies lässt auf einen gewissen Grad an π -Rückbindung vom cyclischen System zum CAAC-Kohlenstoffatom schließen. Die bevorzugte Bildung eines biradikalischen [CAAC]-stabilisierten 2π -aromatischen Diborets anstatt eines neutralen CAAC-stabilisierten 4π -antiaromatischen 1,3-Diboracyclobutadiens kann durch die erhöhte Stabilität des aromatischen Systems und die wohl bekannte Fähigkeit von CAAC-Liganden zur Elektronendelokalisierung und Bildung von [CAAC]-Radikalen erklärt werden.^[24] Des Weiteren, wengleich eine Schmetterlings-Konformation für einen aromatischen Ring der Intuition widerspricht, belegen Ab-initio-Molekülorbitalrechnungen, dass die gefaltete Struktur des 2π -aromatischen 1,3-Diborets wesentlich stabiler als eine planare Konformation ist.^[25]

Im Unterschied zum Diboren **VI** zeigte **VII** unter gleichen Bedingungen keine Reaktivität gegenüber 2-Butin. Obwohl die analoge Reaktion mit Acetylen ebenfalls zu einer tiefblauen Lösung führte, stellte sich heraus, dass ein diamagnetisches Produkt (**3**) mit einer einzigen ^{11}B -NMR-Resonanz bei 24.8 ppm gebildet wurde (Abbildung 4). Die Auswertung des 1H -NMR-Spektrums ergab ein charakteristisches Singulett-Signal bei 7.31 ppm mit einem Integral, das im Vergleich zu den CAAC-Signalen 4 Protonen entspricht. Die zu dieser Resonanz zugehörige ^{13}C -NMR-Verschiebung von 150.5 ppm weist auf die Bildung eines sechsgliedrigen 6π -aromatischen B_2C_4 -Rings hin. Diese Annahme wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **3** bestätigt. Die Molekülstruktur besteht aus dem erwarteten 1,4-Diborabenzol-Ring, in dem die Borzentren durch jeweils einen CAAC-Liganden koordiniert sind (Abbildung 4). Ab-initio-Rechnungen zeigen, dass das 1,4-Diborabenzol-Isomer deutlich stabiler ist als das andere mögliche Produkt, das 1,2-Isomer.^[26] Während dianionische aromatische Diboratabenzole schon seit den 1980er Jahren bekannt sind,^[27] ist Verbindung **3** unseres

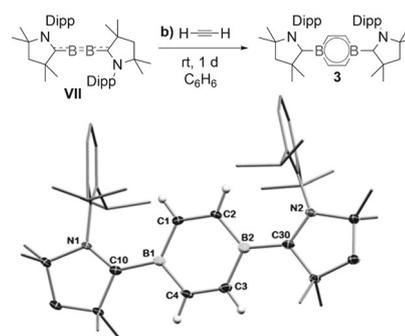


Abbildung 4. Synthese des neutralen 1,4-Diborabenzols **3** durch Addition von Acetylen an **VII**. Molekülstruktur von **3**.^[31] Die Atome sind durch 50%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide dargestellt. Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Mesityl-Kohlenstoffatome sind der Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-C1 1.540(3), B1-C4 1.522(3), B2-C2 1.534(3), B2-C3 1.532(4), C1-C2 1.378(3), C3-C4 1.372(3), B1-C10 1.563(3), B2-C30 1.554(3); B1-C1-C2 122.1(2), C1-C2-B2 122.6(2), C2-B2-C3 114.7(2), B2-C3-C4 122.7(2), C3-C4-B1 122.8(2), C4-B1-C1 115.1(2).

Wissens die erste isolierbare neutrale 6π -aromatische Diborabenzolspezies.

Im Unterschied zum B_2C_2 -Ring in **2** ist der B_2C_4 -Ring in Verbindung **3** nahezu planar mit Bindungswinkeln von $114.8(2)$ – $122.8(2)^\circ$, die etwa denen im Benzolmolekül entsprechen (120°). Die gemittelten Ebenen der CAAC-Ringe sind in Bezug auf den 1,4-Diborabenzolring quasi-koplanar angeordnet (Torsionswinkel jeweils ca. 7.0 und 7.9°). Die B-C-Abstände im B_2C_4 -Ring [1.522(3)–1.540(3) Å] sind etwas größer als in verwandten Lewis-Basen-stabilisierten aromatischen Borabenzol-Verbindungen [ca. 1.49 Å].^[28] Die C-C-Bindungslängen im Ring [1.372(3), 1.378(3) Å], wengleich leicht verkürzt gegenüber verwandten Borabenzoladdukten [ca. 1.40 Å],^[28] sind dennoch deutlich verlängert im Vergleich zu einer formalen C-C-Doppelbindung wie sie im B_2C_4 -Ring [1.329(7) Å] des 1,4-Difluor-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiens gefunden wird.^[29] Dieser Befund lässt auf eine signifikante Elektronendelokalisierung im 1,4-Diborabenzolring schließen. Zum Vergleich betragen die berechneten B-C- und C-C-Abstände für die Stammverbindung 1,4-Diborabenzol, $[B_2C_4H_4]$, 1.452 bzw. 1.450 Å.^[26] Die Variation der Bindungslängen im B_2C_4 -Ring von **3** rührt vermutlich von den π -Akzeptoreigenschaften der stabilisierenden CAAC-Liganden her. Die längeren $B-C_{CAAC}$ -Bindungen [1.554(3), 1.563(3) Å] lassen jedoch vermuten, dass die π -Rückbindung vom Diborabenzolring zu den CAAC-Liganden beträchtlich schwächer ist als in **VII** [$B-C_{CAAC}$ 1.459(2), 1.458(2) Å].^[19] Die Bildung des sechsgliedrigen Diborabenzols **3** bei Verwendung von Acetylen anstatt von Propin weist auf einen schrittweisen Mechanismus hin, bei dem ein viergliedriges 1,2-Diboret als Zwischenstufe auftritt. Die Tatsache, dass die Reaktion auch mit einem Überschuss an Propin nicht zum Diborabenzolprodukt führt, kann auf den größeren sterischen Anspruch des Propins gegenüber des Acetylens zurückgeführt werden, was eine zweite Insertion verhindert. Cyclovoltammetrische Messungen an Verbindung **3** in THF ergaben zwei reversible Reduktionsprozesse bei -0.81 bzw. -2.48 V (gegen Fc/Fc^+),

die auf eine mögliche selektive chemische Reduktion der Verbindung hindeuten (Abbildung S2).

Um die π -Bindung in den Molekülen **1–3** genauer zu untersuchen, wurden Dichtefunktionalrechnungen auf BP86/def2-SVP-Niveau für alle drei Strukturen durchgeführt (**1** und **3** in der geschlossenschaligen Singulett- und **2** in der biradikalischen Triplett-Konfiguration). Die Strukturparameter der geometrieoptimierten Strukturen sind in guter Übereinstimmung mit Daten aus der Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 5, Abbildung S6, S8 und S10). Das HOMO von **1** entspricht einem delokalisierten 2π -homoaromatischen System im 1,3-Dihydro-1,3-diboret-Ring und ähnelt stark dem des verwandten 2π -homoaromatischen $C_4H_5^+$ -Kations (Abbildung 5a). Die beiden SOMOs von **2** offenbaren, dass die zwei ungepaarten Elektronen hauptsächlich auf den CAAC-Carben-Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen lokalisiert sind, was durch die berechneten Mulliken-Spindichten

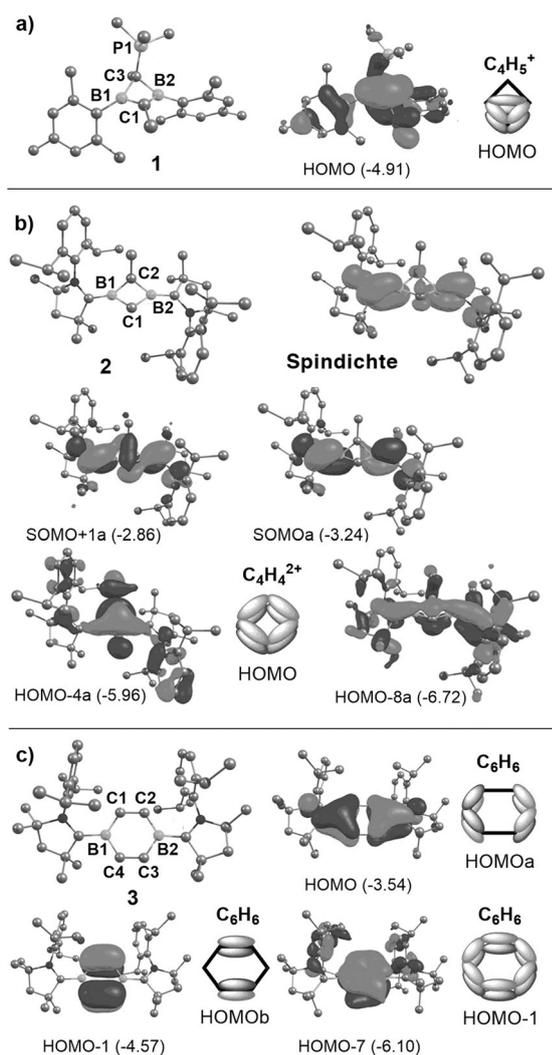


Abbildung 5. Geometrieoptimierte Strukturen und Grenzorbitalenergien [eV] von **1–3** auf dem BP86/def2-SVP-Niveau, zusammen mit einer schematischen Darstellung der Grenzorbitale analoger aromatischer und homoaromatischer Kohlenwasserstoffe. Berechnete Bindungslängen [Å]: **1**: B1-C1 1.503, B2-C1 1.492, B1-C3 1.644, B2-C3 1.673, C3-P1 1.783. **2**: B1-C1 1.538, B2-C1 1.530, B1-C2 1.538, B2-C2 1.544. **3**: B1-C1/3 1.546, B1-C2/4 1.548, C1-C2 1.396, C3-C4 1.394.

(C: 0.57, N: 0.21) bestätigt wird (Abbildung 5b). Für **2** wird das 2π -aromatische System des B_2C_2 -Rings durch das HOMO-4a wiedergegeben, analog zum HOMO des 2π -aromatischen $C_4H_4^{2+}$ (Abbildung 5b). Das HOMO-8a belegt eine π -Rückbindung vom 1,3-Diboret-Ring zu den CAAC-Liganden (Abbildung 5b). Des Weiteren weisen die Grenzorbitale von **3** große Ähnlichkeiten mit denen des Benzols (Abbildung 5c) und denen der Stammverbindung 1,4-Diborabenzol auf.^[26]

Um die Aromatizität der Bor-Kohlenstoff-Ringstrukturen in den Verbindungen **1–3** einzuschätzen, wurden Berechnungen der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS) an den geometrieoptimierten Strukturen auf B3LYP/def2-TZVPP//def2-SVP-Niveau durchgeführt. Die NICS(0)-Werte sind für alle drei Verbindungen negativ (**1** –20.62; **2** –26.35; **3** –2.86), was auf einen gewissen Grad an Aromatizität hinweist (Tabelle S1). Um jedoch eine verlässlichere Aussage über deren relative Aromatizität treffen zu können, müssten Beiträge von Orbital- und Tensoranteilen zum NICS-Wert berücksichtigt werden.^[30] Infolge der offensichtlichen Natur von Verbindung **2** ließen sich die entsprechenden Beiträge nicht berechnen, was damit einen Vergleich zwischen dem Grad der Aromatizität der Verbindungen **1–3** und ihren Kohlenwasserstoff-Analoga verunmöglichte.

Zusammenfassend haben wir die ersten unkatalysierten Cycloadditionen mit unaktivierten, unpolaren Mehrfachbindungen zwischen zwei Atomen eines Elements der zweiten Periode vorgestellt. Diese Reaktionen stellen den ersten selektiven Zugang zu Dibor-Kohlenstoff-Analoga von 2π -aromatischen Cyclopropenyl-Kationen und Cyclobutenyl-Dikationen sowie neuen, neutralen 6π -aromatischen Diborabenzolverbindungen dar. Weiterführende Experimente und Rechnungen sind zurzeit im Gang, um den Mechanismus der Bildung und weitere Eigenschaften der Verbindungen aufzuklären. Über diese Ergebnisse werden wir in naher Zukunft berichten. Wir setzen zudem unsere Bemühungen fort, Cycloadditionen von Bor-Bor-Mehrfachbindungssystemen auch mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und polaren Mehrfachbindungen durchzuführen, um eine größere Bandbreite von nützlichen Bor-haltigen Heterocyclen zu erhalten.

Danksagung

Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung (Forschungstipendium für M.A.). Das Projekt wurde mit Mitteln des Europäischen Forschungsrates (ERC Advanced Grant) unter dem Rahmenprogramm für Forschung und Innovation „Horizon 2020“ (Nr. 669054) finanziert.

Stichwörter: Aromatizität · Bor · Cycloadditionen · Diradikale · Mehrfachbindungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11441–11445

[1] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Chemie, Berlin, **1940**.

- [2] H.-G. Franck, J. W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials – Processes – Products*, Springer, Berlin Heidelberg, **1988**.
- [3] T. J. Ritchie, S. J. F. Macdonald, R. J. Young, S. D. Pickett, *Drug Discovery Today* **2011**, *16*, 164–171.
- [4] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4808–4842; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4908–4944.
- [5] L. Türker, V. Variş, *Polycyclic Aromat. Compd.* **2009**, *29*, 228–266.
- [6] G. Maier, J. Meier-Haack, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *216*, 1–62.
- [7] W. Reppe, O. Schichting, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1–92.
- [8] I. A. Maretina, B. I. Ionin, *Regioselective Syntheses of Polysubstituted Benzenes Catalyzed by Transition Metal Complexes in Alkynes in Cycloadditions* (Hrsg.: J. C. Tebby), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [9] M. C. Bertholet, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1866**, *62*, 905.
- [10] a) D. J. De Young, R. West, *Chem. Lett.* **1986**, 883–884; b) S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3383–3384; c) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643–11651.
- [11] J. Schneider, J. Henning, J. Edrich, H. Schubert, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6020–6027.
- [12] a) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766–7767; b) C. Cui, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5062–5063.
- [13] T. Agou, T. Nagata, T. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818–10821; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11018–11021.
- [14] Z. Zhu, X. Wang, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2027–2030; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2061–2064.
- [15] B. C. Das, C. Z. Ding, T. Akama, Y. K. Zhang, V. Hernandez, Y. Xia, *Future Med. Chem.* **2013**, *5*, 653–676.
- [16] L. Weber, L. Böhling, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *284*, 236–275.
- [17] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973–977; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 991–995.
- [18] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [19] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krümmenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231.
- [20] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krümmenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917–15920.
- [21] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206–4210.
- [22] M. Menzel, H. J. Winkler, T. Ablelom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1340–1343; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1476–1479.
- [23] H. Irngartinger, J. Hauck, W. Siebert, M. Hildenbrand, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1621–1624.
- [24] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [25] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2113–2119.
- [26] J. Singha, Y. Wang, G. Raabe, *Z. Naturforsch. A* **2010**, *65*, 113–122.
- [27] G. E. Herberich, B. Hessner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127.
- [28] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, G. De Robillard, A. Languérand, L. Maron, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2014**, *33*, 3596–3606.
- [29] J. A. K. Howard, I. W. Kerr, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2466–2469.
- [30] a) H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866; b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [31] CCDC-1447233 (1), -1447234 (2) und -1447235 (3) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 8. März 2016,
veränderte Fassung am 6. April 2016
Online veröffentlicht am 4. Juli 2016