



Kent Academic Repository

Brückner, Tobias, Ritschel, Benedikt, Jiménez-Halla, J. Oscar C., Fantuzzi, Felipe, Duwe, Dario, Markl, Christian, Dewhurst, Rian D., Dietz, Maximilian and Braunschweig, Holger (2022) *Metallfreie intermolekulare C-H-Borylierung von N-Heterocyclen an B-B-Mehrfachbindungen*. *Angewandte Chemie* . ISSN 0044-8249.

Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/99435/> The University of Kent's Academic Repository KAR

The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/ange.202213284>

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](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>).

Zitierweise:

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202213284

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202213284

Metallfreie intermolekulare C-H-Borylierung von N-Heterocyclen an B-B-Mehrfachbindungen

Tobias Brückner, Benedikt Ritschel, J. Oscar C. Jiménez-Halla, Felipe Fantuzzi, Dario Duwe, Christian Markl, Rian D. Dewhurst, Maximilian Dietz, und Holger Braunschweig*

Professor Guy Bertrand zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Carbenstabilisierte Diborane der Form LBBL (L = N-heterocyclisches Carben (NHC) oder cyclisches Alkyl(amino)carben (CAAC)) induzieren bei Raumtemperatur eine schnelle, ertragreiche, intermolekulare ortho-C-H-Borylierung an N-Heterocyclen. Ein einfaches Pyridyldiboran wird gebildet, wenn ein NHC-stabilisiertes Diboran mit Pyridin kombiniert wird, während ein CAAC-stabilisiertes Diboran zur Aktivierung von zwei Pyridinmolekülen führt, um ein tricyclisches Alkylidenboran zu bilden, das durch Erhitzen zu einem zwitterionischen, zweifach benzokondensierten 1,3,2,5-Diazadiborin mittels einer weiteren H-Verschiebung umgelagert werden kann. Die Verwendung des verlängerten N-heteroaromatischen Chinolins führt unter milden Bedingungen über einen bisher unbekanntem Bor-Kohlenstoff-Austauschprozess zu einem Borylmethylenboran.

Die inzwischen allgegenwärtige Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion^[1,2] und die zunehmende Erkenntnis, dass C-B-Bindungen als nahezu universelle Platzhalter für die Funktionalisierung organischer Moleküle dienen können,^[3,4] haben ein enormes Interesse an der effizienten Synthese borylierter organischer Verbindungen geweckt. Die Übergangsmetallkatalysierte C-H-Borylierung hat sich als vielversprechender, direkter und oft selektiver Weg zu borylierten Vorstufen für Suzuki–Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen erwiesen.^[5,6] Die Toxizität und die Umweltauswirkungen der in der Katalyse verwendeten Übergangsmetalle sowie die Kosten, die mit ihrer Entfernung aus den Produkten verbunden sind, haben jedoch in

der chemischen Industrie Bedenken hervorgerufen. Daher ist die Suche nach metallfreien C-H-Borylierungsprotokollen zu einem heiß umkämpften Forschungsgebiet geworden.^[7–13] Diese Chemie wird jedoch durch die relative Inertheit der meisten C-H-Bindungen und durch Chemo-/Regioselektivitätsprobleme erschwert, die sich aus den zahlreichen C-H-Funktionen in den meisten Zielmolekülen ergeben. Insbesondere Protokolle für die selektive C-H-Borylierung von heterocyclischen Verbindungen mit relativ reaktiven Zusatzfunktionalitäten, wie den N-Atomen von Pyridinen, stellen weitere synthetische Herausforderungen dar und sind selbst mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren äußerst selten.^[14,15]

Die jüngste Entwicklung hochreaktiver Moleküle mit B-B-Mehrfachbindungen^[16–18] bietet interessante Möglichkeiten für neuartige Bindungsaktivierungsreaktionen. So wurde bereits gezeigt, dass mit doppelt Lewis-Basen-stabilisierten Diborinen der Form [LBBL] (L = Lewis-Base wie N-heterocyclische Carbene oder cyclische Alkyl(amino)carbene) eine Reihe interessanter intermolekularer Bindungsaktivierungsreaktionen durchführbar sind, die zu 1,2-Additionen über ihre B≡B-Dreifachbindungen führen. Dazu gehören die H-H-Bindung von Wasserstoff,^[19] die C-O-Bindungen von CO und CO₂,^[20,21] B-H-^[22] und B-B-^[23] Bindungen, S-S- und Se-Se-Bindungen,^[24] und sogar die aktivierten C-H-Bindungen von Aceton und Alkinen.^[25,26] Die nachweislich hohe Reaktivität von Diborinen macht sie zu guten Kandidaten für die sehr anspruchsvolle Aufgabe der Aktivierung der C-H-Bindungen von (Hetero)arenen, was uns veranlasst hat, diese beiden Reagenzklassen in dieser Arbeit zu kombinieren.

Hier berichten wir über drei verschiedene Arten der regioselektiven, intermolekularen C-H-Borylierung von N-

[*] Dr. T. Brückner, B. Ritschel, D. Duwe, C. Markl, Dr. R. D. Dewhurst, M. Dietz, Prof. Dr. H. Braunschweig
Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
und
Institut für nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. J. O. C. Jiménez-Halla
Department of Chemistry, Division of Natural and Exact Sciences,
University of Guanajuato
36050 Guanajuato (Mexiko)

Dr. F. Fantuzzi
School of Chemistry and Forensic Science, University of Kent
Park Wood Rd, Canterbury CT2 7NH (Großbritannien)

© 2022 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.

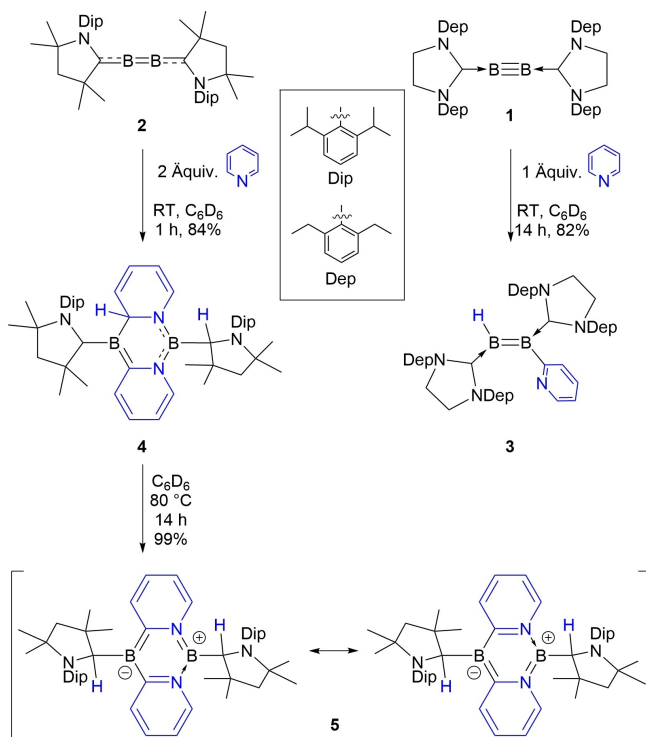
Heterocyclen mit carbenstabilisierten Diborinen, Verbindungen mit unterschiedlichen Graden von Bor-Bor-Mehrfachbindungen.^[16,17] Alle diese Reaktionen finden bei Raumtemperatur und ohne Katalysatoren oder Zusätze statt. Je nach Diborin-Vorläufer können entweder ein oder zwei Moleküle Pyridin aktiviert werden, was entweder zu einem einfachen Pyridyldiboren oder einem tricyclischen Alkyldiboran führt. Die Verwendung des größeren heteroaromatischen Chinolins führt zunächst zu einem einfachen C-H-Borylierungsprodukt, das spontan einen sehr ungewöhnlichen B/C-Austausch durchläuft, der zu einem Borylmethylenboran führt.

Die doppelt carbenstabilisierten Diborine [(SIDep)B≡B(SIDep)] (**1**, SIDep = 1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)-imidazolin-2-yliden) und [(CAAC)B≡B(CAAC)] (**2**, Schema 1; CAAC = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) haben bisher die höchste Reaktivität aller bekannten Spezies der Form LB≡BL.^[16,19] Daher wählten wir diese beiden Arten für erste Reaktivitätstests mit *N*-Heteroaromaten. Frühere Ergebnisse haben gezeigt, dass stark bindende Liganden wie NHCs und CO Addukte mit Diborinen wie **2** bilden können,^[27–29] was darauf hindeutet, dass Pyridine und ihre Derivate möglicherweise ähnliche Addukte der Form [LBB(pyr)L] (pyr = N-gebundenes Pyridin-Derivat) mit **1** oder **2** bilden könnten.

Dabei führte die Umsetzung von **1** mit einer äquimolaren Menge oder einem Überschuss an Pyridin zu einem sofortigen Farbwechsel von rot nach blau und zu einem neuen Satz von ¹¹B NMR-Signalen bei 35 und 25 ppm (**1**: δ(¹¹B) = 56 ppm). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und Waschen mit Hexan wurde der

blaue Feststoff **3** in 82 % Ausbeute isoliert (Schema 1). Eine Einkristall-Röntgenbeugungsstudie (SCXRD) ergab eindeutig, dass es sich bei **3** nicht um ein einfaches Pyridin-Addukt von **1** handelt, sondern um ein doppelt basenstabilisiertes 1-Hydro-2-pyridyldiboren, was auf eine ortho-C-H-Borylierung von Pyridin schließen lässt (Abbildung 1).^[30] Ein zum borgebundenen Wasserstoff gehörendes Signal wurde im ¹¹B-entkoppelten ¹H NMR-Spektrum von **3** bei 3.35 ppm als breites Singulett detektiert. Abgesehen von den Resonanzen, die den Carben-Kohlenstoffkernen entsprechen, kann die ¹³C NMR-Resonanz mit der größten Tieffeldverschiebung dem borgebundenen Kohlenstoffatom des Pyridylsubstituenten (180.3 ppm) zugeordnet werden, das durch ein 2D-¹³C,¹H-HMBC NMR-Experiment identifiziert wurde. Die Festkörperstruktur von Diboren **3** (Abbildung 1, links) zeigt einen B1-B2-Abstand von 1.591(5) Å, der im erwarteten Bereich für doppelt NHC-stabilisierte Diborene liegt.^[19,23,31] Die nahezu identischen Abstände B1–C1 (1.546(5) Å) und B2–C2 (1.563(5) Å), die ausgeprägte B2–C3-Einfachbindung (1.589(5) Å) sowie die ca. 50°-Drehung des Pyridylrings aus der zentralen Diboren-Ebene deuten auf eine vernachlässigbare π-Delokalisierung zwischen der B=B- und der Pyridylgruppe hin. Dies wird durch DFT-berechnete Molekülorbitale (MOs) von **3** unterstützt, wobei sowohl das HOMO als auch das LUMO denen herkömmlicher doppelt NHC-stabilsierter Diborene ähneln (Abbildung 2). Das HOMO zeigt eine Delokalisierung der π-Elektronendichte über die C^{NHC}-B=B-C^{NHC}-Achse, während das LUMO π*-antibindenden Charakter an der B-B-Bindung und π-bindenden Charakter an den B-C^{NHC}-Bindungen aufweist.

Während die Umsetzung von CAAC-stabilisiertem Diborin **2** mit einem Äquivalent Pyridin dazu führte, dass etwa die Hälfte des Eduktes nicht umgesetzt wurde, führte die Zugabe von zwei Äquivalenten Pyridin bei Raumtemperatur zu einem Farbwechsel der Benzollösung von **2** (Schema 1) zu einem Farbwechsel von violett zu rosa innerhalb einer Stunde. Das ¹¹B NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs zeigt neue Resonanzen bei 32 und 22 ppm, die hochfeldverschoben zu den Resonanzen des Ausgangsmaterials liegen (**1**: δ(¹¹B) = 80 ppm). Nach Aufarbeitung wurde ein violetter Feststoff in 82 % Ausbeute erhalten. Eine SCXRD-Studie ergab, dass es sich bei der Verbindung um das tricyclische Diazadiborininderivat **4** handelt, das durch die Aktivierung zweier Pyridinmoleküle entsteht. Das ¹H NMR-Spektrum von **4** zeigt neben den erwarteten aromatischen Signalen der CAAC-Liganden nur vier zusätzliche Protonen in diesem Bereich, wobei eine zusätzliche Reihe von Signalen im Alkenbereich (5.89–5.54 ppm) gefunden wurde, was den Verlust der Aromatizität einer Pyridylgruppe und die daraus folgende Bildung eines Strukturmotivs vom Butadien-Typ bestätigt. Ein Signal bei 4.26 ppm kann dem Wasserstoffatom zugeordnet werden, das nun an ein früheres Carbenkohlenstoffatom gebunden ist (H2 in Abbildung 1, Mitte), was mit früheren Beobachtungen von H-Verschiebungen an CAAC-Liganden,^[32] sowie mit Ergebnissen übereinstimmt, die bei Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierungen durch CAAC selbst beobachtet wurden.^[33] Ein breites ¹H NMR-spektroskopisches Signal bei 3.33 ppm (H1 in Abbildung 1, Mitte) zeigt ein Kreuzsignal



Scheme 1. Einfache und doppelte C-H-Borylierung von Diborinen.

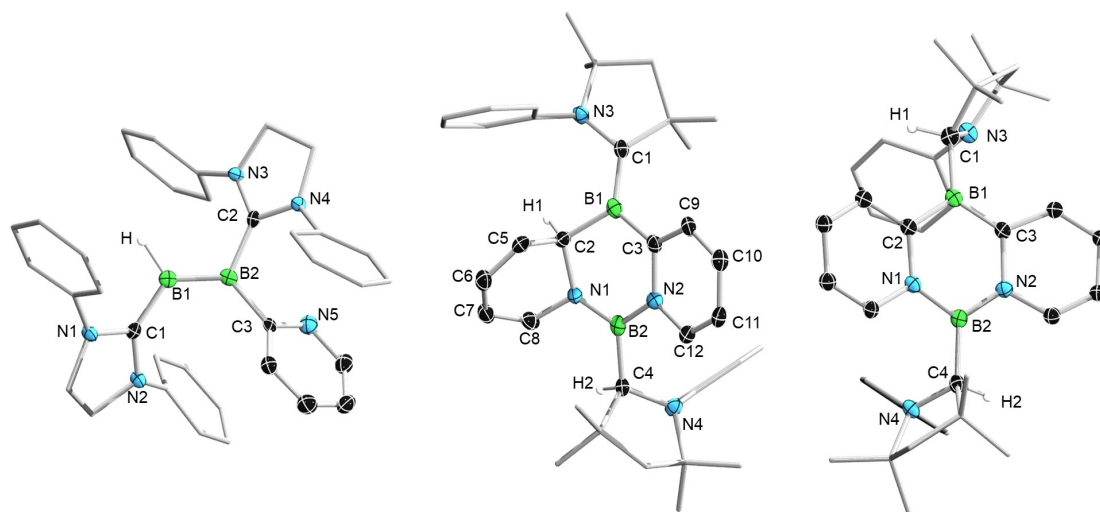


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **3** (links), **4** (Mitte) und **5** (rechts, kristallisiert aus Benzol) im Feststoff. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide der peripheren Gruppen, der Diisopropylgruppen des CAAC-Liganden von **4** und **5**, der Ethylgruppen des SIDep-Liganden von **3**, der meisten Wasserstoffatome und aller Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **3**: C1–B1 1.546(5), B1–B2 1.591(5), B2–C2 1.563(5), B2–C3 1.589(5), C3–N5 1.380(4). Für **4**: C1–B1 1.521(4), C1–N3 1.393(4), B1–C2 1.611(4), B1–C3 1.507(5), C2–C5 1.504(4), C5–C6 1.342(4), C6–C7 1.450(4), C7–C8 1.328(4), C8–N1 1.421(4), N1–C2 1.505(4), N1–B2 1.402(4), B2–N2 1.477(4), B2–C4 1.615(4), N2–C3 1.433(3), C3–C9 1.425(4), C9–C10 1.359(4), C10–C11 1.425(4), C11–C12 1.346(4), N2–C12 1.387(4). Eine Fehlordnung von **5** führte zu einer geringen Genauigkeit der Festkörperstruktur, so dass eine detaillierte Diskussion der Strukturparameter nicht möglich ist. Berechnete Bindungslängen [Å] von **5** auf ω B97X-D/6-31G(d,p)-Niveau: B1–C2 1.507, B1–C3 1.506, C2–N1 1.407, N1–B2 1.446, B2–N2 1.451, N2–C3 1.407.

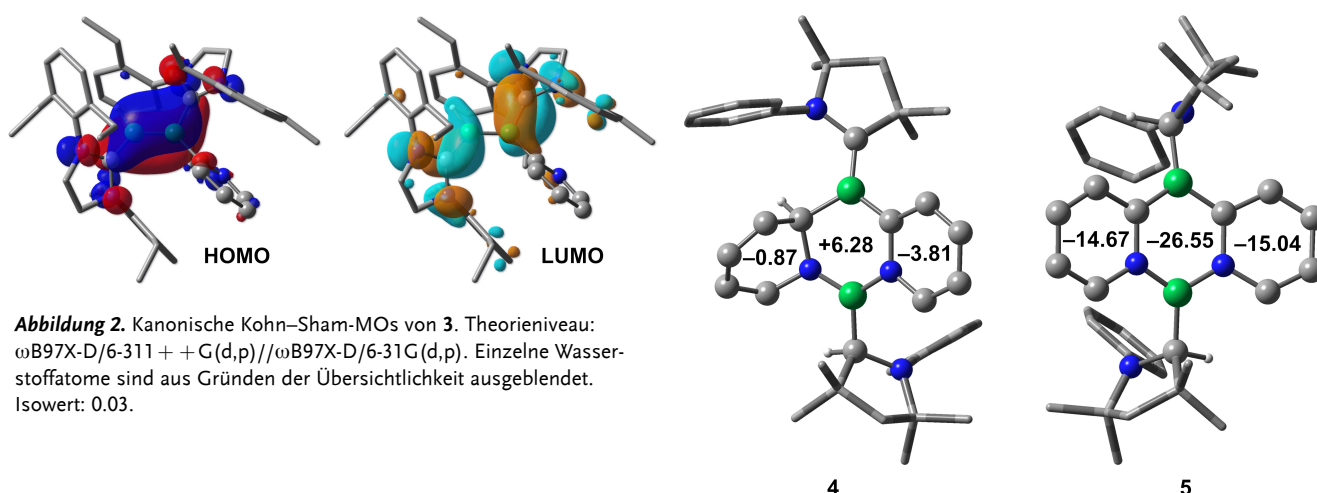


Abbildung 2. Kanonische Kohn–Sham-MOs von **3**. Theorieniveau: ω B97X-D/6-311 + G(d,p)// ω B97X-D/6-31G(d,p). Einzelne Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Isowert: 0.03.

zu einer Resonanz im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC NMR-Spektrum bei 65.2 ppm, das dem am Bor gebundenen Hydroxyridyl-Kohlenstoffatom (C2 in Abbildung 1, Mitte) entspricht. Die Festkörperstruktur von **4** (Abbildung 1, Mitte) zeigt eine ausgeprägte butadienartige Struktur der Hydroxyridyl-Einheit mit alternierenden C–C-Bindungsabständen (C5–C6: 1.342(4); C6–C7: 1.450(4); C7–C8 1.328(4) Å), während die aromatische Pyridyleinheit einen typischen Bindungsausgleich aufweist (1.425(4)–1.346(4) Å), vergleichbar mit dem eines kürzlich veröffentlichten CAAC-stabilisierten Diboraanthracen-Diradikals.^[34] Diese Unterschiede werden durch die berechneten zz -Komponenten der Elemente der kernunabhängigen chemischen Verschiebung des Abschirmungstensors ($\text{NICS}_{zz}(1)$) bestätigt (Abbildung 3, links). Auffallend sind auch die B–C-Entfernungen: während der B1–C2-Abstand (1.611(4) Å) auf eine Einfachbindung

Abbildung 3. $\text{NICS}_{zz}(1)$ -Werte (ppm) der Ringe von Verbindungen **4** und **5** auf ω B97X-D/6-311 + G(d,p)// ω B97X-D/6-31G(d,p)-Niveau. Einzelne Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Als Referenz ist der $\text{NICS}_{zz}(1)$ -Wert von Benzol auf demselben Niveau -29.75 ppm, während jener von Anthracen -25.37 ppm (äußere Ringe) und -35.09 ppm (zentraler Ring) ist.

schließen lässt, deutet der B1–C3-Abstand (1.507(4) Å) auf eine Doppelbindung und das Vorhandensein einer Alkyllidenboran-Einheit hin.^[35] Der B1–C1-Abstand (1.521(4) Å) liegt im erwarteten Bereich für eine dative CAAC–B-Wechselwirkung mit signifikantem π -Bindungscharakter, während der B2–C4-Abstand (1.615(4) Å) auf eine kovalente Einfachbindung schließen lässt.

Erhitzen einer C_6D_6 -Lösung von **4** bei $80^\circ C$ für 14 Stunden führte zu einem zusätzlichen Farbwechsel des Reaktionsgemischs von hell- zu dunkelrosa, dessen ^{11}B NMR-Spektrum nur eine einzige Resonanz bei 28 ppm zeigte (**4**: $\delta(^{11}B) = 32, 22$ ppm). Der violette Feststoff **5** wurde nach der Aufarbeitung in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, dessen 1H NMR-Spektrum das Fehlen von Signalen im Alkenbereich und kein mit dem von **3** vergleichbares Hydroxyridylsignal zeigte ($\delta(^1H) = 3.33$ ppm). Stattdessen wurden zwei Signale beobachtet, die protonierten CAAC-Substituenten entsprechen (4.96 und 4.87 ppm). Diese Daten deuten auf eine Rearomatisierung der Hydroxyridyl-Einheit und eine damit einhergehende H-Verschiebung zur verbleibenden CAAC-Einheit hin (Schema 1).

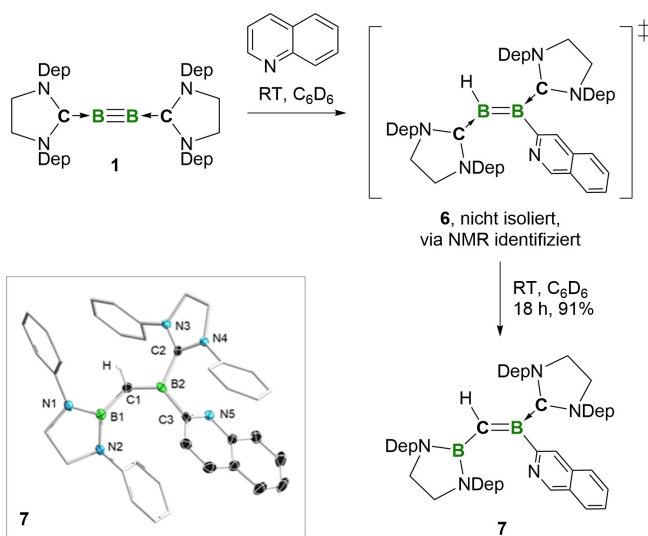
Eine SCXRD-Untersuchung von **5** an Kristallen, die aus einer gesättigten Pentanlösung gewonnen wurden, zeigte das Vorhandensein einer im Wesentlichen planaren tricyclischen Zentraleinheit, wobei die Arylsubstituenten beider CAAC-Substituenten auf gegenüberliegenden Seiten des tricyclischen Kerns angeordnet sind. Alternativ dazu zeigt eine Festkörperstruktur von Kristallen, die mit Benzol als Kristallisationsmedium hergestellt wurden, dass beide Arylsubstituenten auf derselben Seite des tricyclischen Kerns orientiert sind, was zu einer schmetterlingsartigen Struktur mit einem Winkel von 21° führt (Abbildung 1, rechts).

Zusammengenommen deuten diese spektroskopischen und strukturellen Daten darauf hin, dass **5** ein sehr seltenes Beispiel für ein 1,3,2,5-Diazadiborinin ist. Die hohe Symmetrie von **5** führt zu einer Fehlordnung in der in Abbildung 1 (rechts) dargestellten Molekülstruktur, wobei ein Molekül mit vertauschten C- und N-Atomen das erste überlagert. Diese Fehlordnung führte zu einer geringeren Präzision des Strukturmodells, was uns dazu veranlasste, DFT-Berechnungen durchzuführen, um eine bessere Vorstellung von der Struktur und der Energetik von **5** zu erhalten. Alle Abstände der zentralen Moleküleinheit, sowohl die experimentellen als auch die berechneten (1.422–1.532 Å), liegen im Bereich von verlängerten Doppelbindungen, was auf eine ausgedehnte Delokalisierung hindeutet, ähnlich den von Kinjo et al. für ihre 1,3,2,5-Diazadiborinine berichteten Ergebnisse.^[36,37] Die berechneten NICS_{zz}(1)-Werte (Abbildung 3, rechts) der äußeren Ringe von **5** lassen auf eine größere Aromatizität schließen als die von **4** mit dem vergleichsweise aromatischen zwitterionischen inneren $B_2N_2C_2$ -Kern. Diese NICS-Werte unterstreichen die Ähnlichkeit von **5** mit seinem reinen Kohlenwasserstoff-Analogon Anthracen, das bekanntermaßen einen höheren NICS-(0)-Wert für seinen zentralen Ring im Vergleich zu den äußeren Ringen aufweist.^[38] Dementsprechend ist die Umwandlung von **4** in **5** um -25.9 kcal mol⁻¹ exergonisch, basierend auf DFT-Berechnungen auf dem SMD(Benzol): ω B97X-D/6-311 + G(d,p)// ω B97X-D/6-31G(d,p)-Niveau.

Um zu prüfen, ob Diboren **3** auch eine thermisch induzierte Reaktivität aufweist, wurden Benzollösungen von **3** unabhängig voneinander auf $60^\circ C$ und $80^\circ C$ erhitzt. Dies führte jedoch in beiden Fällen nur zu einer Zersetzung.

Angesichts der faszinierenden Reaktivität von Diborinen mit monocyclischem *N*-heterocyclischem Pyridin versuchten

wir, den Umfang auf bicyclisches *N*-heterocyclisches Chinolin auszuweiten. Die Reaktion von **2** mit Chinolin ergab ein untrennbares Produktgemisch. Die Behandlung von **1** mit Chinolin führte jedoch zu einem sofortigen Farbwechsel von rot nach blau, ähnlich wie bei der oben beschriebenen Reaktion von **2** mit Pyridin. Nach einigen Minuten wurden ^{11}B NMR-spektroskopische Resonanzen bei 25 und 30 ppm beobachtet, was auf das Vorhandensein von Diboren **6** analog zu **3** hindeutet. Allerdings war die Resonanz bei 25 ppm nach 10 min verschwunden, während das Signal bei ca. 30 ppm deutlich verbreitert war. Innerhalb einer Stunde erfolgte ein weiterer Farbumschlag ins Grüne und über Nacht eine fast vollständige Entfärbung, wobei die verbleibende hellgelbe Lösung auf die Abwesenheit von Diboren in der Mischung hindeutet. Nach Aufarbeitung durch Waschen der getrockneten Reaktionsmischung mit Hexan und Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung wurde das Produkt durch SCXRD als Borylalkylydenboran **7** (Schema 2) identifiziert, ein konstitutionelles Isomer des vermuteten Zwischenprodukts **6**, bei dem eines der Carben-Kohlenstoffatome durch ein Boratom ausgetauscht wurde. Die unerwartete und höchst ungewöhnliche Struktur von **7** wird durch seine NMR-Spektren bestätigt. Eine Singulettresonanz, die dem C-H-Proton des Alkylydenborans entspricht, wurde im 1H NMR-Spektrum bei 3.79 ppm gefunden, das ein Kreuzsignal zu einer ^{13}C NMR-Resonanz bei 104.3 ppm im $^{13}C, ^1H$ -HSQC NMR-Spektrum aufweist. Diese Resonanz liegt unterhalb typischer Alkenresonanzen, aber im gleichen Bereich wie die von Berndt et al. berichtete Resonanz eines cyclischen Borylalkylydenborans (115.2 ppm).^[39] Die im ^{11}B NMR-Spektrum von **7** beobachtete breite Resonanz



Scheme 2. Reaktion von **1** mit Chinolin unter Bildung von Borylalkylydenboran **7** über Diboren **6**. Kasten: Molekülstruktur von **7** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Ethylgruppen des SDep-Liganden, alle Wasserstoffatome (außer dem an C1 gebundenen) und die Ellipsoide der peripheren Gruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°]: N1–B1 1.439(2), N2–B1 1.445(2), B1–C1 1.544(2), C1–B2 1.452(2), B2–C2 1.604(2), B2–C3 1.583(3), C3–N5 1.338(2); N1–B1–C1–B2 173.2.

(30 ppm) lässt sich durch die Überlagerung von zwei Signalen erklären.

Der C=B-Abstand (C1-B1) des Alkylidenborans von **7** beträgt 1.452(2) Å und ist damit deutlich länger als der von strukturell charakterisierten (nicht basenstabilisierten) Alkylidenboranen (1.361(5) Å),^[35] und stimmt viel eher mit den entsprechenden Abständen von basenstabilisierten Alkylidenboranen (1.431(8) Å)^[40] überein, die in den späten 1980er Jahren berichtet wurden und bei denen der Elektronenmangel an den Boratomen durch die freien Elektronenpaare der Ether oder *N*-Heterocyclen gesättigt ist. Die dative B2-C2-Bindung (1.604(2) Å) ist im Vergleich zu anderen Verbindungen mit B-SIDep-Motiven lang und lässt auf eine vernachlässigbare π -Wechselwirkung schließen. Im Gegensatz dazu deutet der B1-C1-Abstand (1.544(2) Å) auf eine signifikante Delokalisierung über die B1-C1-B2-Einheit hin, was im Einklang mit der relativ koplanaren N1-B1-C1-B2-Einheit (Torsionswinkel: 173.2°) steht.

Aufgrund des unerwarteten Austauschs von B- und C-Atomen in der Reaktion, die zu **7** führt, führten wir DFT-Berechnungen durch (SMD(Benzol): ω B97X-D/6-311++G(d,p)-Niveau, siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten), um einen plausiblen Reaktionsmechanismus für die Umlagerung zu ermitteln. Unsere Berechnungen deuten darauf hin, dass die Reaktion mit der Koordination von Chinolin an einem Boratom von Diborin **2** beginnt (Abbildung 4). Elektronisch ähnlich zu CAAC besitzt der SIDep-Ligand erhöhte π -Acidität, die die Bildung einer cumulenartigen Struktur erlaubt, so dass eines der Boratome das freie Elektronenpaar des Chinolins in **2_{ad}** akzeptieren kann (berechnete Bindungslängen [Å]: 1.466 (B–B), 1.464 und 1.461 (B–C) in **2** ändern sich auf 1.574, 1.429 und 1.492 in **2_{ad}**). Die Energiedifferenz ist mit $\Delta G_{R1} = -2.1$ kcal mol⁻¹ relativ klein. Dann greift das niedrig koordinierte Boratom B2 über den Übergangszustand **TS_{2ad→A1}**

($\Delta G_1^\ddagger = 16.5$ kcal mol⁻¹ spontan an Position 2 des Chinolins an, was zur Aktivierung der C-H-Bindung und zu einem stabileren viergliedrigen Ringzwischenprodukt **A1** ($\Delta G_{R2} = -20.8$ kcal mol⁻¹) führt. Drei nachfolgende Reaktionsschritte laufen dann schnell ab: i) die Dekoordination des Chinolin-Stickstoffs durch **TS_{A1→A2}** ($\Delta G_2^\ddagger = 13.2$ kcal mol⁻¹), die zum Zwischenprodukt **A2** ($\Delta G_{R3} = -0.3$ kcal mol⁻¹) führt; ii) die Überbrückung eines Protons zwischen den beiden Boratomen (**TS_{A2→A3}**; $\Delta G_3^\ddagger = 1.2$ kcal mol⁻¹) im Zwischenprodukt **A3** ($\Delta G_{R4} = -4.3$ kcal mol⁻¹); und iii) die vollständige Übertragung des Protons auf B1 (Atomkennzeichnung wie in Schema 2; **TS_{A3→6}**; $\Delta G_4^\ddagger = 4.5$ kcal mol⁻¹) um das Diboren-Zwischenprodukt **6** zu erhalten ($\Delta G_{R5} = -17.7$ kcal mol⁻¹).

Bis zu diesem Punkt sind alle Reaktionsschritte exergonisch und die Umwandlung erfolgt unter Überwindung geringer Energiebarrieren, was auf eine schnelle Reaktion zu Beginn hindeutet. Diboren **6** liegt jedoch in einem Potenzialtopf. Das Erreichen der Zwischenstufe **A4** erfordert die Überwindung einer Energiebarriere von $\Delta G_5^\ddagger = 31.8$ kcal mol⁻¹ (via **TS_{6→A4}**) um das Chinolin-Stickstoffatom erneut an das vicinale Boratom B2 zu koordinieren ($\Delta G_{R6} = +16.9$ kcal mol⁻¹). Die Rückkehr zum verwandten Zwischenprodukt **A1** würde jedoch etwas mehr Energie erfordern (**6**→**TS_{A1→A2}** benötigt 35.5 kcal mol⁻¹). Diese tiefe Senke ist der Grund dafür, dass wir **6** mittels NMR nachweisen konnten, welches ansonsten schneller zu Produkt **7** reagieren könnte. Außerdem erhöht der Wechsel von Chinolin zu Pyridin die Energiebarriere in **TS_{6→A4}** auf 39.7 kcal mol⁻¹ (höher als bei der umgekehrten Reaktion über **TS_{A1→A2}**), was einen zunehmenden Entaromatisierungseffekt widerspiegelt und die Reaktion bei Produkt **3** beendet. Das elektronenreiche B1-Atom von **A4** greift dann das p-Orbital des an B2 gebundenen SIDep-Liganden an und führt über **TS_{A4→A5}** ($\Delta G_6^\ddagger = 14.5$ kcal mol⁻¹) mit einem kleinen energetischen Gewinn ($\Delta G_{R7} = -1.2$ kcal mol⁻¹) zur Spiroverbin-

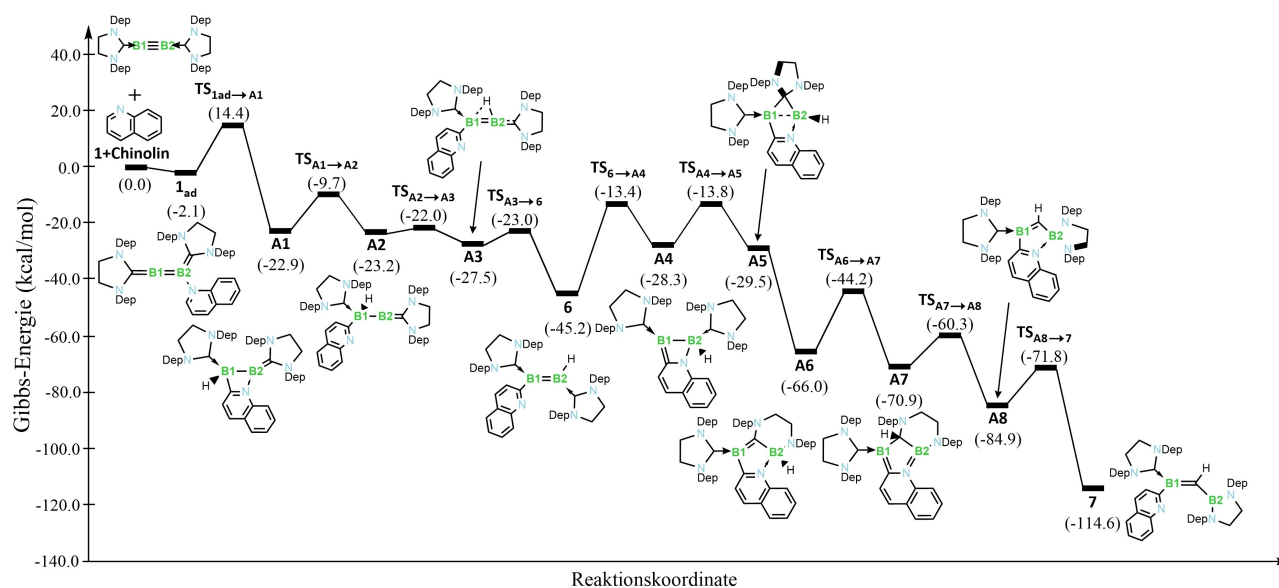


Abbildung 4. Gesamtenergieprofil der Reaktion zwischen Diborin **1** und Chinolin, die zum Alkylidenboran-Produkt **7** führt, berechnet mit dem SMD(Benzol): ω B97X-D/6-311++G(d,p)// ω B97X-D/6-31G(d,p)-Niveau.

dung **A5**. Trotz intensiver Bemühungen war es uns nicht möglich, einen Übergangszustand für den nächsten Reaktionsschritt zu finden. Die geschwächte B-B-Einfachbindung wird leicht gebrochen und eines der Stickstoffatome des verbrückenden SIDep-Liganden wandert sigmatrop zum Bor B1, dessen Acidität in **A5** erhöht wurde.

Die hohe Stabilisierung, die in **A6** ($\Delta G_{R8} = -36.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) erreicht wird, kann ebenfalls als Triebkraft dienen, damit die Reaktion in diese Richtung der Potentialsenke fortläuft. Von hier aus vervollständigen drei energetisch abwärts gerichtete Reaktionsschritte die Reaktion: i) eine Tautomerisierung liefert das an C1 gebundene Proton ($\text{TS}_{A6 \rightarrow A7}$; $\Delta G_7^\ddagger = 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), das **A7** durch $\Delta G_{R9} = -4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabilisiert; ii) eine zweite sigmatrope Umlagerung ($\text{TS}_{A7 \rightarrow A8}$; $\Delta G_8^\ddagger = 10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), um die spirocyclische Borylspezies **A8** zu erhalten ($\Delta G_{R10} = -14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$); und schließlich iii) die Dekoordination von Chinolin aus B1 (via $\text{TS}_{A8 \rightarrow 7}$; $\Delta G_9^\ddagger = 13.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), um das Alkylidenboran **7** freizusetzen ($\Delta G_{R11} = -29.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der von uns vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zeigt, dass diese Umwandlung durch die winkelförmigen polycyclischen Strukturen **A6** und **A7** erfolgt, die thermodynamisch relativ stabil sind. Von ähnlichen ring-expandierten NHC-Spezies, die aus der Bor-Insertion resultieren, wurde bereits früher berichtet.^[41–44] Sie sind jedoch im Allgemeinen das Endprodukt der jeweiligen Reaktionen, d. h. Über eine Kohlenstoffverdrängung zur Bildung eines 1,3-Diazaborols, wie hier gezeigt, wurde noch nicht berichtet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir die katalysatorfreie Borylierung von *N*-heteroaromatischen Verbindungen an carbenstabilisierten Diborinen unter milden Bedingungen nachgewiesen haben. In einem Fall führt die Behandlung mit Pyridin zu einem einfachen Pyridyldiboren, während eine erhöhte π -Acidität des stabilisierenden Carbenliganden zur Aktivierung von zwei Pyridinmolekülen führt, die über das Erhitzen des tricyclischen Alkylidenboran-Zwischenprodukts zu einem 1,3,2,5-Diazadiborin führen. Die Verwendung von Chinolin anstelle von Pyridin führt zu einem Borylmethylenboran, das durch einen Bor-Kohlenstoff-Austausch entsteht, für den ein plausibler Mechanismus durch quantenchemische Berechnungen ermittelt wurde.

Danksagung

Dieses Projekt wurde vom Europäischen Forschungsrat im Rahmen des Horizon 2020 Forschungs- und Innovationsprogramms der Europäischen Union (Finanzhilfevereinbarung Nr. 669054) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projektnummer 466754611) finanziert. F.F. dankt dem Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der Alexander von Humboldt (AvH) Stiftung für ein Capes-Humboldt-Postdoktorandenstipendium. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Bor · Borylierung · Carben · Diborin · Hydroarylierung

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [2] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854–6869.
- [3] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607.
- [4] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.
- [5] I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [6] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864–873.
- [7] M. J. Ingleson, *Synlett* **2012**, *23*, 1411–1415.
- [8] M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, E. Rochette, F.-G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513–516.
- [9] J. Légaré Laverne, A. Jayaraman, L. C. Misal Castro, E. Rochette, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14714–14723.
- [10] J. Lv, X. Chen, X.-S. Xue, B. Zhao, Y. Liang, M. Wang, L. Jin, Y. Yuan, Y. Han, Y. Zhao, Y. Lu, J. Zhao, W.-Y. Sun, K. N. Houk, Z. Shi, *Nature* **2019**, *575*, 336–340.
- [11] S. A. Iqbal, J. Pahl, K. Yuan, M. J. Ingleson, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4564–4591.
- [12] Y. Su, D. C. H. Do, Y. Li, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13729–13733.
- [13] S. Oda, K. Ueura, B. Kawakami, T. Hatakeyama, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 700–704.
- [14] D. F. Fischer, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5926–5927.
- [15] S. A. Sadler, H. Tajuddin, I. A. I. Mkhaliid, A. S. Batsanov, D. Albesa-Jove, M. S. Cheung, A. C. Maxwell, L. Shukla, B. Roberts, D. C. Blakemore, Z. Lin, T. B. Marder, P. G. Steel, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 7318–7327.
- [16] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100–120.
- [17] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667.
- [18] “The Chemistry of Multibonded Organoboron Compounds”: M. Devillard, G. Alcaraz, *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, Wiley, Hoboken, **2020**.
- [19] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172.
- [20] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475–14480.
- [21] 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.
- [22] T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.

- [23] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375–7378.
- [24] 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. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197.
- [25] 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.
- [26] T. Brückner, M. Arrowsmith, M. Heß, K. Hammond, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6700–6703.
- [27] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [28] 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.
- [29] J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368–10373.
- [30] Die Hinterlegungsnummern 2204262 (für **3**), 2204261 (für **4**), 2204260 (für **5**) und 2204259 (für **7**) 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.
- [31] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [32] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066–7071.
- [33] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634–9637.
- [34] 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.
- [35] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.
- [36] D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7340.
- [37] Y. Su, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7846–7849; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7972–7975.
- [38] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [39] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877–878; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895–896.
- [40] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 781–784; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 759–761.
- [41] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810–13820.
- [42] D. Franz, S. Inoue, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2083–2087.
- [43] T. Wang, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3036–3039.
- [44] S. K. Bose, K. Fucke, L. Liu, P. G. Steel, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1799–1803; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1829–1834.

Manuskript erhalten: 8. September 2022

Akzeptierte Fassung online: 28. November 2022

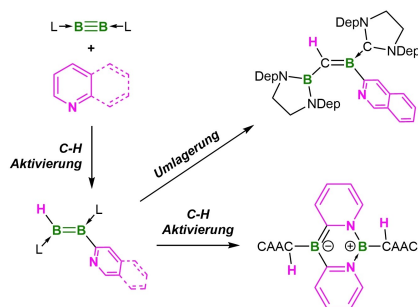
Endgültige Fassung online: ■ ■ ■ ■ ■

Zuschriften

Borchemie

T. Brückner, B. Ritschel, J. O. C. Jiménez-Halla, F. Fantuzzi, D. Duwe, C. Markl, R. D. Dewhurst, M. Dietz, H. Braunschweig* [e202213284](#)

Metallfreie intermolekulare C-H-Borylierung von *N*-Heterocyclen an B-B-Mehrfachbindungen



Carbenstabilisierte Diborine der Form LBBL ($L = N$ -heterocyclisches Carben oder cyclisches Alkyl(amino)carben) induzieren bei Raumtemperatur eine schnelle, ertragreiche, intermolekulare ortho-C-H-Borylierung an *N*-Heterocyclen. Die Reaktion liefert zunächst das einfache hydroarylierte Diboren, geht aber in einigen Fällen weiter und liefert ungewöhnliche 1,3,2,5-Diazaborinin- und basenstabilisierte Alkylidenprodukte.