

Heterocyclen

Isolierung neutraler, mono- und dikationischer B_2P_2 -Ringe durch Addition eines Diphosphans an eine Bor-Bor-Dreifachbindung

Tobias Brückner, Felipe Fantuzzi, Tom E. Stennett, Ivo Krummenacher, Rian D. Dewhurst, Bernd Engels und Holger Braunschweig*

Professor Ian Manners zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Das NHC-stabilisierte Diborin $B_2(SIDep)_2$ ($SIDep = 1,3$ -Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolin-2-yliden) unterzieht sich bei Raumtemperatur einer P-P-Bindungsaktivierung mit Tetraethyldiphosphan, wobei mittels 1,2-Diphosphinierung über ein Diphosphoryldiboren in hohen Ausbeuten B_2P_2 -Heterocyclen gebildet werden. In Abhängigkeit vom verwendeten Oxidationsmittel und Gegenion kann dieser Heterocyclen zu einem Radikalkation beziehungsweise Dikation oxidiert werden. Beginnend mit dem planaren, neutralen 1,3-Bis(alkyliden)-1,3-diborata-2,4-diphosphoniocyclobutan führt jeder Oxidationsschritt zu einer verminderten B-B-Bindungslänge und dem Verlust der Planarität durch die Kationisierung. Röntgenstrukturanalysen in Kombination mit DFT- und CASSCF/NEVPT2-Rechnungen offenbaren für die NHC-stabilisierten dikationischen B_2P_2 -Ringe geschlossenschalige, schmetterlingsartige Strukturen, wovon die diradikaloiden Isomere mit planarem Ring in energetischer Nähe liegen.

Cyclische Bor- und Phosphorverbindungen ziehen seit Dekaden die Aufmerksamkeit von Hauptgruppenchemikern auf sich.^[1] Die ersten Entdeckungen auf diesem Gebiet haben sich auf Oligomere von Phosphinoboranen, R_2PBR_2 , fokussiert.^[2] Im Vergleich zu ihren leichteren Vertretern, den Aminoboranen R_2NBR_2 , führt die Abneigung von Phosphor, planare Geometrien sowie π -Bindungen mit Bor einzuneh-

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13661–13665

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202102218

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202102218

men beziehungsweise auszubilden, zu einer höheren Tendenz für intermolekulare B-P-Systeme und der Bildung vier- und sechsgliedriger (**A**, Schema 1) Heterocyclen sowie sogar von Polymeren.^[3] Ebenso wurde eine Reihe an viergliedrigen 1,3-Diphospha-2,4-diboretanen (**B**) berichtet,^[4] die zum Großteil aus erfolglosen Versuchen, monomere $RP=BR$ -Spezies herzustellen, resultierten.^[5] Diese Verbindungen enthalten pyramidalisierte Phosphoratome, die als Liganden für Übergangsmetalle dienen können.^[4e,6]

Die Mehrheit der Entwicklungen von P-B-Ringsystemen bezog sich in den letzten zwei Dekaden auf die Synthese des Diradikaloids 1,3-Diphospha-2,4-diboretandiyl (**C**, Schema 1) von Bertrand und Mitarbeitern.^[7] Das erste Beispiel für solche Verbindungen, *cyclo*-(*t*Bu)₂(*Pi*Pr₂)₂, wurde durch die Reaktion des Diborans(4) 1,2- $B_2Cl_2tBu_2$ mit $LiPiPr_2$ erhalten. Das angenommene 1,2-Diphosphinodiboran-Intermediat durchläuft eine Umlagerung unter Spaltung der B-B- σ -Bindung und Bildung des Vierrings. Trotz des großen Abstands der beiden Boratome (2.57 Å) besitzt diese Verbindung einen π -Einfachbindungscharakter sowie ein tiefliegendes antibindendes LUMO. Theoretische Studien^[8] an den Diradikaloiden **C** offenbarten große Singulett-Triplett-Abstände zwischen +23.4 und +33.7 kcal mol⁻¹, während die Besetzung

[*] Dr. T. Brückner, Dr. F. Fantuzzi, Dr. T. E. Stennett, Dr. I. Krummenacher, Dr. R. D. Dewhurst, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97070 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

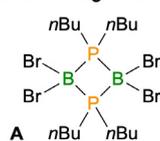
Dr. T. Brückner, Dr. F. Fantuzzi, Dr. T. E. Stennett, Dr. I. Krummenacher, Dr. R. D. Dewhurst, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97070 Würzburg (Deutschland)

Dr. F. Fantuzzi, Prof. Dr. B. Engels
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Emil-Fischer-Straße 42, 97074 Würzburg (Deutschland)

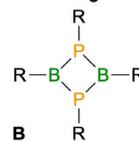
Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202102218> zu finden.

© 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.

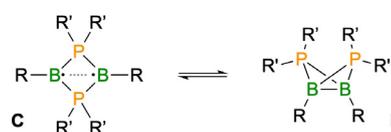
Noth & Schrögle 1961



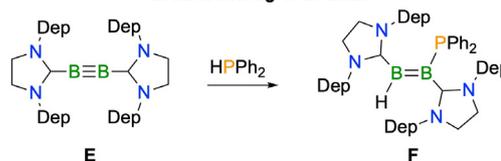
Coates & Livingstone 1961



Bertrand et al. 2002



Braunschweig et al. 2020



Dep = 2,6-Diethylphenyl

Schema 1. Oben: Relevante Verbindungsklassen von Bor-Phosphor-Ringen. Mitte: Synthese eines B_2P_2 -Diradikaloids. Unten: Hydrophosphinierung eines Diborins.

des LUMO aus verschiedenen Zwei-Elektronen-in-zwei-Orbitalen-Ansätzen mit 0.169 bis 0.19 Elektronen ermittelt wurde, was auf einen schwachen, aber ausgeprägten diradikalischen Charakter schließen lässt. Dies wurde durch Beispiele für Diradikal-ähnliche Reaktivitäten gestützt,^[9] die Reaktionen gegenüber Me_3SnH und BrCCl_3 beinhalteten. Später wurden weitere Derivate von **C** hergestellt, mit dem Fazit, dass solche Verbindungen zwei Strukturisomere besitzen^[10] – die bereits erwähnte planare Diradikaloid- sowie die schmetterlingsartige Struktur, in denen eine konventionelle Bor-Bor- σ -Bindung vorliegt (**D**, Schema 1) –, die sich durch geeignete Wahl der Substituenten ineinander umwandeln können.^[10a]

Seit einigen Jahren ist unsere Gruppe an der Chemie niedervalenter Borspezies interessiert, die durch starke Lewis-Basen stabilisiert werden.^[11] Von besonderem Interesse sind Verbindungen mit Bor-Bor-Mehrfachbindungen,^[12] Diborene und Diborine, die in der Lage sind, eine Reihe an polaren^[13] und unpolaren^[14] Bindungen reaktiv zu spalten. Vor Kurzem nutzten wir diese Methode, um einen neuen Syntheseweg zu kovalenten Bor-Phosphor-Bindungen zu entwickeln.^[15] Diese Arbeit beinhaltete die katalysatorfreie Reaktion des Diborins $\text{B}_2(\text{SIDep})_2$ (**E**, SIDep = 1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazolin-2-yliden) mit HPPH_2 zum entsprechenden Hydro(phosphino)diboren (**F**, Schema 1). Darin erkannten wir die Möglichkeit, B_2P_2 -Verbindungen über die Aktivierung einer Phosphor-Phosphor-Bindung herzustellen, die mit **C** und **D** durch Addition von zwei weiteren Valenzelektronen verwandt sind.

Aufgrund des im Vergleich zu anderen Derivaten geringen sterischen Anspruchs der flankierenden Carbene wählten

wir erneut Diborin **E** als Ausgangsverbindung. Die Umsetzung von Diphosphan P_2Et_4 resultierte in einem allmählichen Farbumschlag von Rot zu Dunkelgrün. Nach sechs Stunden wurde im ^{11}B -NMR-Spektrum ein neues Signal bei 33 ppm in einem Verhältnis von ca. 1:1 zu nicht umgesetztem Startmaterial beobachtet. Dies spricht für die Bildung eines Diborens (das äquivalente P-substituierte Boratom in **F** zeigt eine Resonanz bei 38 ppm) und deutet darauf hin, dass die erwartete 1,2-Diphosphinierung entlang der B-B-Bindung erfolgte, um Verbindung **1** zu ergeben (Abbildung 1).

Ein geringfügig verbreitertes neues Signal bei -44 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum neben nicht umgesetztem P_2Et_4 ($\delta = -33$ ppm) ist ebenso im Einklang mit dieser Zuordnung. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 12 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anstelle der erwarteten vollständigen Umwandlung zu **1** trat ein weiterer Farbumschlag nach Orange ein, der von der selektiven Bildung eines neuen Satzes an NMR-Signalen begleitet war. Während ein breites Signal bei -9.6 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum auf eine signifikant unterschiedliche Umgebung des Phosphors hindeutete, war ein Triplett bei -18.9 ppm ($^1J_{\text{BP}} = 125$ Hz) im ^{11}B -NMR-Spektrum, das eine Bindung zwischen Bor und zwei äquivalenten Phosphoratomen vermuten ließ, wesentlich aufschlussreicher. Langsames Verdampfen einer Hexanlösung der Verbindung lieferte rote, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle, die die Bestätigung der Identität des 1,3-Bis(alkylden)-1,3-diborata-2,4-diphosphonio-cyclobutans **2** (Abbildung 1b) erlaubten. Der B_2P_2 -Ring ist ein nahezu perfektes Quadrat und liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die B-P-Bindungen besitzen unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit die gleiche Länge (1.913(2),

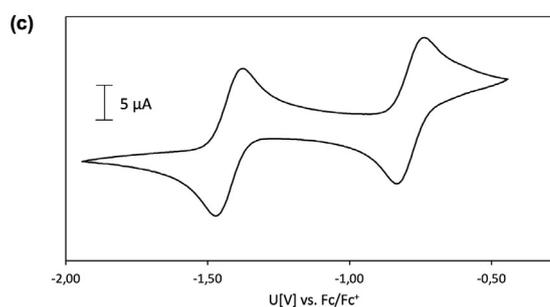
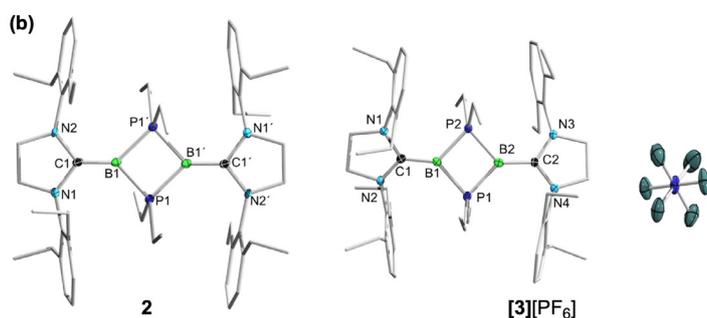
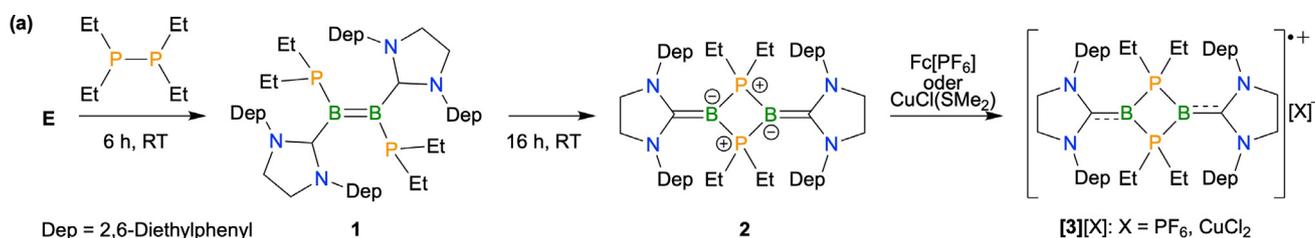


Abbildung 1. a) Synthese des B_2P_2 -Heterocyclus **2** und der Salze der Radikalkationen **[3]⁺**. b) Molekülstruktur von **2** (links) und des kationischen Teils von **[3][PF₆]** (rechts) mit Schwingungsellipsoiden einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% entsprechend.^[22] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und (Torsions)winkel [°] für **2**: B1-B1' 2.713(3), B1-P1 1.913(2), B1-P1' 1.917(2), C1-B1 1.468(3), N2-C1 1.412(3), N1-C1 1.406(3), P1-B1-P1' 89.8(1), B1-P1-B1' 90.2(1), C1-B1-B1'-C1' 180.0(1), N1-N2-N1'-N2' 180.0(1); für **[3][PF₆]**: B1-B2 2.632(5), B1-P1 1.905(3), B1-P2 1.902(3), B2-P1 1.906(3), B2-P2 1.906(3), C1-B1 1.528(4), B2-C2 1.534(4), N1-C1 1.385(4), N2-C1 1.360(4), C2-N3 1.375(4), C2-N4 1.358(4), P1-B1-P2 92.7(2), B1-P1-B2 87.4(2), B1-P2-B2 87.3(2), P1-B2-P2 92.5(2), C1-B1-B2-C2 48.0(1), N1-N2-N3-N4 37.7(1). c) Cyclovoltammogramm von **2** in THF/0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mVs^{-1} . Formale Potenziale: $E_{1/2} = -1.45 \text{ V}$, $E_{1/2} = -0.76 \text{ V}$ (relativ zu Fc/Fc^+).

1.917(2) Å), und die Innenwinkel an den Bor- (P-B-P = 89.8(1)°) und Phosphoratomen (B-P-B = 90.2(1)°) sind rechtwinklig. Die N-heterocyclischen Carbene liegen planar im Bezug auf den zentralen Ring vor, und die kurze B-C-Bindung von 1.468(3) Å ist eher im Bereich einer Doppelbindung als einer dativen Wechselwirkung. Versuche, Verbindung **1** zu kristallisieren, ergaben zwar für die Bestätigung der Konnektivität geeignete Einkristalle (siehe SI), allerdings waren die kristallographischen Daten für eine Diskussion der strukturellen Parameter unzureichend.

Der B₂P₂-Ring in **2** hat aufgrund der Donorfähigkeit der NHC-Einheiten zwei Elektronen mehr als der in **D**, was zu einem vollständig geschlossenschaligen System führt. Nichtsdestotrotz sind ihre strukturellen Gemeinsamkeiten auffällig. Der Abstand zwischen den beiden Boratomen ist mit 2.713(3) Å in **2** größer, was auf eine noch geringere Wechselwirkung zwischen diesen Atomen im Vergleich zu **D** schließen lässt. Um die Bindungen dieser B₂P₂-Ringe besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen auf dem B3LYP-D3-(BJ)/def2-SVP-Niveau^[6] durchgeführt (Abbildung 2). Wie durch den Einfluss der NHC-Substituenten erwartet, entsprechen das HOMO (LUMO) von **D** dem HOMO–1 (HOMO) von **2**. Das HOMO–1 von **2** beschreibt formal ein π -bindendes Orbital mit einem geringen Grad an Überlapung, welches vorrangig von den p-Orbitalen der Boratome abgeleitet ist. Eine geringfügige Delokalisierung hin zu den Kohlenstoffatomen der NHCs unterscheidet dieses Orbital vom HOMO von **D**. Das HOMO von **2** repräsentiert die zueinander phasenverschobenen B=C- π -Bindungen und ist in Bezug auf die beiden Boratome schwach π -antibindend. Die Besetzung sowohl der bindenden als auch antibindenden π -(BB)-Orbitale resultiert in einer Mayer-Bindungsordnung (MBO)^[17] für die B-B-Wechselwirkung von < 0.05, was gegensätzlich zu dem wesentlichen π -Bindungsanteil (MBO = 0.274) der B-B-Bindung von **D** ist. Die MBOs von 1.600 und 1.592 für die B-C-Bindungen in **2** weisen eindeutig auf einen Doppelbindungscharakter hin, während die P-B-Bindungen (MBO = 0.974–0.988) Einfachbindungen darstellen.

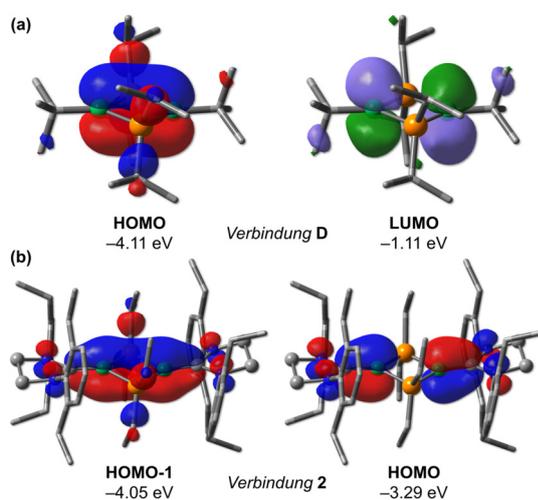


Abbildung 2. Ausgewählte Molekülorbitale von a) **D** und b) **2** auf dem B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau.

Angesichts dieser Erkenntnisse über die elektronische Struktur von **2** erwarteten wir, dass die Verbindung leicht oxidiert werden sollte. Tatsächlich zeigten cyclovoltammetrische Experimente zwei ausgeprägte, reversibel erscheinende Oxidationsereignisse bei –0.76 und –1.45 V vs. Fc/Fc⁺ (Abbildung 1c). Die erste Oxidation ist einem Ein-Elektronen-Prozess zuzuschreiben, der zu einem Radikalkation führt, während von der zweiten Oxidation erwartet werden würde, dass sie zu einem Singulett-Diradikaloid der Form **D** oder dessen entsprechendem geschlossenschaligem Singulett-Analogon mit Schmetterlingsstruktur führt. Die offensichtliche Reversibilität dieser beiden Redoxprozesse ist nachvollziehbar, da die Bildung beziehungsweise der Bruch der B-B-Bindung sehr einfach und mit relativ geringen strukturellen Veränderungen (z. B. der Verbiegung des B₂P₂-Rings) verbunden ist.

Anschließend haben wir versucht, Verbindung **2** in einem präparativen Maßstab zu oxidieren. Die Umsetzung mit einer äquimolaren Menge des schwachen Oxidationsmittels [Fe(η^5 -C₅H₅)₂][PF₆] in einer C₆D₆-Lösung führte zu einem schnellen Farbumschlag von Orange zu Pink und dem Verschwinden aller Signale in den NMR-Spektren, was auf die Bildung einer paramagnetischen Spezies (**[3][PF₆]**, Abbildung 1) hindeutete.

Das ESR-Spektrum von **[3][PF₆]** (siehe Hintergrundinformationen) weist eine breite Resonanz bei $g = 2.0025$ auf, die von einem durch die große Hyperfeinkopplung zu den beiden Phosphorkernen ($a(^{31}\text{P}) = 51$ MHz) hervorgerufenen 1:2:1-Triplett dominiert wird. Nach einigen Stunden bildeten sich in der Lösung rote Kristalle, die die Isolierung des Radikalkations **[3][PF₆]** und dessen Strukturbestimmung mittels Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1b) ermöglichten. Die Struktur des B₂P₂-Rings ist im Vergleich zu der der neutralen Vorstufe **2** mit einem kleineren B-B-Abstand von 2.632(5) Å und etwas aufgeweiteten Innenwinkeln um die Boratome (ca. 92.5°) geringfügig verändert. Der deutlichste Unterschied zur neutralen Verbindung kann in der Bindung der SIDep-Substituenten beobachtet werden. Die B-C-Bindungen (B1-C1 = 1.528(4), B2-C2 = 1.534(4) Å) sind 0.06–0.07 Å länger als die in **2**, während die NHCs nun eine etwas verdrehte Orientierung gegenüber dem zentralen Ring (Torsionswinkel zwischen den N-C-N- und P-B-P-Ebenen = 19.5° und 16.5°) aufweisen. Diese beiden Parameter deuten auf eine Verringerung der B-C- π -Bindung hin, was mit dem Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO von **2** im Einklang ist. Die Verringerung des B-B-Abstands lässt sich auch durch die Entfernung der Elektronendichte aus diesem Orbital erklären, das einen schwachen B-B-antibindenden Charakter besitzt. Wir haben an Kation **[3]⁺** DFT-Rechnungen durchgeführt, um dieses System weiter zu untersuchen. Die Grenzorbitale ähneln mit dem einfach besetzten SOMO, dass die B-C-Bindung sowie die schwach abstoßende B-B-Wechselwirkung durch den Raum repräsentiert, stark denen von **2**, wobei das HOMO die phasengleiche C-B-B-C- π -Interaktion widerspiegelt. Die MBO-Werte sind im Einklang mit dem Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO von **2**, woraus eine verringerte B-C-Bindungsordnung auf 1.344/1.357 und eine geringe Vergrößerung der B-B-Bindungsordnung auf 0.054 resultiert. Es sollte erwähnt werden, dass die Umsetzung von

2 mit $[\text{CuCl}(\text{SMe}_2)]$ das analoge CuCl_2 -Salz des Radikalkations, $[\mathbf{3}][\text{CuCl}_2]$, lieferte. Das Salz $[\mathbf{3}][\text{CuCl}_2]$ zeigte ein ESR-Spektrum mit im Vergleich zu $[\mathbf{3}][\text{PF}_6]$ im Wesentlichen identischen Parametern (siehe Hintergrundinformationen).

Im Gegensatz zu dem elektrochemischen Beweis für einen möglichen zweiten Oxidationsschritt, der das vermeintliche Dikation **2** bildet, führte die Zugabe eines Überschusses an $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$ oder $\text{CuCl}(\text{SMe}_2)$ zu keiner weiteren Reaktion. Der Einsatz von zwei Äquivalenten der noch stärkeren Oxidationsmittel $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ oder $\text{Ag}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ($\text{BAR}^{\text{F}}_4 = \text{B}(3,5\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3)_4$) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ resultierte in einem sofortigen Farbumschlag von Orange nach Grün. Die ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten neue Signale bei -1.4 beziehungsweise -25.5 ppm. Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum deutete auf eine vollständige Umwandlung hin, wobei beide Produkte ($[\mathbf{4}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ und $[\mathbf{4}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$) quantitativ isoliert werden konnten. Während $[\mathbf{4}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ sogar bei -35°C als Öl vorliegt, kristallisiert $[\mathbf{4}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$ in Form gelber Kristalle aus einer gesättigten Et_2O -Lösung. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die Bildung des Dikations $[\mathbf{4}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$ (Abbildung 3b) und offenbarte dessen schmetterlingsartige Struktur. Im Vergleich zum Monokation $[\mathbf{3}][\text{PF}_6]$ hat sich der B-B-Abstand auf $2.115(3)$ Å verringert, und es liegt ein Winkel zwischen den beiden BBP-Ebenen von 64° vor. Dieser B-B-Abstand ist verglichen mit den schmetterlingsartigen Derivaten von **D** größer (Schema 1), in denen mit bis zu 1.8 Å kurze B-B-Bindungen beobachtet wurden.^[10a] Während zusätzlich alle P-B-Bindungen des zentralen Strukturmotivs sowie die C-N-Bindungen der Imidazoleinheiten verkürzt

sind, sind die B-C-Abstände im Vergleich zu denen in $[\mathbf{3}][\text{PF}_6]$ ($\text{B1-C1} = 1.594(3)$ Å; $\text{B2-C2} = 1.591(3)$ Å) vergrößert.

Von jeweils einem Beispiel der hergestellten B_2P_2 -Systeme mit unterschiedlicher Ladung, namentlich der Neutralverbindung **2** ($\lambda_{\text{max}} = 506$ nm) beziehungsweise der monokationischen $[\mathbf{3}][\text{PF}_6]$ ($\lambda_{\text{max}} = 538$ nm) und dikationischen $[\mathbf{4}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 639$ nm) Vertreter, wurden UV/Vis-Absorptionsspektren aufgenommen. Für die neutralen und monokationischen Vertreter ist eine mäßige Rotverschiebung (32 nm) zu beobachten, wohingegen ein ausgeprägter bathochromer Effekt zwischen den Mono- und Dikationen (101 nm) auftritt. Mit der Annahme, dass diesen Absorptionen HOMO-LUMO- (für **2** und $[\mathbf{4}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$) beziehungsweise SOMO-LUMO-Übergänge (für $[\mathbf{3}][\text{PF}_6]$) zugrunde liegen, stimmen diese Resultate quantitativ mit dem ursprünglichen Entfernen eines Elektrons aus dem gefüllten Orbital, gefolgt von dem Entfernen eines ungepaarten Elektrons, überein, wodurch ein vakantes Orbital vorliegt.

Analysen der natürlichen Bindungsordnung (NBO)^[18] an den schmetterlingsartigen Dikationen $[\mathbf{4}]^{2+}$ ohne Gegenion (Abbildung 3c) und den entsprechenden Systemen von Bertrand, **D** ($\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = i\text{Pr}$, siehe Abbildung S12), zeigten, dass in beiden Fällen eine gebogene^[19] B-B- σ -Bindung ($\text{MBO} = 0.472$) gebildet wurde, die zu geschlossenschaligen Singulettssystemen führt. Sterische Effekte, die auf die anspruchsvollen Substituenten von $[\mathbf{4}]^{2+}$ zurückzuführen sind, verhindern einen kleineren Abstand zwischen den beiden Boratomen, was die Gesamtstabilität dieser Systeme beeinflusst. Als Konsequenz besitzt das vollständig optimierte, planare diradikaloide Isomer von $[\mathbf{4}]^{2+}$, im Folgenden $^{\text{planar}}[\mathbf{4}]^{2+}$ genannt, auf dem DFT-Niveau eine um lediglich 3 kcal mol^{-1} höhere Energie als $[\mathbf{4}]^{2+}$.

Darüber hinaus sagten Multireferenz-CASSCF^[20]/NEVPT2^[21]-Rechnungen an $^{\text{planar}}[\mathbf{4}]^{2+}$ im Vergleich zu dessen schmetterlingsartigem Isomer eine Besetzung des LUMO von 0.41 Elektronen und einen Singulett-Triplett-Abstand von 13.3 kcal mol^{-1} voraus, welche den zweifach diradikalischen Charakter von $^{\text{planar}}[\mathbf{4}]^{2+}$ ($y_0 = 0.12$) verglichen mit dem von **C** ($\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = i\text{Pr}$, $y_0 = 0.06$; Schema 1) erklären. Da das HOMO von $^{\text{planar}}[\mathbf{4}]^{2+}$ einen transannularen π -Bindungscharakter des planaren Derivats von **C** besitzt,^[10a] sind barrierefreie thermische Ringöffnungs- und Ringschließungsprozesse zu erwarten, die $[\mathbf{4}]^{2+}$ und $^{\text{planar}}[\mathbf{4}]^{2+}$ ineinander umwandeln und die möglicherweise die Koexistenz beider Isomere in Lösung erlauben. Zukünftige Arbeiten in unserer Gruppe werden sich auf die Untersuchung dieser Bindungsstreck-Isomerie^[10a] zwischen der schmetterlingsartigen und planaren Diradikaloidstruktur in neuartigen Lewis-Basenstabilisierten B_2P_2 -Ringen fokussieren.

Zusammenfassend haben wir eine Synthesestrategie entwickelt, um die ersten NHC-stabilisierten $\text{cyclo-B}_2\text{P}_2$ -Verbindungen über die Addition einer Phosphor-Phosphor-Bindung an eine Bor-Bor-Dreifachbindung eines Diborins herzustellen. Im Gegensatz zu den aufgezeigten Reaktionen von anderen unpolaren E-E-Bindungen mit NHC-stabilisierten Diborinen^[14] lagert sich das 1,2-Additionsprodukt eines Diphosphans, namentlich das Diphosphindiboren **1**, zu dem Produkt mit einem B_2P_2 -heterocyclischen Kern **2** um. Verbindung **2** ist anfällig dafür, abhängig von der Natur der Re-

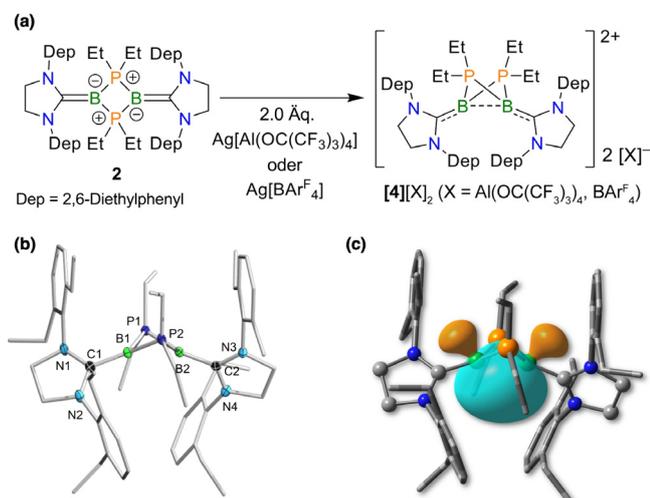


Abbildung 3. a) Bildung der Salze der Dikationen $[\mathbf{4}]^{2+}$ mittels doppelter Oxidation von **2**. b) Molekülstruktur des Dikations $[\mathbf{4}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$ mit Schwingungsellipsoiden einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% entsprechend.^[22] Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und (Torsions)winkel [°]: B1-B2 2.115(3), B1-P1 1.884(2), B1-P2 1.873(2), B2-P1 1.877(2), B2-P2 1.875(2), C1-B1 1.594(3), B2-C2 1.591(3), N1-C1 1.344(2), N2-C1 1.327(2), C2-N3 1.347(3), C2-N4 1.27(3), P1-B1-P2 96.7(2), B1-P1-B2 68.4(2), B1-P2-B2 68.7(2), P1-B2-P2 96.9(2), C1-B1-B2-C2 31.3(1), N1-N2-N3-N4 83.6(1). c) NBO von $[\mathbf{4}]^{2+}$, die dessen gebogene B-B- σ -Bindung darstellt.

aktanten und Gegenionen entweder zu einem Radikalkation oder zu einem Dikation oxidiert zu werden. Der $L_2B_2P_2$ -Kern von Verbindung **2** ist hochgradig planar, wobei Oxidationsprozesse zum Verlust dieser Planarität sowie einem verringerten Bor-Bor-Abstand führen. Die dikationischen Spezies **[4][Al(OC(CF₃)₃)₄]₂** und **[4][BAr^F₄]₂** haben schmetterlingsartige Strukturen, deren planare, diradikaloide Isomere in energetischer Nähe liegen. Unsere Erkenntnisse ebnet neue Wege für die experimentelle Umsetzung von beispiellosen cyclischen Verbindungen von Bor und Phosphor mit ausgeprägterem diradikalischem Charakter.

Danksagung

Dieses Projekt wurde durch den Europäischen Forschungsrat (ERC) mit dem Forschungs- und Innovationsprogramm der Europäischen Union Horizont 2020 (Fördernummer 669054) finanziert. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein CAPES-Humboldt-Forschungsstipendium. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Bor · DFT · Oxidation · Phosphorheterocyclen · Radikale

- [1] a) I. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley, New York, **1970**; b) R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343–379; c) R. T. Paine, H. Nöth, T. Habereeder, J. F. Janik, E. N. Duesler, D. Dreissig, *ACS Symp. Ser.* **2005**, *917*, 152–165.
- [2] a) H. Nöth, W. Schrägle, *Z. Naturforsch. B* **1961**, *16*, 473–474; b) H. Nöth, W. Schrägle, *Chem. Ber. Rec.* **1965**, *98*, 352–362; c) G. Fritz, E. Sattler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *413*, 193–228; d) G. Lynn Wood, D. Dou, C. K. Narula, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1455–1459; e) T. J. Groshens, K. T. Higa, R. Nissan, R. J. Butcher, A. J. Freyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 2904–2910; f) M. S. Lube, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007–5014.
- [3] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078; b) H. Dorn, J. M. Rodezno, B. Brunnhöfer, E. Rivard, J. A. Massey, I. Manners, *Macromolecules* **2003**, *36*, 291–297.
- [4] a) G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1000–1008; b) G. Fritz, W. Holderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 61–75; c) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 7–18; d) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *Chem. Ber. Rec.* **1988**, *121*, 871–879; e) D. Dou, G. W. Linti, T. Q. Chen, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3626–3634.
- [5] a) K. Knabel, T. M. Klapötke, H. Nöth, R. T. Paine, I. Schwab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1099–1108; b) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2006**, 3800–3802; c) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettinger, R. Wolf, G. H. Spikes, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2971–2978; d) A. N. Price, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9953–9957; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10085–10089.
- [6] a) G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, R. T. Paine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 682–684; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 715–717; b) B. Kaufmann, H. Nöth, R. T. Paine, K. Polborn, M. Thomann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1446–1448; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1534–1536; c) G. Linti, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber. Rec.* **1993**, *126*, 875–887; d) D. Dou, M. Westerhausen, G. L. Wood, G. Linti, E. N. Duesler, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber. Rec.* **1993**, *126*, 379–397; e) S. Grunzei, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1233–1241.
- [7] a) D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [8] a) M. Seierstad, C. R. Kinsinger, C. J. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3894–3896; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4050–4052; b) Y. S. Jung, M. Head-Gordon, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 522–525; c) Y. S. Jung, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7475–7481; d) W. W. Schoeller, A. Rozhenko, D. Bourissou, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3611–3617; e) M. J. Cheng, C. H. Hu, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1319–1323.
- [9] a) H. Amii, L. Vranicar, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1344–1345; b) G. Fuks, N. Saffon, L. Maron, G. Bertrand, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13681–13689; c) G. Fuks, B. Donnadieu, A. Sacquet, L. Maron, D. Bourissou, G. Bertrand, *Main Group Chem.* **2010**, *9*, 101–109.
- [10] a) A. Rodriguez, R. A. Olsen, N. Ghaderi, D. Scheschkewitz, T. S. Tham, L. J. Mueller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4880–4883; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4988–4991; b) D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 585–587; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 595–597; c) A. Rodriguez, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4876–4880; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4984–4988; d) J. B. Bourg, A. Rodriguez, D. Scheschkewitz, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5741–5745; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5843–5847.
- [11] a) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282–10292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10416–10426; b) M.-A. Légaré, C. Prankeviccius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261; c) M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2963–2968; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 3000–3005.
- [12] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277; c) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100–120.
- [13] 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; c) J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. Gonzalez-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359; d) M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. Müssig, D. Prieschl, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782–9786; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9884–9889; e) T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.
- [14] a) T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896–15901; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16123–16128; b) 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. Rohr, R. Mitric, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197; c) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172; d) H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5697–5700; e) 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.
- [15] T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brückner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1335–1341.
- [16] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; d) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627; e) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; f) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; g) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [17] a) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274; b) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 151–154.
- [18] F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 399–440.
- [19] 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.
- [20] B. O. Roos, in *Adv. Chem. Phys. Ab Initio Methods Quantum Chem. Part 2, Bd. 69* (Hrsg.: K. P. Lawley), Wiley, Hoboken, **1987**, S. 399–445.
- [21] a) C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305; b) C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264; c) C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138–9153.
- [22] Die Hinterlegungsnummern 2062135 (**2**), 2062136 (**[3][PF₆]**), 2062137 (**[3][CuCl₂]**) und 2062138 (**[4][BAr^F₄]₂**) 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.

Manuskript erhalten: 12. Februar 2021

Veränderte Fassung erhalten: 9. April 2021

Akzeptierte Fassung online: 12. April 2021

Endgültige Fassung online: 1. Mai 2021