University of Kent

Kent Academic Repository

Lu, Wei, Jayaraman, Arumugam, Fantuzzi, Felipe, Dewhurst, Rian D., Härterich, Marcel, Dietz, Maximilian, Hagspiel, Stephan, Krummenacher, Ivo, Hammond, Kai, Cui, Jingjing and and others (2022) ***Ein unsymmetrisches, cyclisches Diboren basierend auf einem chelatisierenden CAAC-Liganden sowie dessen Aktivierung kleiner Moleküle und Umlagerungsreaktionen.*** **Angewandte Chemie, 134 (3). ISSN 0044-8249.**

Downloaded from

https://kar.kent.ac.uk/98608/ The University of Kent's Academic Repository KAR

The version of record is available from

https://doi.org/10.1002/ange.202113947

This document version

Publisher pdf

DOI for this version

Licence for this version

CC BY (Attribution)

Additional information

Versions of research works

Versions of Record

If this version is the version of record, it is the same as the published version available on the publisher's web site. Cite as the published version.

Author Accepted Manuscripts

If this document is identified as the Author Accepted Manuscript it is the version after peer review but before type setting, copy editing or publisher branding. Cite as Surname, Initial. (Year) 'Title of article'. To be published in ***Title of Journal*** , Volume and issue numbers [peer-reviewed accepted version]. Available at: DOI or URL (Accessed: date).

Enquiries

If you have questions about this document contact ResearchSupport@kent.ac.uk. Please include the URL of the record in KAR. If you believe that your, or a third party's rights have been compromised through this document please see our Take Down policy (available from https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies).

Diborenes Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113947
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202113947
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202113947

Ein unsymmetrisches, cyclisches Diboren basierend auf einem chelatisierenden CAAC-Liganden sowie dessen Aktivierung kleiner Moleküle und Umlagerungsreaktionen

*Wei Lu, Arumugam Jayaraman, Felipe Fantuzzi, Rian D. Dewhurst, Marcel Härterich, Maximilian Dietz, Stephan Hagspiel, Ivo Krummenacher, Kai Hammond, Jingjing Cui und Holger Braunschweig**

Abstract: *Eine Eintopfsynthese eines CAAC-stabilisierten, unsymmetrischen, cyclischen Diborens wurde mittels Zweielektronenreduktion eines CAAC-Addukts von $B_2Br_4(SMe_2)_2$ entwickelt. Theoretische Studien offenbarten, dass dieses Diboren einen signifikant geringeren HOMO-LUMO-Abstand als bisher beschriebene NHC- und Phosphan-stabilisierte Diborene besitzt. Die Komplexierung des Diborens mit [AuCl(PCy$_3$)] lieferte zwei Diboren-Au^I-π-Komplexe, während die Reaktion mit DurBH$_2$, P_4 und einem terminalen Alkin zur Spaltung der B-H-, P-P- beziehungsweise C-C-π-Bindung führte. Die thermische Umlagerung des Diborens ergab ein elektronenreiches cyclisches Alkylidenboran, welches über die B=C-Doppelbindung direkt an Ag^I koordiniert werden konnte.*

Einleitung

Die letzte Dekade hat eindrucksvolle Fortschritte in der Chemie neutraler Diborene erlebt, die durch Lewis-Basen wie NHCs, cyclische Alkyl(amino)carbene (CAACs) und Phosphane (**I**–**III**) stabilisiert werden (Abbildung 1).[1] Interessanterweise wurde festgestellt, dass die Bindungsverhältnisse der niedervalenten B_2-Einheiten in Abhängigkeit von den stabilisierenden Liganden signifikant variieren.[2] Tatsächlich wurde gezeigt, dass die Anwesenheit von stärker π-akzeptierenden und stärker σ-donierenden CAAC-Liganden bei Diborenen geringere HOMO-LUMO-Abstände (H-L-Abstände) bewirkt als bei den NHC- und Phosphananaloga, wodurch enthalpisch starke chemische Bindungen potentiell

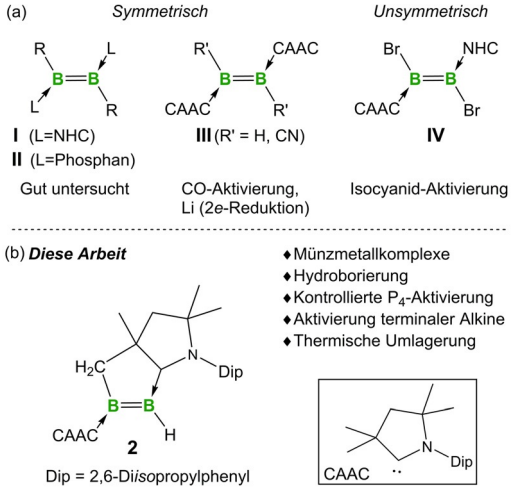


Abbildung 1. a) Bekannte neutrale symmetrische (**I**–**III**) und unsymmetrische (**IV**) Diborene stabilisiert von NHCs, Phosphanen und CAACs. b) Gegenwärtige Arbeit: ein zweifach CAAC-stabilisiertes, unsymmetrisches Diboren.

aktiviert werden könnten.[2a,3] Trotz ihrer grundlegenden Bedeutung sind CAAC-stabilisierte Diborene bei weitem weniger etabliert, was hauptsächlich auf den Mangel an verlässlichen Syntheserouten, im Gegensatz zu den gut entwickelten Protokollen für NHC- und Phosphan-stabilisierte Diborene, zurückzuführen ist.[1c] Beispielsweise ist die für die Synthese von NHC-stabilisierten Diborenen entwickelte

[*] Dr. W. Lu, Dr. A. Jayaraman, Dr. F. Fantuzzi, Dr. R. D. Dewhurst, M. Härterich, M. Dietz, Dr. S. Hagspiel, Dr. I. Krummenacher, K. Hammond, Dr. J. Cui, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. W. Lu, Dr. A. Jayaraman, Dr. F. Fantuzzi, Dr. R. D. Dewhurst, M. Härterich, M. Dietz, Dr. S. Hagspiel, Dr. I. Krummenacher, K. Hammond, Dr. J. Cui, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Dr. W. Lu
Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of Ministry of Education
College of Chemistry, Sichuan University
29 Wangjiang Road, Chengdu, 610064 (P. R. China)

Dr. F. Fantuzzi
School of Physical Sciences, Ingram Building
University of Kent
Park Wood Road, Canterbury
CT2 7NH (United Kingdom)

Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCIDs) der Autoren sind unter: https://doi.org/10.1002/ange.202113947 zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

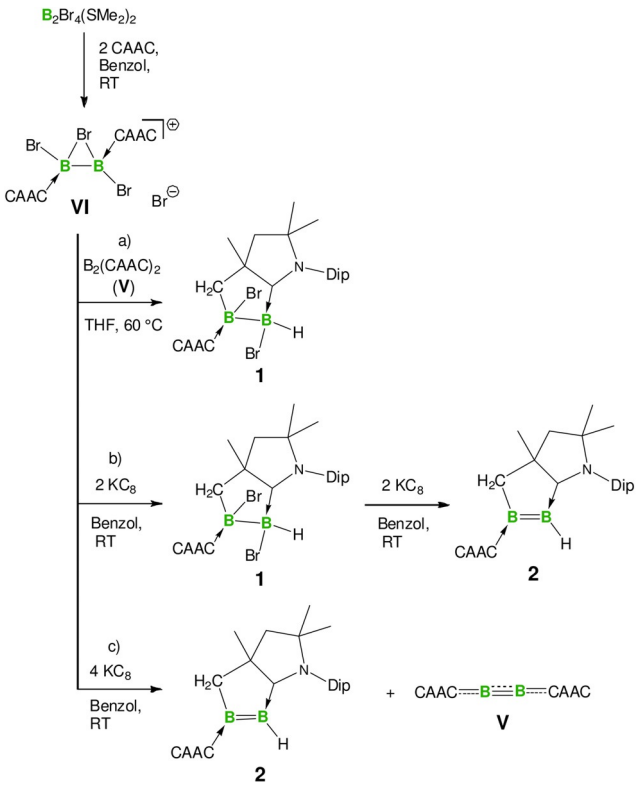
Check for updates
15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Route der dehalogenierenden Kupplung aufgrund deren Präferenz, unter reduktiven Bedingungen Radikale und Borylene zu bilden, nicht auf CAAC-stabilisierte Aryldihalogenborane CAAC·BArX$_2$ anwendbar.[4] Besonders erwähnenswert ist, dass die generelle Synthesemethode ausgehend von vorgefertigten Diboranen B_2X_4/$B_2R_2X_2$ als Bausteine für NHC- und Phosphan-stabilisierte Diborene mit CAACs bislang zu keinem Erfolg führte.[3a,5] Folglich ist es keine Überraschung, dass bis jetzt lediglich zwei Beispiele strukturell authentifizierter CAAC-stabilisierter Diborene beschrieben wurden.[3b,6] Das Stammdiboren (**III**, R′ = H) wurde entweder durch reduktive Kupplung von Addukten des Typs CAAC·BX$_2$H (X = Cl, Br) oder Hydrierung eines Diboracumulens (**V**) erhalten. Im Gegensatz dazu wurde ein sterisch abgeschirmtes Dicyanodiboren (**III**, R′ = CN) mittels thermischer Umlagerung eines Isocyanidaddukts von **V** gebildet.

Im Jahr 2017 haben Kinjo und Mitarbeiter darüber berichtet, dass die Bindungssituation des B_2-Kerns in **I** durch die Einführung eines CAAC- anstelle eines NHC-Liganden fein eingestellt werden kann, woraus das erste unsymmetrische Diboren **IV** mit einer polarisierten B=B-Bindung resultierte.[7] Unter Anwendung einer ähnlichen Versuchsvorschrift hat dieselbe Gruppe ein CAAC- und Phosphan-stabilisiertes Diboraallen entwickelt, das eine ungesättigte B-B-Bindung trägt.[8] Dadurch, dass diese Strategie der Desymmetrisierung den Aufbau von reaktiveren Diborenspezies im Vergleich zu den symmetrischen Vertretern ermöglicht,[9] besteht aktuell erhebliches Interesse an der Synthese unsymmetrischer Diborene über die schrittweise Einführung von verschiedenen stabilisierenden Liganden an den B_2-Zentren der jeweiligen Diboranvorstufen.[10] Darüber hinaus wurde die Addition von σ-Bindungen an die B-B-Dreifachbindung von NHC-stabilisierten Diborinen erreicht, was die Einführung von verschiedenen anionischen Substituenten an der B_2-Einheit erlaubt.[11] Trotz dieser Fortschritte wurden zweifach CAAC-stabilisierte, unsymmetrische Diborene bislang nicht beschrieben, während generell die Chemie zweifach CAAC-stabilisierter Diborene bei weitem weniger entwickelt ist als die NHC- und Phosphan-stabilisierter Diborene.[6b,12] In dieser Arbeit präsentieren wir die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität eines reaktiven CAAC-stabilisierten Diborens, das auf einem sehr ungewöhnlichen, in situ erzeugten, chelatisierenden CAAC-Liganden basiert.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese eines unsymmetrischen, CAAC-stabilisierten, cyclischen Diborens und dessen Koordinationschemie. In vorherigen Studien haben wir die Vierelektronenreduktion von [B_2Br_3(CAAC)$_2$]Br^{VI} in Gegenwart von Natriumnaphthalid in THF bei −78 °C untersucht, welche ausschließlich das Diboracumulen **V** lieferte.[13] Wenn **VI** mit KC_8 in Benzol bei Raumtemperatur einer Zweielektronenreduktion unterzogen wurde, wurde überraschenderweise das unsymmetrische Diboran **1** in moderater Ausbeute erhalten (Schema 1b). Wir schlussfolgerten, dass die Bildung von **1** auf die Existenz des außerordentlich labilen, transienten Dibromdiborens B_2Br_2(CAAC)$_2$ (**VII**) zurückzuführen ist, welches **1** nach einer Umlagerung über die Addition einer Methyl-C-H-Bindung einer CAAC-Einheit an der B=B-Bindung ergeben würde. Wir nahmen an, das Dibromdiboren **VII** sei womöglich über einen alternativen Ansatz zugänglich, und zwar über die Komproportionierungsreaktion des Diboracumulens **V** mit **VII**.[14] Während bei tieferen Temperaturen lediglich ein geringfügiger Umsatz beobachtet wurde, lieferte das Erhitzen einer Suspension von **IV** und **V** in THF auf 60 °C ein grünes Reaktionsgemisch, aus dem Verbindung **1** in guten Ausbeuten erhalten wurde (Schema 1a).



Schema 1. Synthese des zweifach CAAC-stabilisierten, unsymmetrischen Diborens **2**.

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von **1** deuteten auf das Vorliegen eines Diastereomerengemischs im Verhältnis von ca. 1:1 hin. Im ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt Verbindung **1** zwei Resonanzen bei 1.7 und −10.8 ppm, was für zwei vierfach koordinierte Borzentren spricht. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse legte die Präsenz eines derivatisierten CAAC-Liganden offen, der die Diboran-B_2-Einheit als monoanionische Gruppe chelatisiert (Abbildung 2).[15]

Die Anwesenheit von zwei an die B_2-Einheit von **1** gebundenen Bromiden und zwei neutralen Carbendonoren impliziert, dass diese auch als Vorläuferverbindung für ein Diboren dienen können. Dementsprechend lieferte die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten KC_8 in Benzol bei Raumtemperatur eine blaue Lösung, aus der nach der Aufarbeitung das Diboren **2** in Form dunkelblauer Kristalle erhalten wurde. Wenn **VI** mit vier Äquivalenten KC_8 in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt wurde, wurde interessanterweise ein Reaktionsgemisch erhalten, das **2** und **V** enthält (Schema 1c). Diese Ergebnisse stützen die Anwesenheit des

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

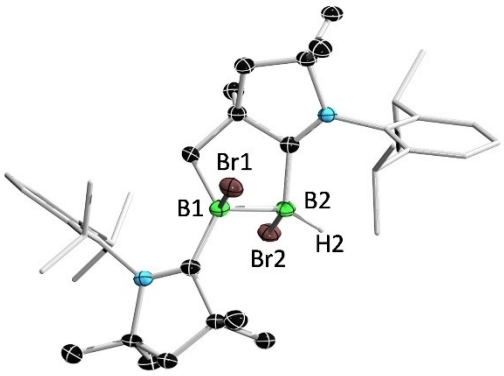


Abbildung 2. Struktur von **1** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das B2-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

transienten Dibromdiborens **VII** weiter, welches sich entweder einer Umlagerung zu **1** oder einer Zweielektronenreduktion zu **V** unterzieht.

Verbindung **2** zeigt zwei ^{11}B-NMR-Signale (48.4 und 43.2 ppm), die im Vergleich zu denen von **1** (1.7 und −10.8 ppm) tieffeldverschoben sind. Die berechneten ^{11}B-NMR-Resonanzen einer auf dem B3LYP/6-311G*-Level optimierten Struktur von **2** (CH_2*B*: 51.0 ppm; *B*H: 44.5 ppm) sind nahezu identisch zu den experimentell beobachteten Daten (Tabelle S2).

Die Festkörperstruktur von **2** wurde zweifelsfrei mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt (Abbildung 3). Der B=B-Abstand (1.633(7) Å) ist signifikant kürzer als der in **1** (1.818(5) Å), liegt allerdings in einem vergleichsweise langen Bereich für bisher beschriebene B=B-Doppelbindungen von Basen-stabilisierten Diborenen (1.52–1.63 Å). Der C1′-B2-Abstand (1.523(9) Å) ist vergleichbar mit dem in **III** (R′ = H) und **IV**, aber erheblich kürzer als die C1-B1-Bindung (1.633(7) Å), was auf deutlich stärkere Wechselwirkungen zwischen dem B_2-Kern und dem $CAAC_{C1'}$-Liganden hindeutet.

Um die elektronische Struktur von **2** aufzuklären, wurden Rechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und der

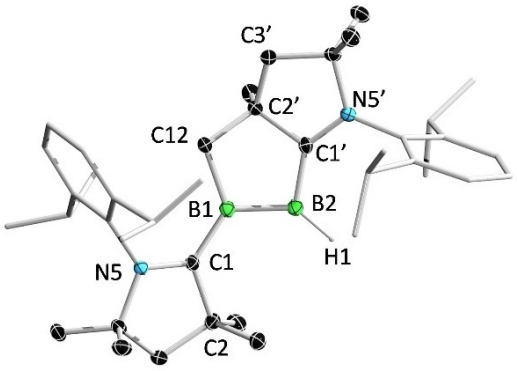


Abbildung 3. Struktur von **2** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das B2-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

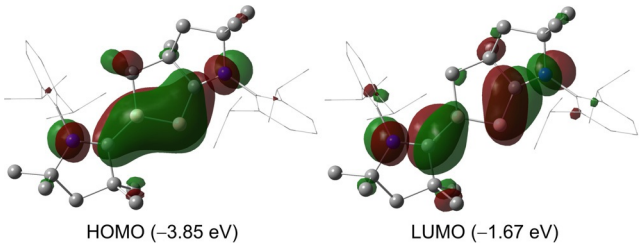


Abbildung 4. Darstellungen des HOMOs und LUMOs von **2**.

natürlichen Bindungsordnung (NBO) auf dem B3LYP/6-311G*-Niveau durchgeführt. Das HOMO von **2** besteht mit einem geringen Anteil an Delokalisierung zu dem formal vakanten p-Orbital des Carbenkohlenstoffzentrums hauptsächlich aus dem π-bindenden Orbital der B=B-Bindung (Abbildung 4). Das LUMO wird mit einem geringen Beitrag der freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome von π-artigen Orbitalen an den B1-C1- und B2-C1′-Bindungen dominiert. Die NBO-Analyse ergibt einen Wert für den Bindungsindex nach Wiberg (WBI) von 1.25 für die B-B-Bindung, wodurch deren Mehrfachbindungscharakter bestätigt wird. Interessanterweise ist der H-L-Abstand von Verbindung **2** im Vergleich zu denen von **I**–**IV** relativ gering (jedoch vergleichbar mit dem von **III** (R = H)), was auf dessen Potential für die Aktivierung von energetisch inerten Bindungen hindeutet (siehe Hintergrundinformation, Abbildung S52).[2a,3,7]

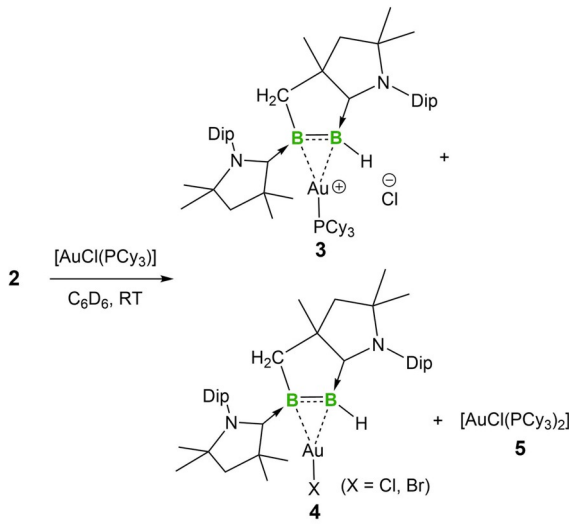
Unter der Berücksichtigung, dass bisherige Reaktivitätsstudien an den CAAC-stabilisierten Diborenen **II**-**IV** auf deren Reaktion mit CO, Lithium und einem Isocyanid begrenzt waren, untersuchten wir die Reaktivität von **2** gegenüber Münzmetallkomplexen und kleinen Molekülen. Die Reaktion von **2** mit AgOTf lieferte ein rotes Gemisch, welches aufgrund der Reduktion von Ag^I von der Bildung eines Silberspiegels begleitet war. Bei der Umsetzung von **2** mit [AuCl(PCy_3)] in Benzol schlug die Farbe innerhalb von ca. einer Stunde von Blau zu Rot um, wonach **3** in Form roter Kristalle isoliert wurde (Schema 2). Nach der Abtrennung von **3** von der Mutterlauge wurde **4** als roter kristalliner Feststoff erhalten. Das ^{11}B-NMR-Spektrum von Verbindung **3** zeigt zwei breite Singuletts (37.8, 30.9 ppm), die im Vergleich zu denen von **2** (48.4, 43.2 ppm) hochfeldverschoben vorliegen.

Einkristallröntgenstrukturanalysen offenbarten die Strukturen von **3** und **4** im Festkörper. Wie in Abbildung 5 gezeigt, ist das kationische Au^I-Zentrum in **3** über eine unsymmetrische η^2-Koordination an die B=B-Einheit gebunden. Der B-B-Abstand von **3** (1.669(4) Å) ist geringfügig länger als die entsprechende Bindung in **2** (1.633(7) Å), aber im Gegensatz dazu deutlich länger als die in 1,2-Diboraallen-Au^I-Komplexen (1.58–1.59 Å), welche die einzigen strukturell charakterisierten Beispiele von Komplexen ungesättigter B-B-Spezies mit Au^I darstellen.[16] Die B-Au-Abstände (B2-Au1: 2.271(3) Å und B1-Au1: 2.354(2) Å) sind etwas länger als die der eben genannten 1,2-Diboraallen-Au^I-Komplexe (2.21–2.22 Å).

Verbindung **4** ist als Mischung AuCl- und AuBr-enthaltender Spezies co-kristallisiert, vermutlich aufgrund eines

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License



Schema 2. Koordination von **2** an Au^{I}.

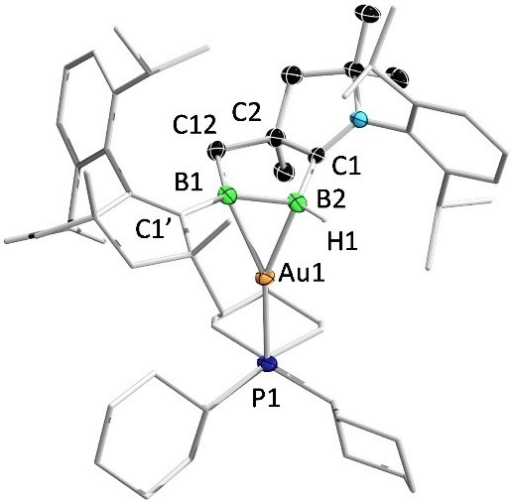


Abbildung 5. Struktur von **3** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und des Gegenions von **3** sowie alle bis auf das B2-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Halogenaustauschs zwischen AuCl und KBr, welches in Spuren als Verunreinigung in den Proben von **2** vorhanden ist, da die Kristalle aus einer vor der Kristallisation unvollständig aufgereinigten Probe erhalten wurden (Abbildung 6). Die beiden Spezies wurden mit einer Besetzung von 0.63 (Cl) zu 0.37 (Br) verfeinert. Verbindung **4** besitzt eine nennenswert längere B-B-Bindung (1.695(4) Å) als **3**. Die Bor-Au-Abstände (B2-Au1: 2.198(3) Å und B1-Au1: 2.219(3) Å) sind geringfügig kürzer als die in **3**, aber mit den für die zuvor genannten 1,2-Diboraallen-Au^{I}-Komplexe angegebenen Werten vergleichbar.

Weitere Reaktivität von 2. Mit einer homoatomaren Bindungsdissoziationsenergie, die zwischen denen von Kohlenstoff und Silicium liegt, welche beide bereitwillig lange und stabile Ketten bilden, ist Bor ein potentieller Kandidat für die

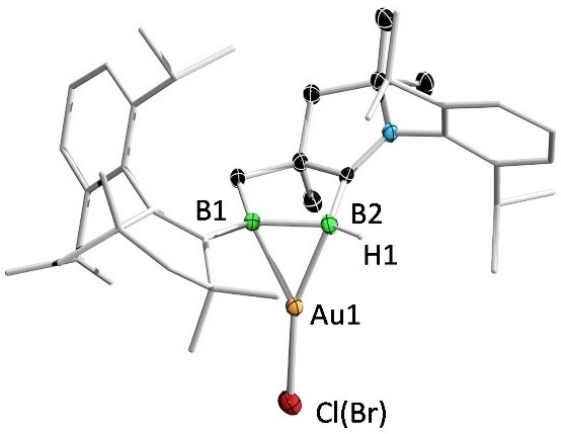


Abbildung 6. Struktur von **4** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das B2-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

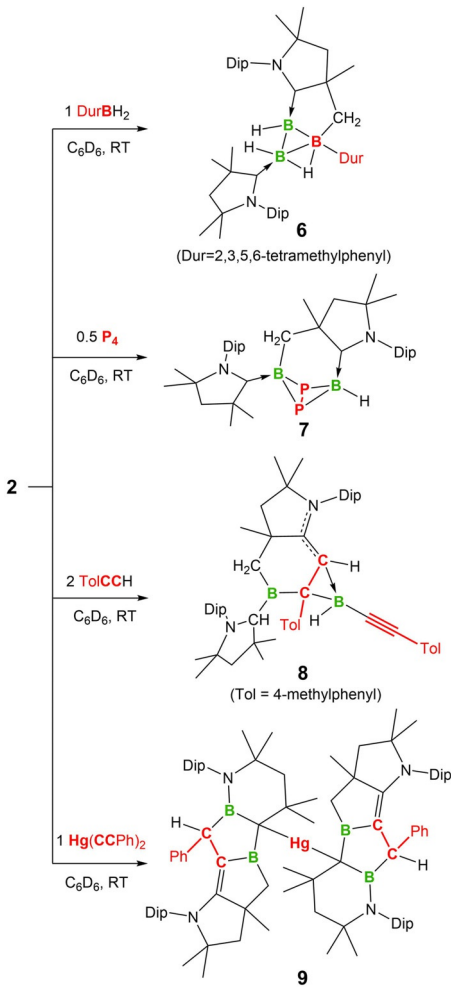
Verkettung homoatomarer Bindungen hin zu B-B-Ketten.[17] Trotz großer Bemühungen sind diese Verkettungsreaktionen durch die Bildung von Clustern und Mehrzentrenkomplexen, die auf das intrinsische Elektronendefizit von Bor zurückzuführen ist,[18] erschwert. Kürzlich haben wir die katalysatorfreie Hydroborierung und Dihydroborierung von zweifach NHC-stabilisierten Diborenen demonstriert, welche die Bildung von elektronenpräzisen B_3-Ketten und B_3-Clustern ermöglichte.[19] Mit diesen unterschiedlichen B_3-Strukturen im Blick haben wir die Reaktion von **2** mit einem Hydroboran untersucht (Schema 3).

Die Umsetzung einer Lösung von **2** in Benzol mit einem Äquivalent Durylboran ($DurBH_2$, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) lieferte innerhalb von 15 Minuten ein rotes Gemisch, aus dem durch langsames Abdampfen der Benzollösung in einer Glovebox Einkristalle von **6** erhalten wurden. Verbindung **6** erzeugt drei ^{11}B-NMR-Resonanzen (7.3, −5.4, −24.3 ppm), was auf die Bildung eines nicht-klassischen Borkomplexes hindeutet. Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **6** bestätigt dessen tricyclische Struktur, in der der B_3-Dreierring annähernd orthogonal zum B_2C_3-Fünferring (C12B3-B2-B1-Torsionswinkel, 101.8(1)°) positioniert ist (Abbildung 7). Die B-B-Abstände (1.787(2), 1.798(2) und 1.890(2) Å) in **6** liegen im typischen Bereich für B-B-Bindungslängen in Borclustern (1.67–2.09 Å).[19b,20]

Die kontrollierte Aktivierung von weißem Phosphor (P_4) mit reaktiven, niedervalenten Hauptgruppenverbindungen hat als potentiell umweltfreundliche Route zu Organophosphorverbindungen großes Interesse erfahren.[21] Unserem Wissen nach gibt es lediglich ein Beispiel einer durch eine niedervalente Borspezies vermittelten P_4-Aktivierung. Das bereits vorgestellte 1,2-Diboraallen von Kinjo liefert dabei selektiv B_2P_4- und B_4P_4-Käfige.[22] Die Umsetzung von **2** mit P_4 resultierte in einem roten Gemisch, aus dem in stöchiometrischen Mengen **7** in Form eines roten Feststoffs erhalten wurde. Verbindung **7** zeigt im ^{31}P-NMR-Spektrum zwei breite Resonanzen (−119.0, −217.4 ppm), die auf die Spaltung der P-P-Bindungen von P_4 und die Bildung von B-P-Bindungen hindeuten. Das entsprechende ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt ein

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License



Schema 3. Reaktivität von **2**.

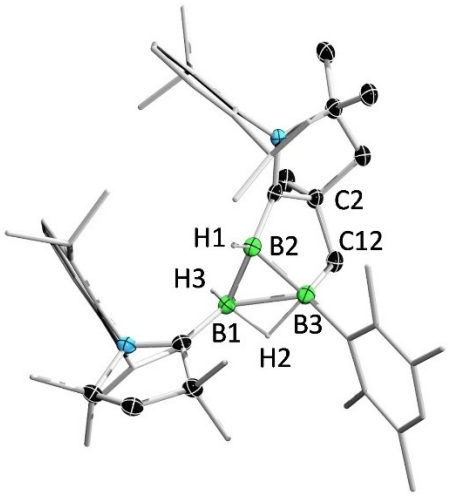


Abbildung 7. Struktur von **6** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf Bor-gebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

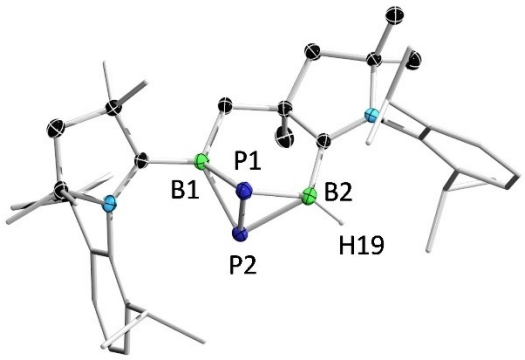


Abbildung 8. Struktur von **7** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das B2-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Singulett und ein Dublett (−12.9 beziehungsweise −21.6 ppm), die im Vergleich zu den Resonanzen von **2** deutlich hochfeldverschoben sind.

Die Struktur von **7** im Festkörper zeigt die Bildung eines schmetterlingsartigen B_2P_2-Fragments mit einem Torsionswinkel entlang der B1-P1-P2-B2-Einheit von 108.4(8)°, welches zwei stabilisierende CAAC-Liganden sowie einen Methylen- und einen Hydridsubstituenten trägt (Abbildung 8). Im Gegensatz zu der Reaktion von Kinjos 1,2-Diboraallen mit P_4 führt die Reaktion von **2** mit P_4 zu einer Vierelektronenoxidation und vollständiger Spaltung der B=B-Doppelbindung.

Polyheterocyclen sind komplexe organische, polycyclische Netzwerke, die zwei oder mehrere heterocyclische Einheiten tragen. Diese stellen eine wichtige Verbindungsklasse dar und finden in Bereichen wie der Materialwissenschaft, der Koordinationschemie, der Agrochemie und allen voran der Medizinischen Chemie weitreichende Anwendungen.[23] Unter diesen haben borhaltige Heterocyclen aufgrund ihrer potentiellen Anwendung als bioaktive Reagenzien und den einzigartigen physikochemischen Eigenschaften borhaltiger Benzolanaloga wachsendes Interesse erfahren.[24] In Anbetracht dessen, dass schwerere p-Blockelementanaloga von Alkenen und Alkinen in der Lage sind, über Cycloadditionsreaktionen Alkine hin zu einer Reihe an Ringstrukturen zu aktivieren, haben wir die Reaktion von **V** mit Propin und Acetylen untersucht, wobei bereitwillig die C-C-Dreifachbindung gespalten wird und aromatische Diboret- beziehungsweise Diborabenzolkomplexe erhalten werden.[2c] Außerdem wurde gezeigt, dass die Anwesenheit labiler stabilisierender Liganden ein Diboren zur Reaktion mit 2-Butin unter photolytischen Bedingungen bringt, woraus eine Monophosphan-stabilisierte, homoaromatische 1,3-Dihydro-1,3-diboret-Spezies resultierte. Jüngst haben wir über die Reaktionen von NHC- und Phosphan-stabilisierten Diborenen mit terminalen Alkinen berichtet, von denen Hydroalkinylierungs- und [2+2]-Cycloadditionsprodukte sowie Verbindungen unter Spaltung der C-C-Dreifachbindung isoliert wurden; das Reaktionsprodukt war von der Natur der B=B-Doppelbindung und den Reaktionsbedingungen abhängig.[25] Inspiriert von den eben beschrieben Fortschritten haben wir die Reaktivität von **2** gegenüber Alkinen untersucht.

Die Reaktion von **2** mit (4-Methylphenyl)acetylen (Tol-CCH) in einem Verhältnis von 1:2 lieferte **8** in Form eines

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

weißen Feststoffs. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **8** sind zwei charakteristische Resonanzen für die an dem protonierten Carben- und dem Borirankohlenstoffatom sitzenden Protonen bei 3.69 (Singulett) beziehungsweise 2.91 (Dublett, $J=$ 8 Hz) ppm zu beobachten. Im ^{11}B-NMR-Spektrum sind zwei breite Signale für die drei- und vierfach koordinierten Boratome bei 76.7 (sehr breit) beziehungsweise −13.8 ppm zu beobachten, welche gut mit den theoretisch berechneten Werten (77.5 und −11.2 ppm) übereinstimmen. Dadurch, dass die beschriebene Reaktion der Spaltung der C-C-Dreifachbindung auf konventionelle Alkine beschränkt ist, untersuchten wir die Reaktion von **2** mit Metallalkinylkomplexen. Bei der Umsetzung von **2** mit einem Überschuss an NaCCH zeigten die NMR-spektroskopischen Daten keine Hinweise auf eine Reaktion. Im Gegensatz dazu lieferte die Reaktion von **2** mit einem halben Äquivalent von Bis(2-phenylethinyl)quecksilber ($Hg(CCPh)_2$) rasch ein rot-braunes Gemisch, aus dem orange Einkristalle von **9** gewonnen werden konnten. Komplex **9** wurde nur in geringen Mengen isoliert und konnte nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, vermutlich aufgrund der Anwesenheit von Diastereomeren, die aus den zahlreichen stereogenen Zentren im Molekül resultieren. Weitere Reaktivitätsstudien zeigten, dass **2** in der Lage war, 1,4-Diethinylbenzol beziehungsweise 1,3,5-Triethinylbenzol zu aktivieren. Allerdings blieben alle Versuche, die Produkte aus den Reaktionsgemischen zu separieren, erfolglos.

Einkristallröntgenstrukturanalysen offenbarten die Strukturen von **8** und **9** im Festkörper (Abbildung 9 und Abbildung 10). Verbindung **8** besitzt eine tricyclische Ringstruktur, bestehend aus einem Bor- und Stickstoff-dotierten Octahydrocycloprop[*e*]inden-Derivat, welches ein in der Duftstoffindustrie gut untersuchter Aromabaustein ist.[26] Der B2-C4-Abstand (1.726(3) Å) ist etwas länger als typische B-(sp^3)-C(sp^3)-Bindungslängen in elektronenpräzisen Borkomplexen (1.57–1.69 Å),[27] und die C1-C4-Bindungslänge liegt zwischen denen von C-C-Einfach- und -Doppelbindungen. Diese strukturellen Eigenschaften lassen zusammen mit den charakteristischen ^{11}B-NMR-Resonanzen auf das Vorliegen

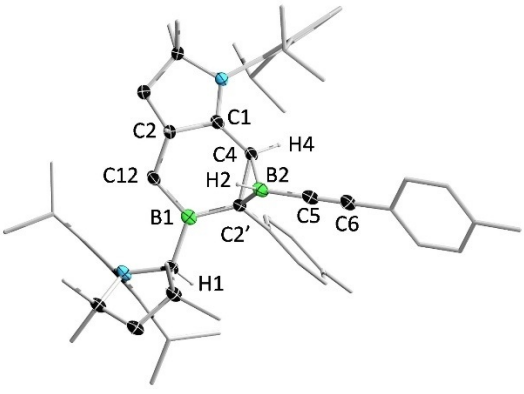


Abbildung 9. Struktur von **8** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf die an B2, C4 und das CAAC Carbenzentrum gebundenen Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

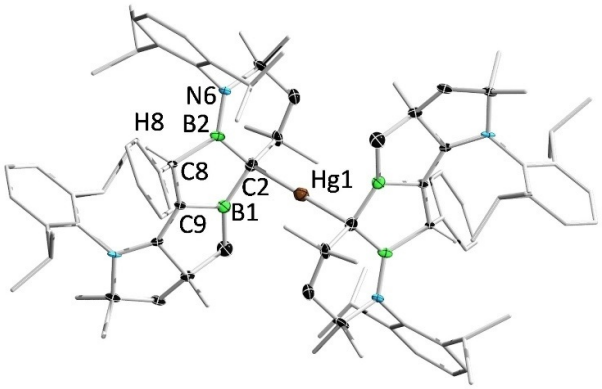


Abbildung 10. Struktur von **9** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das C8-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

eines donierenden cyclischen (Alkyl)(amino)olefins (CAAO) schließen, der N-heterocyclischen Olefinliganden sehr ähnlich ist.[28]

Die Festkörperstruktur von Verbindung **9** ist mit zwei tetracyclischen Einheiten, die parallel zueinander liegen, zentrosymmetrisch. Die Bindung von Hg1 an C2 führt zu einer pyramidalen Geometrie um C2, wenn die C-Hg-Bindung nicht berücksichtigt wird (Summe der Bindungswinkel: 340.7°).

Um tiefere Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen dem CAAO-Liganden und B2 in **8** zu erhalten, haben wir computergestützte Rechnungen auf der Grundlage verschiedener, sich ergänzender Ansätze an der vereinfachten Struktur von **8′** durchgeführt (siehe Tabelle S1b für dessen Struktur).

Im Rahmen der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) wird kein kritischer Punkt für eine (3,−1)-Bindung zwischen den B2- und C4-Atomen gefunden (Abbildung 11a), was auf das Fehlen einer konventionellen kovalenten C-B-Bindung hinweist. Tatsächlich zeigen Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) einen V(C,B)-Bindungsattraktor zwischen C4 und B2 (Abbildung 11b), der jedoch nicht auf der geraden Verbindungslinie zwischen den Atomkernen liegt. Ähnliche besondere Positionen des Bindungsattraktors wurden bereits für einige hochgradig gespannte Moleküle, darunter Cyclopropan und Oxaziridin,[29] beschrieben und sind in der Regel mit der Bildung von gebogenen σ-Bindungen verbunden.[30] Eine C4-B2-Bindungswechselwirkung in **8′** wird auch durch Berechnungen der Mayerschen Bindungsordnung (MBO), des WBI und der Fuzzy-Bindungsordnung (FBO) unterstützt, wobei C4-B2-Bindungsordnungen von 0.47, 0.49 beziehungsweise 0.56 gefunden werden. Die aus den NBO-Berechnungen erhaltenen Störungsenergien zweiter Ordnung bestätigen das Vorhandensein von Wechselwirkungen zwischen den B2- und C4-Kernen, die größtenteils auf die Donor-Akzeptor-Bindung ($E^{(2)}=102.4\,kcal\,mol^{-1}$) vom π(C1-C4)-Orbital der CAAO-Einheit zum nichtbindenden vakanten p^*_{B2}-Orbital zurückzuführen sind (Abbildung 11c), wodurch sich die entsprechenden natürlichen Orbitalbesetzungen auf 1.67 bezie-

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

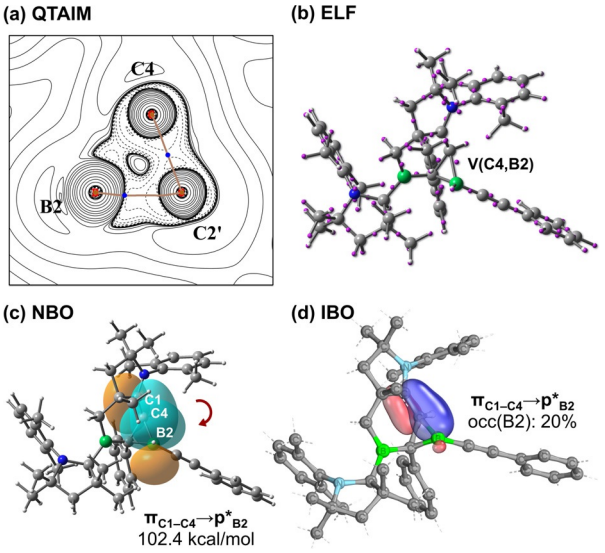


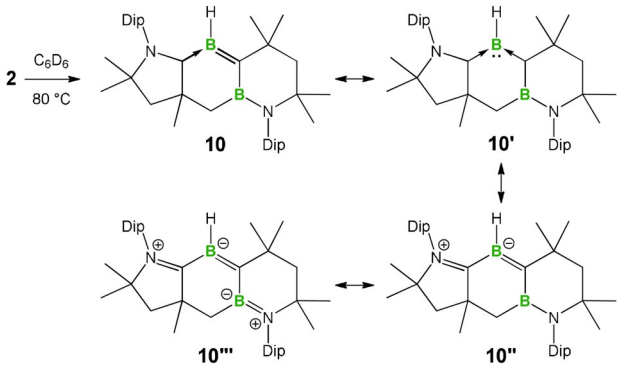
Abbildung 11. Theoretische Ergebnisse, die die Wechselwirkungen zwischen einem CAAO und B2 in **8′** zeigen: a) QTAIM-Karte der Elektronendichte mit relevanten Bindungswegen und kritischen Punkten der Bindungen; b) ELF-Attraktoren (violette Punkte); c) NBO-$\pi_{C1-C4}\rightarrow p^*_{B2}$-perturbative Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (102.4 kcal mol^{-1}); d) die π_{C1-C4}-IBO und deren Delokalisierung zum benachbarten B2-Zentrum (Besetzung an B2: 20%).

hungsweise 0.46 verschieben. Diese Wechselwirkung wird auch durch Berechnungen des intrinsischen Bindungsorbitals (IBO) gestützt, bei denen ebenfalls eine $\pi_{C1-C4}\rightarrow p^*_{B2}$-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung gefunden wurde (Abbildung 11 d). Zusammengenommen zeigen unsere Berechnungen das Vorliegen von C4-B2-Bindungswechselwirkungen, die letztlich zur Stabilisierung eines ungewöhnlichen dreigliedrigen C_2B-Rings führen, an dem ein neutraler CAAO-Donorligand sowie ein vicinales π-acides Borzentrum beteiligt sind.

Angesichts der etablierten Dissoziation gewisser Alkene,[31] Alkenanaloga von Al[32] sowie anderen Elementen der Gruppe 14 (Si, Ge, Sn, Pb),[33] wodurch die entsprechenden Carbene und Carbenanaloga gebildet werden, und der Tatsache, dass CAACs in der Lage sind, zweifach koordinierte Borylene zu stabilisieren,[4] haben wir ins Auge gefasst, dass CAAC-stabilisierte Borylene zugänglich sein könnten, wenn dieser Ansatz der Bindungsdissoziation auf **2** ausgeweitet werden könnte. Dies führte uns dazu, die thermische Stabilität von **2** zu untersuchen. Nach dem Erhitzen einer Lösung von **2** in C_6D_6 auf 80 °C über Nacht wurde ein oranges Gemisch erhalten, und die NMR-spektroskopischen Daten deuteten auf die stöchiometrische Umwandlung von **2** zu einer neuen Spezies hin, wobei Verbindung **10** als oranger Feststoff isoliert werden konnte. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **10** wird eine breite Resonanz für die B*H*-Einheit bei 4.5 ppm beobachtet, die hochfeldverschoben im Vergleich zu der von **2** (5.2 ppm) ist.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt zwei breite Resonanzen bei 42.6 und 29.2 ppm, die zu höherem Feld als die von **2** (48.4 und 43.2 ppm) verschoben sind.

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse an **10** deutete darauf hin, dass eine Spaltung der B=B-Doppelbindung von **2** stattgefunden hat, begleitet von einer Ringexpansion und Migration des nicht gebundenen CAAC-Liganden, um ein cyclisches Alkylidenboran zu liefern, welches ebenfalls als Borylen (**10′**) beschrieben werden kann, das von einem CAAC und einem cyclischen Alkyl(boryl)carben (CABC) stabilisiert wird (Schema 4). Um mehr Informationen über die thermische Spaltung der B=B-Doppelbindung zu erlangen, führten wir ein Abfangexperiment durch, indem wir eine C_6D_6-Lösung von **2** unter einer H_2-Atmosphäre erhitzten. Allerdings wurde erneut ausschließlich Verbindung **10** isoliert und kein Hinweis auf die homolytische Spaltung der B=B-Doppelbindung erhalten.



Schema 4. Thermische Umlagerung von **2** zu **10** und plausible Resonanzstrukturen letzterer.

In der Festkörperstruktur von **10** stehen die H1-, B1-, C9-, C1-, C2- und B2-Atome nahezu coplanar (Abbildung 12). Der B1-C9-Abstand (1.545(2) Å) ist etwas länger als die entsprechende Bindung in **2**. Die B1-C1-Bindungslänge (1.468(2) Å) ist im Gegensatz dazu signifikant kürzer als die C_{CAAC}-B-Bindungen in **2** (1.523(9) und 1.633(7) Å), fällt aber in den Bereich beschriebener B=C-Doppelbindungen in Basen-stabilisierten Boraalkenen (1.43–1.50 Å)[2b,3b,34] und ist

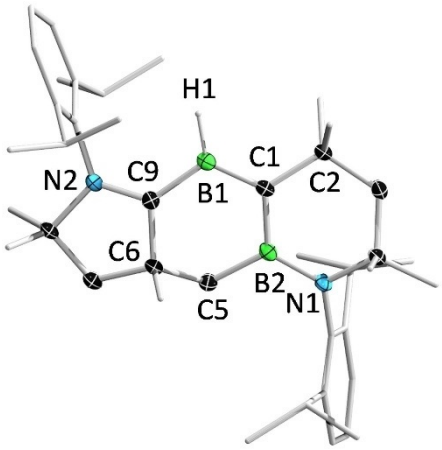


Abbildung 12. Struktur von **10** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das B1-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

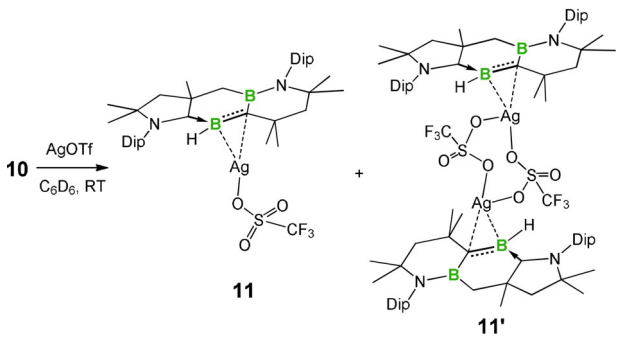
15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

vergleichbar mit denen von CAAC-stabilisierten Borylenen (1.46–1.48 Å).[35]

Boraalkene sind mit einem zweifach koordinierten Borzentrum sowie einer neutralen B=C-Doppelbindung formal isolobal und isoelektronisch zu Vinylkationen und sind seit Jahrzehnten bekannt.[34a,36] Ihre Aktivierungschemie kleiner Moleküle[36a,37] und die Komplexierung mit Übergangsmetallfragmenten[38] wurden von den Gruppen um Nöth, Berndt und Paetzold studiert. Dennoch tragen diese Verbindungen generell entweder deaktivierende Heteroatomsubstituenten am Boratom oder werden unter drastischen Bedingungen erzeugt. 2015 berichteten wir über die einzigartigen Reaktionen von **V** mit CO und einem Isocyanid, welche die Bildung von Bis(carbonyl)- beziehungsweise Bis(isocyanid)-Addukten von **V** erlaubten, die CAAC-stabilisierte B=C-Bindungen beinhalteten.[2b,3b] Kurz danach beschrieben Kinjo et al. die Synthese einer Reihe an 2-Aza-2-borabutadienen durch eine Triethylboran-katalysierte Carboborierung von Nitrilen.[34b] Kürzlich dokumentierten Erker und Mitarbeiter den Aufbau NHC-stabilisierter cyclischer Boraalkene mittels einfacher Deprotonierung ihrer Boreniumvorstufen und demonstrierten deren Cycloadditionsreaktionen mit kleinen Molekülen.[34c]

Neben den eben aufgezeigten Fortschritten ist die Koordinationschemie von Alkylidenboranen bei weitem weniger entwickelt. Tatsächlich sind strukturell charakterisierte Metallkomplexe von Alkylidenboranen auf Beispiele mit Fe^0,[38a,e] Co^I,[38b,c] Rh^I[38d] und Pt^0[38c] beschränkt, was uns dazu verleitete, das Koordinationsvermögen von **10** zu untersuchen. Bei der Umsetzung von **10** mit einer stöchiometrischen Menge an AgOTf in Benzol bildete sich sofort eine rote Suspension, aus der mittels langsamen Abdampfens der Benzollösung in einer Glovebox farblose Kristalle erhalten wurden (Schema 5). Die ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren in Dichlormethan zeigen Hinweise für die Existenz von zwei Formen (**11**/**11′**) des Alkylidenboran-Ag^I-Komplexes in einem Verhältnis von 1:1.8. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt zwei breite Resonanzen bei 39.9 und 20.8 ppm, die im Vergleich zu denen von **10** um 2.7 beziehungsweise 8.4 ppm hochfeldverschoben sind. Trotz mehrfacher Versuche war es uns nicht möglich, die Mono- und Dimere mittels Umkristallisation zu trennen.

Verbindung **10** bildet im Gegensatz dazu keinen Komplex mit [AuCl(PCy_3)], vermutlich aufgrund der sterischen Abschirmung um das Au^I-Zentrum.



Schema 5. Komplexierung von **10** mit AgOTf.

Die Strukturen von **11** und **11′** wurden mithilfe von Einkristallstrukturanalysen bestimmt (Abbildung 13 und Abbildung 14). In der Festkörperstruktur von **11** wird das kationische Ag^I-Zentrum von der B=C-Doppelbindung und dem Gegenion (OTf^-) in einem η^2- beziehungsweise η^1-Modus koordiniert. Die B1- und C3-Atome nehmen eine trigonalplanare Geometrie ein (Summe der Bindungswinkel: ΣB1 = 359.6°, ΣC3 = 359.1°). Der B1-Ag2-Abstand (2.364(4) Å) ist geringfügig länger als der in Diboren- und 1,2-Diboraallen-Ag^I-Komplexen (2.276–2.366 Å).[16,39] Der C3-Ag2-Abstand

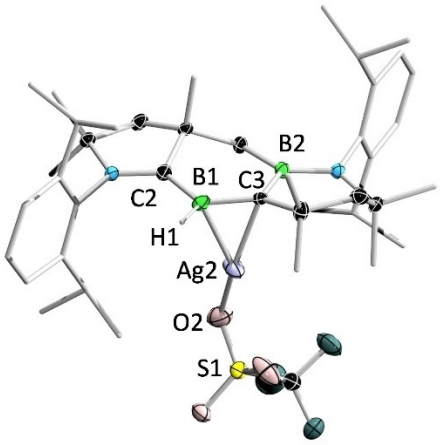


Abbildung 13. Struktur von **11** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das B1-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

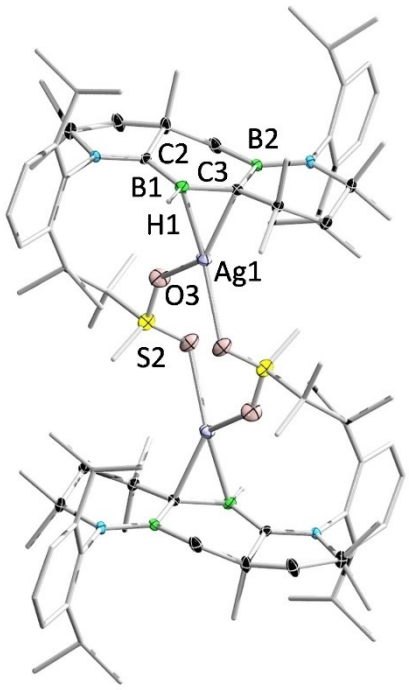


Abbildung 14. Struktur von **11′** im Festkörper. Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide peripherer Gruppen und alle bis auf das B1-gebundene Wasserstoffatom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

(2.263(3) Å) ist mit dem eines beschriebenen Ag^I-Ethylenkomplexes vergleichbar,[40] allerdings erheblich kürzer als der eines Ag^I-Borataalken-Addukts (2.633(3) Å).[41] Im Gegensatz zu **11** ist **11′** dinuklear und besitzt einen achtgliedrigen $Ag_2O_4S_2$-Ring. Der B1-Ag1-Abstand (2.446(3) Å) ist in **11′** etwas länger als in **11**. Zu erwähnen ist, dass **11** und **11′** die ersten Beispiele von Alkylidenboran-Ag^I-Komplexen repräsentieren.

Zusammenfassung

Diese Arbeit demonstriert die In-situ-Eintopfsynthese des ersten zweifach CAAC-stabilisierten, unsymmetrischen, cyclischen Diborens. Die Anwesenheit des stark σ-donierenden/π-akzeptierenden CAAC-Liganden sowie die unsymmetrische Koordinationsumgebung bedingen in diesem Diboren einen geringen H-L-Abstand. Das neue Diboren reagiert mit einer Reihe an ungesättigten Molekülen, einem Dihydroboran, P_4 und bildet mit Au^I-Fragmenten stabile π-Komplexe. Außerdem unterzieht sich das neue Diboren einer thermischen Umlagerung zu einem cyclischen Alkylidenboran, welches in einer π-Koordination an Ag^I bindet.

Danksagung

Wir danken dem Europäischen Forschungsrat für die Finanzierung im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 (Finanzhilfevereinbarung Nr. 669054). A.J. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung (Deutschland) und NSERC (Kanada) für Postdoc-Stipendien. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Capes-Humboldt-Forschungsstipendium. M.D. und S.H. sind dankbar für Promotionsstipendien der Studienstiftung des deutschen Volkes. J.C. dankt der Natural Science Foundation of China (Stipendium Nr. 21801196) und dem China Scholarship Council (Stipendium Nr. 201908420080) für die finanzielle Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Alkylidenboran · Carben · Diboren · Thermische Umlagerung

[1] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201 – 5213; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574 – 3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658 – 3667; c) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96 – 115; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100 – 120; d) V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678 – 9842.

[2] a) 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; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801 – 13805; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14006 – 14010; c) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271 – 11275; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441 – 11445; d) J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197.

[3] a) 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; b) 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.

[4] a) M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896 – 900; b) M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329 – 1332.

[5] a) 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; b) J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405 – 4409; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4451 – 4456.

[6] a) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169 – 17172; b) M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4669 – 4672.

[7] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047 – 5050.

[8] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9829 – 9832; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9961 – 9964.

[9] a) R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594 – 9607; b) J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368 – 10373.

[10] a) T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098 – 4102; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4162 – 4167; b) J. Fan, J.-Q. Mah, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4993 – 5002.

[11] a) T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898 – 14903; b) T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brückner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1335 – 1341; c) T. Brückner, M. Heß, T. E. Stennett, A. Rempel, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 736 – 741; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 747 – 752; d) J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354 – 5359.

[12] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287 – 14292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475 – 14480.

[13] a) J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082 – 9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228 – 9231; b) L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Muessig, M. Thaler, A. Deißenberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies,

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612 – 8622.
[14] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420 – 1422.
[15] Die Hinterlegungsnummern 2112891 (für **1**), 2112892 (für **2**), 2112898 (für **3**), 2112894 (für **4**), 2112893 (für **6**), 2112900 (für **7**), 2112899 (für **8**), 2112897 (für **9**), 2112895 (für **10**), 2112896 (für **11**) und 2112901 (für **11′**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.
[16] W. Lu, R. Kinjo, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15656 – 15662.
[17] a) B. W. Pfennig, *Principles of Inorganic Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2015**; b) „Homocatenation of metal and metalloid main group elements“: M. S. Hill, in *Metal-Metal Bonding* (Hrsg.: G. Parkin), Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 189 – 216.
[18] a) A. P. Sergeeva, I. A. Popov, Z. A. Piazza, W.-L. Li, C. Romanescu, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1349 – 1358; b) E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9677 – 9681.
[19] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241 – 3244; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305 – 3308; b) H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983 – 10985.
[20] a) J. A. Maguire, K.-J. Lu, C. J. Thomas, T. G. Gray, Y. Wang, J. F. Eintracht, N. S. Hosmane, H. Binder, M. Wanitschek, H. Borrmann, A. Simon, H. Oberhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1059 – 1063; b) Y. Sahin, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1643 – 1646; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1670 – 1673; c) W. Lu, D. C. H. Do, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3370.
[21] a) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236 – 4256; b) N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342 – 1359; c) M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6639 – 6657; d) T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608 – 3680.
[22] W. Lu, K. Xu, Y. Li, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15691 – 15695; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15917 – 15921.
[23] a) J. C. Gustafsson, O. Inganäs, A. M. Andersson, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 17 – 21; b) G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485 – 546; c) C. Cabrele, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10109 – 10125.
[24] „Recent developments in the chemistry of boron heterocycles“: a) B. J. Wang, M. P. Groziak, in *Adv. Heterocycl. Chem.*, *Bd. 118* (Hrsg.: E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden), Academic Press, San Diego, **2016**, S. 47 – 90; b) Z. X. Giustra, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184 – 1194.
[25] L. Englert, U. Schmidt, M. Dömling, M. Passargus, T. E. Stennett, A. Hermann, M. Arrowsmith, M. Härterich, J. Müssig, A. Phillipps, D. Prieschl, A. Rempel, F. Rohm, K. Radacki, F. Schorr, T. Thiess, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9506 – 9515.
[26] P. S. N. Anubhav, M. A. Edward, T. S. Franc, EP 1790629A1, May 5, **2007**.
[27] a) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956 – 2967; b) N. Morohashi, T. Kitahara, T. Arima, S. Tanaka, Y. Ohba, T. Hattori, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2845 – 2848; c) S. C. Sau, R. Bhattacharjee, P. K. Vardhanapu, G. Vijaykumar, A. Datta, S. K. Mandal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15147 – 15151; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15371 – 15375.
[28] a) M. M. D. Roy, E. Rivard, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2017 – 2025; b) S. Naumann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11658 – 11670.
[29] a) H. Chevreau, A. Sevin, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 9 – 14; b) M. Michalski, A. J. Gordon, S. Berski, *Struct. Chem.* **2019**, *30*, 2181 – 2189.
[30] a) K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 229 – 234; b) F. S. Vieira, F. Fantuzzi, T. M. Cardozo, M. A. C. Nascimento, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4025 – 4034.
[31] a) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75 – 80; *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129 – 134; b) M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057 – 2060; c) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798 – 8801; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8980 – 8983.
[32] R. Falconer, K. Byrne, G. Nichol, T. Krämer, M. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24702 – 24708; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 24907 – 24913.
[33] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479 – 3511.
[34] a) R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von Ragué Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 781 – 784; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 759 – 761; b) L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14718 – 14722; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14938 – 14942; c) C. Chen, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19905 – 19911; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 20058 – 20064.
[35] a) D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837 – 7839; b) M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464 – 14468; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14680 – 14684.
[36] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877 – 878; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895 – 896; b) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069 – 1071; c) A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985 – 1009; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034 – 1058.
[37] A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 595 – 601.
[38] a) S. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1331 – 1337; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1378 – 1384; b) G. Gabbert, W. Weinmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1603 – 1605; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1670 – 1672; c) A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, D. Steiner, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1111 – 1113; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1194 – 1196; d) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9462 – 9466; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9634 – 9638; e) H. Braunschweig, Q. Ye, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5065 – 5068; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5154 – 5157.
[39] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931 – 9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069 – 10073.
[40] H. V. R. Dias, J. Wu, *Organometallics* **2012**, *31*, 1511 – 1517.
[41] N. A. Phillips, R. Y. Kong, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12013 – 12019; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 12120 – 12126.

Manuskript erhalten: 14. Oktober 2021
Akzeptierte Fassung online: 9. November 2021
Endgültige Fassung online: 6. Dezember 2021

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2022, 3, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202113947 by Test, Wiley Online Library on [01/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License