



# Kent Academic Repository

Rang, Maximilian, Fantuzzi, Felipe, Arrowsmith, Merle, Krummenacher, Ivo, Beck, Eva, Witte, Robert, Matler, Alexander, Rempel, Anna, Bischof, Tobias, Radacki, Krzysztof and others (2020) *Reduktion und Umlagerung eines Bor(I)-Carbonylkompleses*. *Angewandte Chemie*, 133 (6). pp. 3000-3005. ISSN 0044-8249.

## Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/98616/> The University of Kent's Academic Repository KAR

## The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/ange.202014167>

## 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](mailto: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](https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies) (available from <https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies>).

## Bor-Carbonylkomplexe

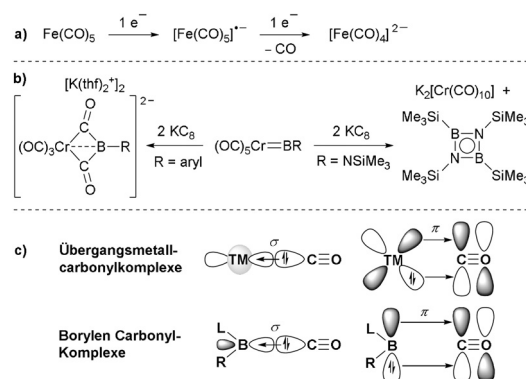
## Reduktion und Umlagerung eines Bor(I)-Carbonylkomplexes

Maximilian Rang, Felipe Fantuzzi, Merle Arrowsmith, Ivo Krummenacher, Eva Beck, Robert Witte, Alexander Matler, Anna Rempel, Tobias Bischof, Krzysztof Radacki, Bernd Engels und Holger Braunschweig\*

**Abstract:** Bei der Einelektronenreduktion eines durch eine cyclisches (Alkyl)(amino)carben (CAAC) stabilisierten Arylborylen-Carbonylkomplexes erfolgt die Bildung eines dimeren Borylketyl-Radikalanions, bedingt durch eine intramolekulare Arylmigration zum CO Kohlenstoffatom. Computergestützte Analyse liefert Hinweise auf eine radikal-anionische  $[(CAAC)B(CO)Ar]^{2-}$  Zwischenstufe. Weiterführende Reduktion des entstandenen Komplexes liefert ein hoch nucleophiles (Boranyliden)methanolat.

Zweielektronenreduktionen homoleptischer Übergangsmetall(ÜM)-Carbonylkomplexe ( $[M(CO)_n]$ ) verlaufen zu meist unter Bildung der korrespondierenden Dianionen ( $[M(CO)_{n-1}]^{2-}$ ) (Abbildung 1 a) und/oder anionischer Metallcarbonyl-Cluster über Verlust von CO.<sup>[1–4]</sup> Solche  $[M(CO)_{n-1}]^{2-}$ -Dianionen sind höchst luftempfindliche Nucleophile<sup>[5,6]</sup> und waren im Verlauf des letzten Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, nicht zuletzt wegen ihres breiten Reaktivitätsspektrums gegenüber metallorganischen, anorganischen und organischen Verbindungen.<sup>[7–12]</sup> Sowohl unsere als auch weitere Gruppen nutzten  $[M(CO)_{n-1}]^{2-}$  als Vorstufe (M = Cr, Mo, W,  $n = 6$ ; M = Fe,  $n = 5$ ) für die Synthese terminaler Borylenkomplexe der Form  $[(OC)_nM=BR]$  (R = anionischer Substituent),<sup>[13–17]</sup> in welchen der BR-Ligand isolobal zu CO ist. Die Zweielektronenreduktion von Aryl- und Aminoborylenkomplexen dieser Art führt zur zweifachen B-CO-Kupplung bzw. zur Freisetzung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2963–2968  
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202014167  
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202014167



**Abbildung 1.** a) Ein- und Zweielektronenreduktion eines ÜM-Carbonylkomplexes; b) Reduktion von ÜM-Borylenkomplexen; c) Analogien der Orbitalwechselwirkungen zwischen CO und ÜM- bzw. Borylenfragmenten.

eines Iminoboran-Dimers (Abbildung 1 b) und unterscheidet sich damit deutlich von denen der  $[M(CO)_n]$ -Komplexe.<sup>[18]</sup>

Aufgrund des freien Elektronenpaares und des vakanten p-Orbitals am Boratom zeigen metallfreie Borylene der Form  $L_nBR$  (L = Lewis-Base;  $n = 1, 2$ ) eine ähnliche Reaktivität wie ÜM-Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen,<sup>[19,20]</sup> darunter die Koordination von CO.<sup>[21–27]</sup> Borylen-Carbonylkomplexe ( $LB(CO)R$ ) werden im Allgemeinen durch die direkte Addition an ein zweifach koordiniertes Borylen ( $LBR$ ),<sup>[27]</sup> oder die Abstraktion eines ÜM-gebundenen Borylens mittels Addition eines CO oder anderer starker Donorliganden, hergestellt.<sup>[25,26]</sup> Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zeigen ein zu ÜM-Carbonylen analoges B-CO-Bindungsmuster, in welchem eine  $\sigma$ -Hinbindung des CO Liganden in ein vakantes Orbital des Bors und eine  $\pi$ -Rückbindung des freien Elektronenpaares am Bor in das  $\pi^*$ -Orbital am CO erfolgt (Abbildung 1 c).<sup>[24,26]</sup>

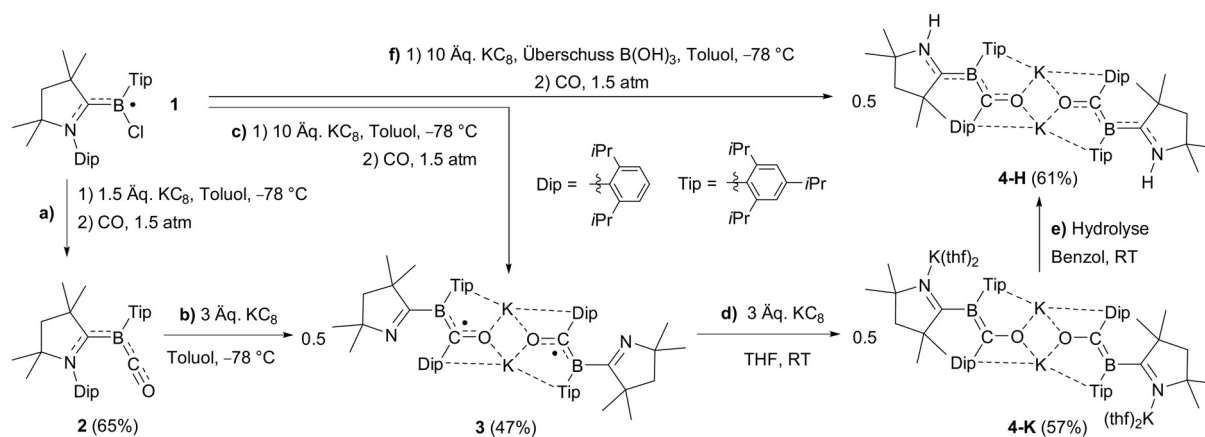
Entsprechend ihren ÜM-Vertretern unterziehen sich Borylen-Carbonyle in Gegenwart weiterer Lewis-Basen UV-strahlungsinduzierten Austauschreaktionen<sup>[25]</sup> oder photolytischer, intramolekularer, oxidativer Addition mit C-H- und C-C- $\sigma$ -Bindungen.<sup>[25,26]</sup> Lin und Xie berichteten ebenfalls über ein kationisches Borylen-Carbonyl, welches bei der Umsetzung mit verschiedenen Nucleophilen auf ÜM-ähnliche Weise zur Reduktion, Migration oder vollständigen Spaltung von CO führte.<sup>[28]</sup> Angeregt durch dieses metallo-mimetische Verhalten beschreiben wir hiermit die Ein- und Zweielektronenreduktionschemie eines Borylen-Carbonyls,  $LB(CO)R$ , und heben dessen Unterschiede zu ÜM-Carbonylen hervor.

\*] M. Rang, Dr. F. Fantuzzi, Dr. M. Arrowsmith, Dr. I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, Dr. K. Radacki, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
und  
Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

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 die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202014167> zu finden.

© 2020 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.



**Scheme 1.** Ein- und Zweielektronreduktion des Borylen-Carbonylkomplexes **2**.

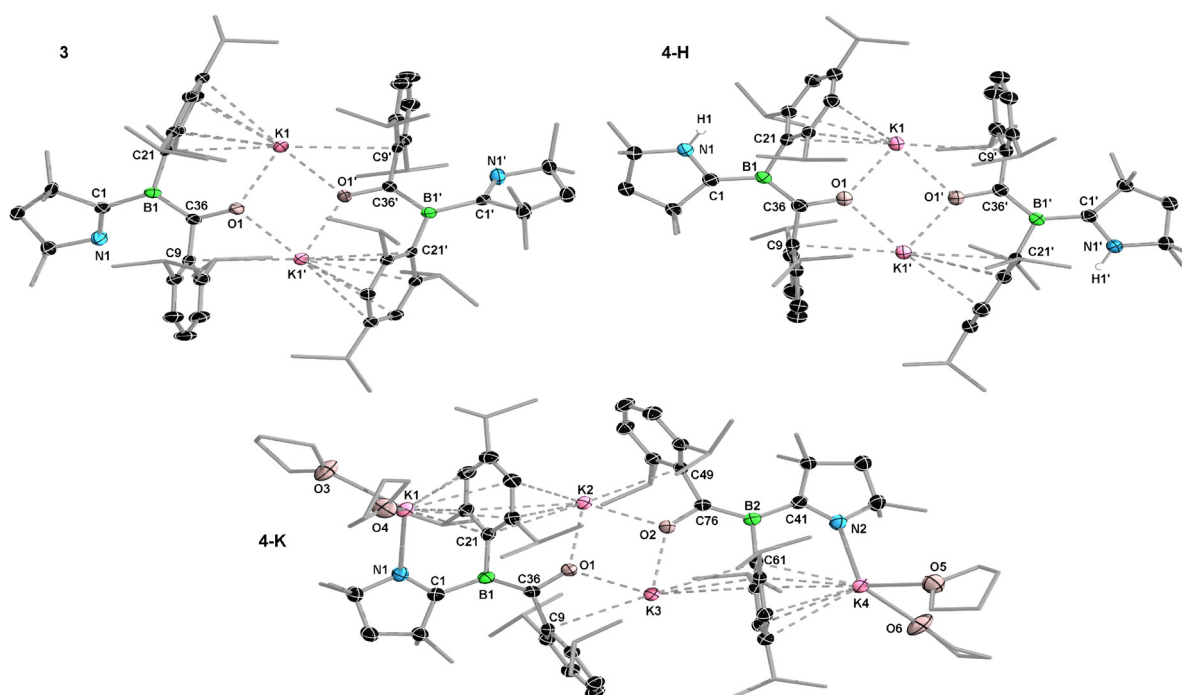
Die Reduktion von Borylradikal **1** ( $[(\text{CAAC})\text{BCl}(\text{Tip})]^\bullet$ ; (CAAC = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden; Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl)<sup>[29]</sup> bei niedrigen Temperaturen mit 1.5 Äquiv.  $\text{KC}_8$  unter 1.5 atm CO lieferte das dreifach koordinierte Borylen-Carbonyl **2** als orangefarbenen Feststoff in einer Ausbeute von 65 % (Schema 1 a).

Die gewählte Syntheseroute bietet den Vorteil, dass kein zuvor hergestellter ÜM-Borylenkomplex eingesetzt werden muss. Sowohl die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von **2** bei  $-15.1$  ppm als auch die IR-Bande der C-O-Streckschwingung bei  $1945\text{ cm}^{-1}$  liegen in einem ähnlichen Bereich wie die anderer (CAAC)B(CO)Ar-Borylene.<sup>[21,25]</sup> Die Festkörperstruktur von **2** (siehe Abbildung S37 in der SI) ähnelt denen bekannter (CAAC)B(CO)Ar-Borylene und zeigt ein trigonal-planares Borylen ( $\Sigma(\angle\text{B1}) = 359.97(10)^\circ$ ), in welchem die  $\pi$ -Elektronendichte über das gesamte N1-C1-B1-C36-Gerüst (N1-C1 1.3575(15), C1-B1 1.5047(17), B1-C36 1.4857(18) Å) delokalisiert ist.<sup>[21–27]</sup>

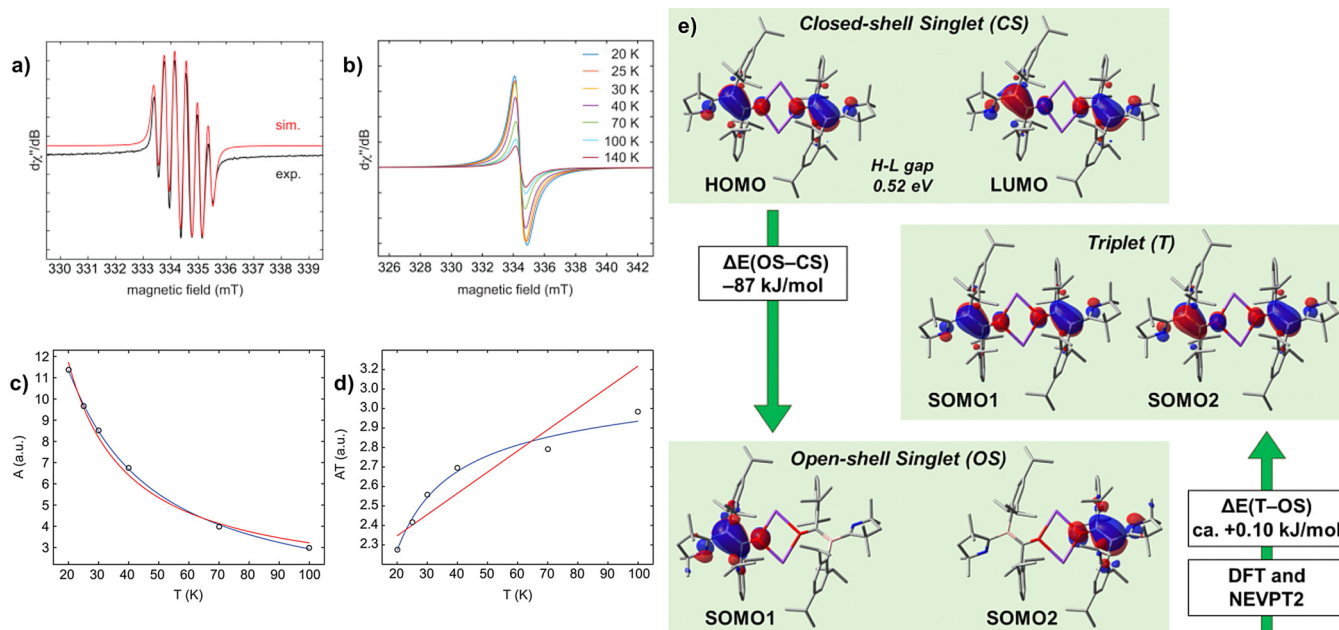
Die Reduktion von **2** mit 3 Äquiv.  $\text{KC}_8$  (Schema 1 b) oder von **1** mit 10 Äquiv.  $\text{KC}_8$  bei niedrigen Temperaturen unter 1.5 atm CO (Schema 1 c) lieferte **3** als roten nicht-NMR-aktiven Feststoff, welcher zudem keine C-O-Streckschwingung im IR-Spektrum aufwies. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** gab zu erkennen, dass der Dip-Substituent des CAAC-Stickstoffes zum ehemaligen CO-Kohlenstoff C36 (Abbildung 2) gewandert ist. Die Verbindung dimerisiert über O $\cdots$ K $\cdots$ O-Brücken mit zusätzlichen K $\cdots$ Aryl- $\pi$ -Wechselwirkungen. Das [C1-B1(C21)-C36-O1-K1]<sub>2</sub>-Gerüst ist quasiplanar und weist delokalisierte  $\pi$ -Bindungen über das B1-C36-O1-Fragment auf (B1-C36 1.527(2); C36-O1 1.2939(18) Å).

Im Gegensatz zu Borylen **2** sind die C<sub>4</sub>N-Ringe des ehemaligen CAAC-Liganden gegenüber der [C1-B1(C21)-C36-O1-K1]<sub>2</sub>-Ebene um 33° verdreht. Die kurze N1-C1- (1.283(2) Å) und die erheblich verlängerte B1-C1-Bindung (1.577(2) Å) deuten auf eine lokalisierte C=N-Doppel- bzw. B-C-Einfachbindung hin, wodurch der Ligand nun als anionisches 3,4-Dihydro-2H-pyrrol-5-yl vorliegt. Diese strukturellen Eigenschaften, kombiniert mit dem EPR-aktiven Charakter von **3**, erlauben dessen Identifizierung als dimeres Borylketyl-Radikalanion, das erste seiner Art.

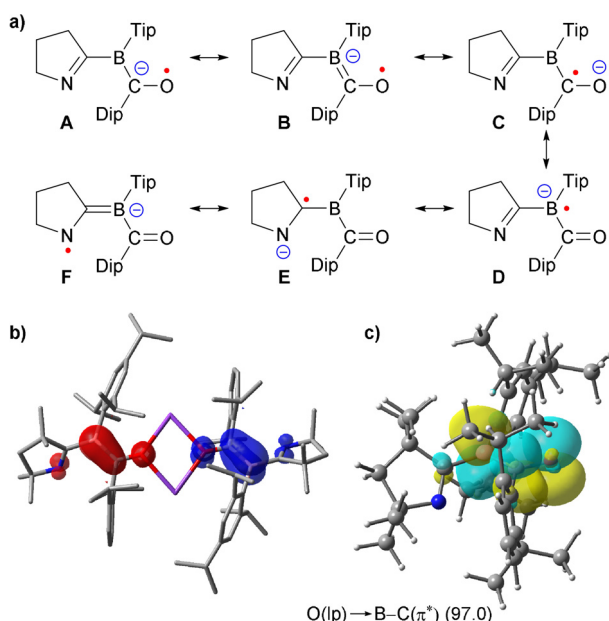
Die Hyperfeinstruktur des EPR-Spektrums von **3** in einer Toluol/THF-Mischung bei 270 K zeigt sechs Linien (Abbildung 3 a), für welche mittels Simulation folgende Hyperfeinkopplungskonstanten ermittelt werden konnten:  $a(^{11}\text{B}) = 11.7$  MHz (4.2 G) und  $a(^{14}\text{N}) = 9.8$  MHz (3.5 G). Ein Ausbleiben von Austauschkopplungseffekten leitet uns zu der Annahme, dass **3** in Lösung als Monomer vorliegt. Im Festkörper weist **3** strukturlose, breite EPR-Signale auf (Abbildung 3 b). Obwohl wiederum kein direkter Beweis für eine Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung nachgewiesen werden konnte, legt die Anpassung der temperaturabhängigen, doppelten integralen Intensität zum Bleany-Bowers-Modell (Abbildung 3 c,d) eine schwache Elektronenwechselwirkungsinteraktion mit  $2J = -12\text{ cm}^{-1}$ , d.h. einen kleinen Singulett-Triplett-Übergang von  $\Delta E_{\text{ST}} = 0.14\text{ kJ mol}^{-1}$ , nahe. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der Annahme, dass **3** im Grundzustand als Singulett mit einem thermisch zugänglichen Triplettzustand vorliegt. Diese Befunde stimmen gut mit unseren Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen und Multireferenz-Ansätzen auf hohem Niveau, basierend auf dem „complete active space self-consistent field“ (CASSCF)<sup>[30]</sup> und der „N-electron valence state second-order perturbation theory“ (NEVPT2),<sup>[31–33]</sup> überein (Abbildung 3 e). Auf dem B3LYP<sup>[34–37]</sup>-D3<sup>[38]</sup>(BJ)<sup>[39]</sup>/def2-SVP<sup>[40]</sup>-Niveau weist der geschlossenschalige Grundzustand (CS) von **3** einen sehr kleinen HOMO-LUMO-Übergang von 0.52 eV auf, wobei die entsprechenden Orbitale durch die „+, +“ und „+, –“-Kombinationen der Fragmentorbitale, die hauptsächlich im  $\pi$ -Raum der BCO-Einheit lokalisiert sind, zusammengesetzt sind. Uneingeschränkte DFT-Rechnungen enthüllten einen offenschaligen Singulettzustand (OS), welcher gegenüber der CS-Lösung um  $87.0\text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist. Sowohl DFT ( $0.08\text{ kJ mol}^{-1}$ ) als auch NEVPT2 ( $0.13\text{ kJ mol}^{-1}$ ) zeigen, dass dieser Zustand geringfügig gegenüber dem Triplettzustand bevorzugt ist, wie auch aus den EPR-Daten abgeleitet wurde. Die Präferenz für den Singulettzustand deutet auf eine kleine, jedoch nicht zu vernachlässigende Interaktion der Spinzentren hin,<sup>[41]</sup> welche die Orbitalentartung aufhebt und zur geringen energetischen Lücke der CASSCF-Grenzorbitale führt (siehe SI für weitere Details).



**Abbildung 2.** Kristallographisch hergeleitete Molekülstrukturen von **3**, **4-H** und **4-K**.<sup>[54]</sup> Atomverschiebungsellipsoide auf 50% Wahrscheinlichkeit eingestellt. Ellipsoide der Ligandenperipherie und der Wasserstoffatome sind nicht abgebildet, außer H1 in **4-H** (in der Differenz-Fourier-Karte detektiert und frei verfeinert). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3** (Et<sub>2</sub>O-Kokristall): N1–C1 1.283(2), C1–B1 1.577(2), B1–C36 1.527(2), C36–O1 1.2939(18), O1...K1 2.5963(13), O1...K1' 2.6488(13), Torsion (N1,C1,B1,C36) 33.1(2); für **4-H**: N1–C1 1.377(2), C1–B1 1.503(2), B1–C36 1.518(2), C36–O1 1.301(2), O1...K1 2.5513(13), O1...K1' 2.7040(13), Torsion (N1,C1,B1,C21) –2.8(3); für **4-K**: K1–N1 2.6759(18), N1–C1 1.326(3), C1–B1 1.557(3), B1–C36 1.484(3), C36–O1 1.343(2), O1...K2 2.5282(14), O1...K3 2.5767(13), Torsion (N1,C1,B1,C21) –0.8(3).



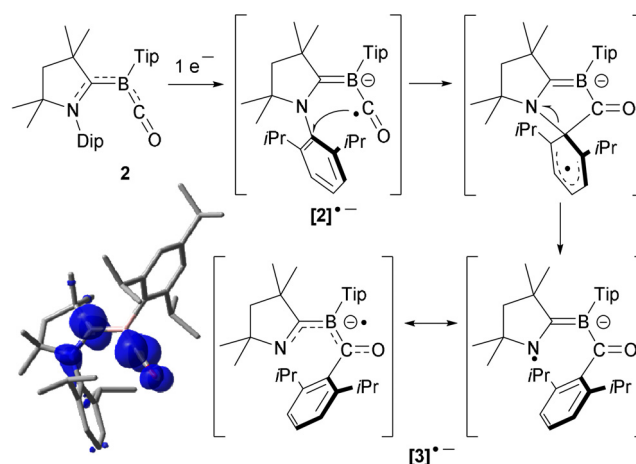
**Abbildung 3.** a) Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) „continuous-wave X-band“-EPR-Spektrum von **3** in einer Toluol/THF-Mischung bei 270 K. Parameter der Simulation:  $g_{iso} = 2.0040$ ,  $a(^{11}\text{B}) = 11.7$  MHz (4.2 G) und  $a(^{14}\text{N}) = 9.8$  MHz (3.5 G). b) X-band-EPR-Spektrum von in KBr verdünntem **3** im Festkörper bei variabler Temperatur zwischen 20 und 140 K. Die aufgenommenen EPR-Spektren für reines Pulver sind im Wesentlichen identisch. c,d) Temperaturabhängigkeit der zweifachen integralen EPR-Intensität ( $A$ ) von **3**. Kreise ( $\circ$ ) repräsentieren die experimentellen Ergebnisse, die blaue Linie den Fit mit der Bleaney-Bowers-Formel und die rote Linie das Curie-Verhalten. e) Ausgewählte Grenzzustände von **3** im CS-Singulett-, Triplett- und OS-Singulett-Zustand mit den relevanten energetischen Unterschieden ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), berechnet mittels DFT und NEVPT2.



**Abbildung 4.** a) Mesomere Grenzstrukturen von Monomer  $[3]^{\bullet-}$  (Methylgruppen nicht abgebildet). b) Darstellung der Mulliken-Spindichte von  $3$  (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP). Spindichtenverteilung: N1  $-0.09$ , C1  $+0.07$ , B1  $-0.50$ , C36  $-0.26$ , O1  $-0.23$ . c) Dominierende NBO-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ( $\alpha$ -System) von  $[3]^{\bullet-}$  ( $O(lp) \rightarrow B-C(\pi^*)$ ,  $97.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Die möglichen mesomeren Grenzstrukturen der monomeren Einheit  $[3]^{\bullet-}$ , welche das Radikal und die anionische Ladung zusätzlich stabilisieren sollten, sind zusammen mit der Mulliken-Spindichte des Dimers  $3$  und den Natural-Bond-Order (NBO)-Rechnungen<sup>[42]</sup> mit „different hybrids for different spins“-Näherung<sup>[43]</sup> in Abbildung 4 gezeigt. Im Einklang mit den experimentellen EPR-Hyperfeinkopplungskonstanten sind die Spindichten über die BCO-Einheit delokalisiert, mit dem größten Beitrag am Boratom. Das NBO-Bild des Systems weist eine Bindungssituation auf, die den mesomeren Strukturen **B** ( $\alpha$ -System) und **D** ( $\beta$ -System) ähnelt. Entsprechend den Stabilisierungsenergien zweiter Ordnung (Abbildung 4c) findet der vorrangige attraktive Beitrag der Strukturen seinen Ursprung in der  $O(lp) \rightarrow B-C(\pi^*)$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ( $\alpha$ -System). Dies zeugt abermals von der wichtigen Rolle der Delokalisierung durch BCO für die Stabilisierung von **3**.

Die unerwartete Bildung von **3** durch die Reduktion von **2** kann durch eine Einelektronenreduktion von **2** zu einem intermediären Borylen-Radikalanion  $[2]^{\bullet-}$ , gefolgt von einem Angriff des CO-Kohlenstoffradikals C36 am *ipso*-Kohlenstoff der Dip-Gruppe, und anschließende Wanderung des Dip zu C36, wobei sich  $[3]^{\bullet-}$  bildet, erklärt werden. DFT-Rechnungen bestätigen  $[2]^{\bullet-}$  als metastabile Zwischenstufe, in der BCO mit einem Winkel von  $174.4^\circ$  nahezu linear angeordnet ist, die B1-C1-Bindungslänge  $1.507 \text{ \AA}$  beträgt und die Spindichte hauptsächlich an C1 ( $0.64$ ) und C36 ( $0.38$ ) lokalisiert ist (Schema 2). Radikalanionen von  $\ddot{U}M$ -Carbonylen und ihre Cluster können sowohl chemisch als auch elektrochemisch hergestellt werden.<sup>[44–47]</sup> Obwohl DFT-Rechnungen zu  $[M(CO)_4PPh_3]^{\bullet-}$ -Radikalanionen der Gruppe 6 belegen, dass



**Schema 2.** Vorgeschlagener Bildungsmechanismus von **3**, ausgehend von Zwischenstufe  $[2]^{\bullet-}$ , und Darstellung der Mulliken-Spindichte von  $[2]^{\bullet-}$  (UB3LYP-D3(BJ)/6-31++G\*\*). Spindichtenverteilung: N1  $+0.03$ , C1  $+0.64$ , B1  $-0.09$ , C36  $+0.38$ , O1  $+0.10$ .

die Spindichte dieser Spezies primär am Metallzentrum lokalisiert ist,<sup>[48]</sup> zeigen  $[M(CO)_n]^{\bullet-}$ -Komplexe ( $M = Fe$ ,  $n = 5$ ;  $\ddot{U}M = Cr$ ,  $n = 6$ ) ebenso CO-zentrierte Radikalreaktivität, ähnlich derer von  $[2]^{\bullet-}$ , und gehen leicht Wasserstoffatom-Transferreaktionen mit Trialkylzinnhydriden unter Bildung der jeweiligen  $[TM(CO)_{n-1}(CHO)]^{\bullet-}$ -Formylkomplexe ein.<sup>[49]</sup> Unseres Wissens nach wurde der Transfer einer stickstoffgebundenen Arylgruppe zu einem CO in der  $\ddot{U}M$ -Carbonylchemie noch nie beobachtet. Jedoch konnte in der Chemie niedervalenter Hauptgruppenverbindungen die Spaltung von  $N-C_{Aryl}$ -Bindungen, über die Insertion eines Borylen- oder Silylenfragments an einem N-heterocyclischen Olefin<sup>[50]</sup> bzw. eines Carbenliganden,<sup>[51]</sup> erzielt werden.

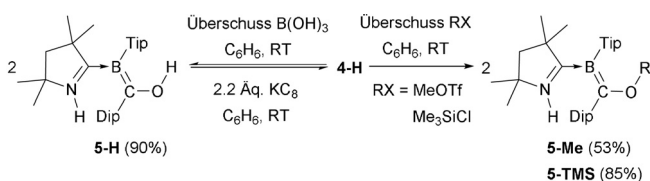
Das cyclische Voltammogramm von **3** in THF zeigte, neben diversen irreversiblen Oxidationswellen, auch eine Reduktionswelle bei  $-2.66 \text{ V}$  (relativ zum  $Fc/Fc^+$ -Paar), die auf die Möglichkeit einer weiteren chemischen Reduktion schließen ließ (siehe Abbildung S36 der SI). Tatsächlich konnte bei der Reduktion von **3** mit 3 Äquiv.  $KC_8$  in THF eine dunkelrote Lösung einer äußerst luftempfindlichen, NMR-aktiven Spezies, Verbindung **4-K** (Schema 1 d), mit einer  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung bei  $14.5 \text{ ppm}$ , erhalten werden. Bei der Hydrolyse von **4-K** wurde das N-protonierte Dimer **4-H** isoliert (Schema 1 e), welches eine ähnliche  $^{11}B$ -NMR-Resonanz bei  $15.0 \text{ ppm}$  und ein charakteristisches  $^1H$ -NMR-NH-Singulett bei  $3.82 \text{ ppm}$  aufweist. Alternativ ist **4-H** direkt durch die Reduktion von **1** mit 10 Äquiv.  $KC_8$  unter CO in Anwesenheit von  $B(OH)_3$  als Protonenquelle zugänglich (Schema 1 f).

Auf den ersten Blick ähnelt die Festkörperstruktur von **4-H** der von **3** (Abbildung 2) und weist eine dimere Struktur mit zentralen  $O \cdots K \cdots O$ -Brücken und zusätzlichen  $K \cdots Aryl-\pi$ -Wechselwirkungen auf. Bei näherer Betrachtung fallen jedoch einige signifikante Unterschiede auf. Der  $C_4N$ -Ring des ehemaligen CAAC-Liganden, welcher um die B1-C1-Bindungsachse gedreht ist und ein stickstoffgebundenes Wasserstoffatom trägt (welches in der Differenz-Fourier-Karte detektiert wurde), liegt nun in der Borebene. Dies führt

zu einer erheblichen  $\pi$ -Delokalisierung über das gesamte quasiplanare [N1-C1-B1(C21)-C36-O1-K1]<sub>2</sub>-Gerüst (N1-C1 1.377(2), C1-B1 1.503(2), B1-C36 1.518(2), C36-O1 1.301(2) Å) und lässt darauf schließen, dass der protonierte C<sub>4</sub>N-Ring wieder als  $\pi$ -akzeptierender CAAC-Ligand fungiert. Dementsprechend kann **4-H** als CAAC-stabilisiertes Aryl-(benzoyl)borylanion oder Aryl(boranyliden)methanolat beschrieben werden. In der Festkörperstruktur von **4-K** sind zwei zusätzliche Kaliumkationen an N1 und N2 gebunden, welche jeweils durch zwei THF-Moleküle und  $\eta^6$ -K...Tip- $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert werden. Im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen von **4-H** sind die N1/2-C1/41- und B1/2-C36/76-Bindungen um 0.030.03–0.05 Å verkürzt, die der C1/41-B1/2- und C36/76-O1/2-Bindungen um 0.04–0.05 Å verlängert. Gemäß dessen sind, beim Übergang von **4-H** zu **4-K**, die berechneten Mayer-Bindungsordnungen<sup>[52,53]</sup> von N1/2-C1/41 und B1/2-C36/76 um 28% bzw. 16% erhöht, die der C1/41-B1/2- und C36/76-O1/2-Bindungen dagegen um ca. 12% verringert. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte **4-K** am ehesten als Aryl(boranyliden)methanolat beschrieben werden, dessen  $\pi$ -Elektronendichte im Grunde auf den N1-C1- und B1-C36-Bindungen lokalisiert ist.

Bei der Umsetzung von **4-H** mit verschiedenen Elektrophilen, darunter B(OH)<sub>3</sub>, MeOTf (Tf = Triflat) und Me<sub>3</sub>SiCl, erfolgte ausschließlich die Funktionalisierung des Sauerstoffatoms (Schema 3), was bestätigt, dass sich **4-H** eher wie ein Methanolat als ein Borylanion verhält. Die erhaltenen Produkte **5-H**, **5-Me** und **5-TMS** weisen <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen im Bereich von 15 bis 18 ppm auf. Im Festkörper (siehe Abbildungen S38–S40 in der SI) lässt sich bei allen drei Verbindungen feststellen, dass der N-protonierte CAAC-Ligand als reiner  $\sigma$ -Donor fungiert (C1-B1 ca. 1.55 Å) und die B1=C36-Bindung Doppelbindungscharakter aufweist (ca. 1.48 Å).

Abschließend kann festgehalten werden, dass, trotz der Analogien ihrer Bindungsmuster, die Reduktion eines (CAAC)B(CO)Ar-Borylen-Carbonylkomplexes durchaus abweichend von denen der  $\ddot{U}$ M-Carbonyle verläuft. Während bei letzteren eine Einelektronenreduktion zu einem metallzentrierten Radikalanion führt, erfolgt bei der Einelektronenreduktion von (CAAC)B(CO)Ar eine bislang einzigartige Aryl-Wanderung vom CAAC-Stickstoff zum ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom, unter Bildung eines neuartigen Borketyl-Radikalanions. Rechnungen zufolge verläuft diese Reaktion wahrscheinlich über eine [(CAAC)B(CO)Ar]<sup>•-</sup>-Radikalanion-Zwischenstufe, bei der ein signifikanter Anteil der Spindichte anstatt am Boratom am Carbonyl-Kohlenstoff lokalisiert ist. Diese Arbeit unterstreicht einmal mehr, wie sich Borylene mit ihrer einzigartigen Reaktivität eindeutig von ihren  $\ddot{U}$ M-Analoga unterscheiden.



**Schema 3.** Umsetzung von **4-H** mit Elektrophilen.

## Danksagung

Wie bedanken uns bei C. Mahler und Dr. R. Bertermann für Ihre Hilfe mit Massenspektrometrie bzw. NMR-Datenerhebung. Finanzielle Unterstützung erfolgte von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Sachbeihilfe (H.B.) und des Graduiertenkollegs (H.B. und B.E.; GRK2112). F.F. bedankt sich bei Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) 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:** Biradikale · Bor-Carbonylkomplexe · Dichtefunktionalrechnungen · Reduktionen · Umlagerungen

- [1] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322–3338.
- [2] W. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 168–169; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 173–174.
- [3] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1970**, *24*, 498–552.
- [4] W. Hieber, W. Beck, G. Braun, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 795–874.
- [5] C.-K. Lai, W. G. Feighery, Y. Zhen, J. D. Atwood, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3929–3930.
- [6] R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5121–5124.
- [7] P. K. Sazonov, I. P. Beletskaya, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3644–3653.
- [8] R. D. Theys, M. E. Dudley, M. M. Hossain, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 180–234.
- [9] B. Plietker, A. Dieskau, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 775–787.
- [10] J. Chen, R. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 109–149.
- [11] J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 1–56.
- [12] R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 417–427.
- [13] M. Nutz, B. Borthakur, C. Prankevicus, R. D. Dewhurst, M. Schäfer, T. Dellermann, F. Glaab, M. Thaler, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6843–6847.
- [14] B. Blank, H. Braunschweig, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [15] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688.
- [16] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329.
- [17] A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [18] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10120–10123; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10307–10310.
- [19] M.-A. Légaré, C. Prankevicus, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261.
- [20] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282–10292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10416–10426.

- [21] A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776–9781; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9878–9883.
- [22] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jimenez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6055–6059.
- [23] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13680–13683.
- [24] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475–14480.
- [25] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805.
- [26] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [27] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379.
- [28] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8708–8713; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8844–8849.
- [29] 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.
- [30] B. O. Roos, *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2, Vol. 69* (Hrsg.: K. P. Lawley), Wiley, New York, **1987**, S. 399–445.
- [31] C. Angeli, R. Cimraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [32] C. Angeli, R. Cimraglia, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- [33] C. Angeli, R. Cimraglia, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138–9153.
- [34] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [37] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [38] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [39] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [40] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [41] C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338–19343; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19502–19507.
- [42] F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 399–440.
- [43] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*, 41–62.
- [44] Y. A. Belousov, T. A. Belousova, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2605–2608.
- [45] C. Amatore, P. J. Krusic, S. U. Pedersen, J.-N. Verpeaux, *Organometallics* **1995**, *14*, 640–649.
- [46] F. Ragaini, D. L. Ramage, J.-S. Song, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12183–12184.
- [47] B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, D. J. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 945–946.
- [48] T. Berclaz, B. Ndiaye, S. Bhat, A. Jouaiti, M. Geoffroy, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 224–228.
- [49] B. A. Narayanan, C. Amatore, J. K. Kochi, *Organometallics* **1986**, *5*, 926–935.
- [50] R. S. Ghadwal, C. J. Schürmann, F. Engelhardt, C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4921–4926.
- [51] Y. Wang, H. P. Hickox, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16109–16112.
- [52] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274.
- [53] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 151–154.
- [54] Die Hinterlegungsnummern 2036988 (für **3**), 2036989 (für **4-H**) und 2036992 (für **4-K**) 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 Fachinformati-onszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Manuskript erhalten: 22. Oktober 2020

Akzeptierte Fassung online: 16. November 2020

Endgültige Fassung online: 10. Dezember 2020