

Mehrzählige Lewis-Säuren

Die Ladungsumpolungs-Analogie als Inspiration für die Synthese mehrzähliger Lewis-saurer Borane

François P. Gabbai*

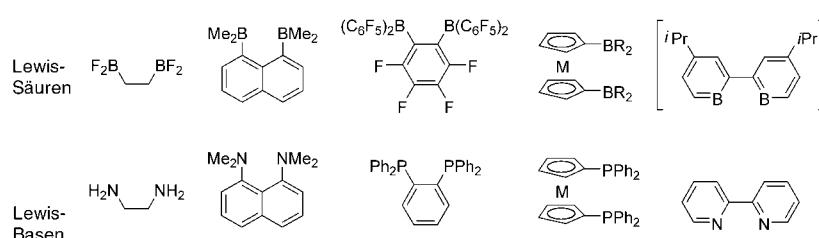
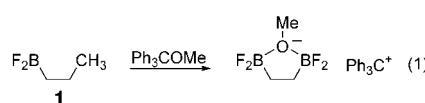
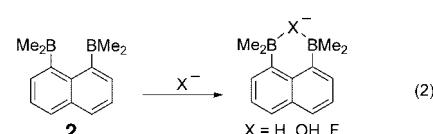
Stichwörter:

Adduktbildung · Anionen · Boraarene · Lewis-Säuren · Organoborchemie

Polyfunktionelle Lewis-Säuren enthalten mehrere Lewis-saure Gruppen, die leicht Elektronenpaare von basischen Substraten aufnehmen können.^[1] Somit sind sie das Gegenstück zu polyfunktionellen Lewis-Basen, die in ihrem Molekülgerüst mehrere Lewis-basische Gruppen enthalten und zur Koordination elektrophiler Substrate befähigt sind (Schema 1). Bereits vor fast vier Jahrzehnten erkannten Shriver und Biallas diese Analogie und zeigten, dass Methoxidionen wirkungsvoll von 1,2-Bis(difluorboryl)ethan (1), einem ladungsumgepolten Analogon von Ethylenediamin, chelatisiert werden [Gl. (1)].^[2] Während mehrzählige Lewis-Basen dank langer und umfassender Forschungsarbeiten in unserer chemi-

schen Tradition fest verankert sind, steckt die Chemie mehrzähliger Lewis-Säuren noch in den Kinderschuhen. Der Grund für die langsame Entwicklung auf diesem Gebiet liegt zumindest zum Teil in der schwierigen Synthese dieser Verbindungen. Weil es jedoch vielversprechende Anwendungen bei der molekularen Erkennung, der Materialsynthese und der Katalyse gibt, nimmt das Interesse an dieser Verbindungsklasse seit einigen Jahren stetig zu. Mit dem Ziel, eine bessere Steuerung ihrer Ligandeneigenschaften zu erreichen, unternahm man große Anstrengungen hinsichtlich des Designs dieser Verbindungen und der Feinabstimmung der elektronischen und sterischen Umgebung der Lewis-sauren Gruppen. Ein bemerkenswerter Fortschritt ist in dieser Hinsicht die Synthese eines 2,2'-Diborabiphenyl-Derivats^[3] als Analogon von 2,2'-Bipyridin, die in diesem Highlight präsentiert wird.

naphthaline sind prototypische Beispiele solcher polyfunktioneller Lewis-Säuren.^[1e] Üblicherweise werden sie durch Metathese aus 1,8-Dilithionaphthalin und einem Borylhalogenid oder -alkoxid erhalten. Eine der am meisten untersuchten Verbindungen aus dieser Klasse ist 1,8-Bis(dimethylboryl)naphthalin (2).^[6,7] Diese Verbindung reagiert mit Kaliumhydrid in THF zu einem kinetisch und thermodynamisch stabilen 1:1-Komplex mit einem Hydridion [Gl. (2)],



Schema 1. Zweizählige Borane^[2,3,6,12,15,16] und einige willkürlich ausgewählte Lewis-Basen-Analoga.

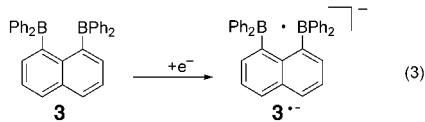
[*] Prof. Dr. F. P. Gabbai
Department of Chemistry
Texas A&M University
P.O. Box 30012, College Station, TX 77842-3012 (USA)
Fax: (+1) 979-845-4719
E-mail: gabbai@mail.chem.tamu.edu

Während es mehrere Zinn-^[4] und Quecksilber-Analoga^[1a,b,5] der Kronenether gibt, haben die meisten bis heute erforschten Borsysteme offene Strukturen. Ihr Design wurde von zweizähligen Lewis-Basen mit einem starren aromatischen Gerüst inspiriert. 1,8-Diboryl-

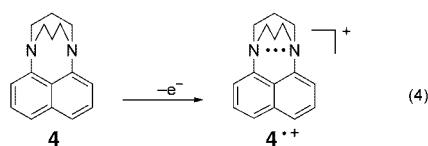
der Benzaldehyd nicht reduziert. Die Bildung einer B-H-B-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung bei dieser Reaktion ist für die ungewöhnliche Acidität von **2** verantwortlich. Im Allgemeinen bezeichnet man dieses Molekül deshalb als „Hydridschwamm“, was als Hinweis darauf zu verstehen ist, dass es als ladungsumgepoltes Analogon der wohlbekannten 1,8-Diaminonaphthalin-Protonenschwämmen betrachtet werden kann.

Die Eignung von **2** zur Anionenkomplexierung wurde weiter erforscht. Neben der Hydrid-Abstraktion aus einer Vielzahl von Substraten, darunter Superhydrid (LiBH_3) und Zirconiumchloridhydrid, wurde auch die Bildung von verbrückten Addukten mit Fluorid- und Hydroxidionen beobachtet [Gl. (2)]. Auch die Reduktion dieser Diborane wurde untersucht. Die Reaktion von 1,8-Bis(diphenylboryl)naph-

thalin (**3**) mit K/[18]Krone-6 führte zu einer Radikalspezies mit einer trans-anularen Bor-Bor-Einelektronen- σ -Bindung [Gl. (3)].^[8] Zwischen $3^{\cdot-}$ und dem

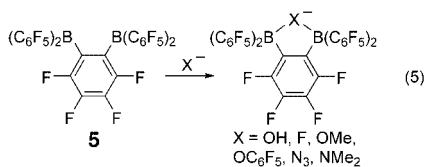


durch die Oxidation von zweizähnigen Lewis-Basen wie Naphtha[3.3.3]diamin (**4**) erhaltenen Radikalkation [Gl. (4)]^[9]



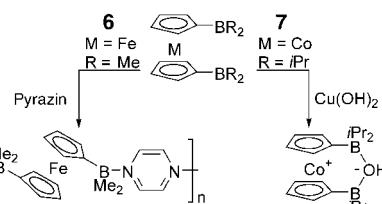
besteht eine interessante Parallel. Bei $4^{\cdot+}$ sind die Heteroatome an einer Dreielektronen- σ -Wechselwirkung beteiligt, was formal ebenfalls eine Bindungsordnung von 0.5 ergibt.

Eine andere wichtige Klasse der mehrzähnigen Lewis-Säuren sind *ortho*-Phenylendiborane. Weil sie *ortho*-Phenylendiaminen oder -diphosphananen strukturell ähneln, zog man sie für die Komplexierung sowohl neutraler^[10] als auch anionischer^[1d, 11-13] elektronenreicher Substrate in Betracht. Im Hinblick auf die Anionenkomplexierung konzentrierten sich die meisten Bemühungen auf die Synthese stark elektrophiler Borane und ihr Verhalten als Liganden. Besonders hervorzuheben ist 1,2-Bis(bis(pentafluorophenyl)boryl)tetrafluorbenzol (**5**),^[12] dessen Synthese aus trimerem Perfluor-*ortho*-phenylenquecksilber durch Behandlung mit Bortribromid und anschließend mit Bis(pentafluorophenylzink) gelang. Ähnlich wie **2** chelatisiert die Verbindung **5** kleine Anionen äußerst wirksam [Gl. (5)]. Beispiele sind



Fluorid-,^[12] Hydroxid-,^[12] Methoxid-,^[13] Pentafluorphenyloxid-,^[13] Dimethylamid-^[1d] und Azidkomplexe,^[1d] in denen die negative Ladung jeweils auf zwei Boratome verteilt ist. Der Komplex mit Pentafluorphenyloxid als Brückenligand ist ein schwach koordinierendes Anion, dessen Stabilität es für die Erzeugung von Metallocenium-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation äußerst geeignet macht.^[13] Der Methidkomplex von **5** unterscheidet sich in seiner Struktur von den anderen Komplexen, die alle eine verbrückte Struktur aufweisen: Er enthält ein nichtverbrücktes Boratanion und ist das Ergebnis einer Ligandenumverteilung.^[14]

Neben zweizähnigen Boranen mit einem rein organischen Gerüst hat man auch Derivate untersucht, in denen Metallocen-Einheiten die Borylhälften verbinden (Schema 2). Diese können als Analoga von 1,1'-Bis(diphenylphospha-



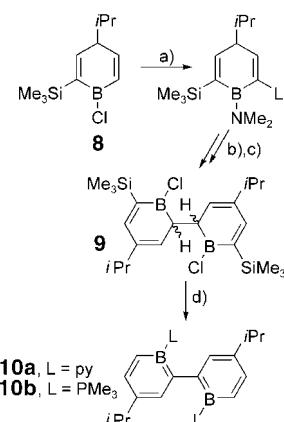
Schema 2. Borylsubstituierte Metallocene als zweizähnige Lewis-Säuren.

nyl)ferrocen aufgefasst werden. Die Sandwichstruktur bedingt einen relativ großen Abstand der Borylhälften dieser Derivate. Die 1,1'-Diborylferrocene sind bemerkenswerte Synthesebausteine, die in mehrere Übermoleküle eingebaut wurden.^[15] So reagiert 1,1'-Bis(dimethylboryl)ferrocen (**6**) mit Pyrazin zu einem Koordinationspolymer (Schema 2), das eine intensive Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorption zeigt.^[15c] Daneben fanden auch 1,1'-Diborylcobaltocenium-Komplexe Beachtung und wurden als Anionen-Chelatoren eingesetzt.^[16] Die Umsetzung von 1,1'-Bis(diisopropylboryl)cobaltocen (**7**) mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hat die Oxidation des Cobaltzentrums und die Bildung eines Hydroxid-Chelatkomplexes zur Folge (Schema 2).^[16a] Auch ein Methoxid-Chelatkomplex konnte nachgewiesen werden, dagegen kommt es mit dem größeren

und weicheren Chloridion nur zur einfachen monotopen Komplexierung an einem der Boratome.

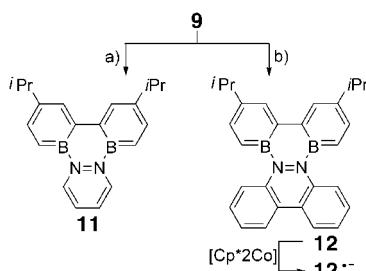
Die Untersuchung mehrzähniger Borane blieb, wie oben erwähnt, bisher auf zweizähnige Derivate beschränkt, die Analoga von Diaminen oder Diphosphananen sind. Der Bericht von Piers und Mitarbeitern^[3] über ein 2,2'-Diborabiphenyl zwingt uns nun aber, diese Aussage zu überprüfen, da es sich dabei um ein ladungsumgepoltes Analogon von 2,2'-Bipyridin handelt. Durch Verknüpfung der zur Synthese von 1-Chlor-2-trimethylsilyl-1-bora-2,5-cyclohexadien^[17] und 4-substituiertem 1-Chlor-1-bora-2,5-cyclohexadien^[18] entwickelten Methoden wurde zunächst Verbindung **8** (Schema 3) hergestellt. In einer Ein-topfreaktion wurde diese Verbindung in ein Aminoboran überführt und lithiert. Das so erzeugte Anion reagierte in Gegenwart von Cu^1 in einer oxidativen Kupplungsreaktion zu einem Diaminoboran, wie es schon früher im Falle eines an Pinen kondensierten Boratabenzols beobachtet worden war.^[19] Die Umsetzung mit BCl_3 lieferte das Dichlorderivat **9**, ein maskiertes 2,2'-Diborabiphenyl.

In Gegenwart von Pyridin oder Trimethylphosphoran wird aus **9** Trimethylsilylchlorid eliminiert (Schema 3). Diese Reaktion geht mit einer 1,3-Verschiebung der 1- und 1'-Wasserstoffatome einher, was schließlich die Lewis-Addukte **10a, b** des 2,2'-Diborabiphenyls ergibt. Die Kristallstrukturanalyse des Trimethylphosphoran-Addukts **10b** beweist die 2- und 2'-Positionen der beiden Boratome. Mit 1,2-Diazinen verläuft die



Schema 3. a) Lithiumdimethylamid, 2 Äquiv.; b) CuCl , 2.1 Äquiv.; c) BCl_3 , 2 Äquiv.; d) L .

Reaktion von **9** analog und führt im Fall von Pyridazin zu **11**, einem Diazadibora-Analogon von Triphenylen (Schema 4). Anders als Triphenylen weist diese Verbindung intensive Absorptionsen bei $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 509$ und 545 nm auf. Vermutlich resultieren sie aus einem Ladungstransfer zwischen dem Pyridazingerüst und der Diborabiphenylhälfte. Berechnungen stützen diese Annahme, da sie auf eine starke Lokalisierung des HOMO am Pyridazinteil und des LUMO an der Diborabiphenylhälfte hindeuten. Eine analoge Beobachtung machte man am Addukt aus dem 2,2'-Diborabiphenyl und Benzo[c]cinnolin (**12**, Schema 4).



Schema 4. a) Pyridazin; b) Benzo[c]cinnolin.

Interessant ist, dass sowohl **11** als auch **12** zwei reversible Ein-Elektronen-Reduktionen zeigen. Dabei ist Addukt **12** leichter reduzierbar als **11** und reagiert mit $[\text{Cp}_2^*\text{Co}]$ zum Radikal anion **12** $^-$. Dieses zeigt ein unstrukturiertes EPR-Signal bei $g = 2.003$ und ließ sich als Decamethylcobaltocenium-Salz kristallin erhalten. Die Kristallstrukturanalyse enthüllte das Vorliegen eines stark verdrillten Gerüsts, das von intramolekularen sterischen Wechselwirkungen der sich gegenüber liegenden aromatischen Protonen herrührt (Abbildung 1). Die relativ kurzen B-N-Bindungen von 1.466(4) und 1.482(4) Å deuten auf eine gewisse Aromatizität des $\text{C}_2\text{B}_2\text{N}_2$ -Heterocyclus hin. Der N-N-Abstand ist jedoch sehr viel größer als in Benzo[c]cinnolin (1.430(4) Å gegenüber 1.292(3) Å), was nach Meinung der Autoren wahrscheinlich auf den bezüglich der N-N-Einheit antibindenden Charakter des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) zurückzuführen ist.

Die Synthese eines maskierten 2,2'-Diborabiphenyls beweist, dass die Ladungsumpolungs-Analogie als eine fort-

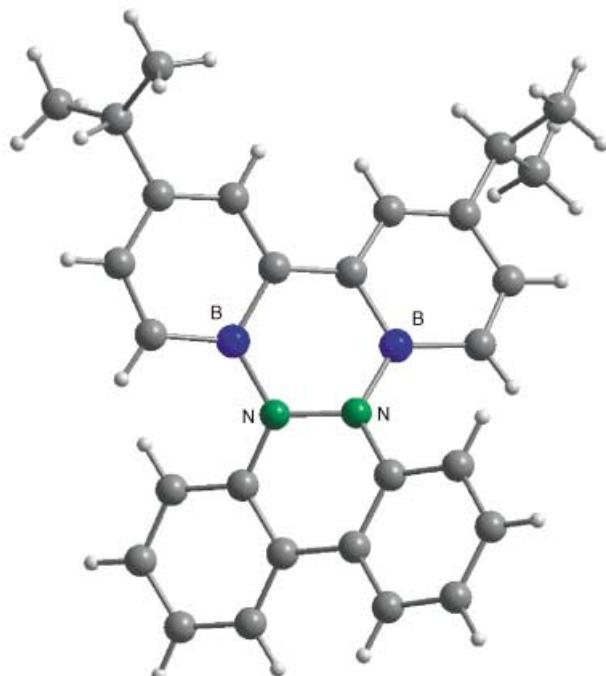


Abbildung 1. Molekülstruktur von **12** $^-$ im Kristall des $[\text{Cp}_2^*\text{Co}]^+$ -Salzes. Die 2,2'-Diborabiphenyl-Hälfte des Anions ist als Kugel-Stab-Modell dargestellt.

währende Inspiration für die Synthese mehrzähniger Lewis-saurer Borane dienen kann. Der Einbau in einen Bora-benzol-Ring zwingt die Boratome des 2,2'-Diborabiphenyls in eine Orientierung, bei der ihre Acceptororbitale nach außen gerichtet sind. Dies hat außerdem einen höheren s-Charakter dieser Orbitale zur Folge, was eine drastisch erhöhte Lewis-Acidität der Boratome bewirkt, die die Isolierung der basenfreien zweizähnigen Lewis-Säure verhindert. Piers und Mitarbeiter umgingen dieses Problem, indem sie eine maskierte, aber noch reaktive Variante des Diborabiphenyls isolierten. Ihre Strategie lieferte einen realistischen und praktischen Vorausläufer für ein 2,2'-Diborabiphenyl, was zur Erschließung der Chemie dieser bisher beispiellosen zweizähnigen Lewis-Säure führen wird.

Gabbaï, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 235, 93–103.

- [2] D. F. Schriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1078–1081.
- [3] D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1289–1293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1251–1255.
- [4] M. Schulte, G. Gabriele, M. Schürmann, K. Jurkschat, A. Duthie, D. Dakternieks, *Organometallics* **2003**, 22, 328–336, zit. Lit.
- [5] a) E. S. Shubina, I. A. Tikhonova, E. V. Bakhmutova, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, V. I. Bakhmutov, I. B. Sivaev, L. N. Teplitskaya, I. T. Chizhevsky, I. V. Pisareva, V. I. Bregadze, L. M. Epstein, V. B. Shur, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3783–3790; b) J. B. King, M. R. Haneline, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9350–9351.
- [6] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5027–5032; H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1420–1421.
- [7] Eine Arbeit über 1,8-Bis(dichlorboryl)-naphthalin ist: H. E. Katz, *Organometallics* **1987**, 6, 1134–1136.
- [8] J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9054–9055.
- [9] R. W. Alder, *Tetrahedron* **1990**, 46, 683–713.
- [10] a) K. Nozaki, M. Yoshida, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2043–2052; b) K. Nozaki, M. Yoshida, H. Takaya, *Angew. Chem.* **1994**, 106,

- 2574–2576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2452–2454.
- [11] a) M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, P. N. Nickias, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1368–1372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1312–1316; b) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [12] V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244–3245.
- [13] a) V. C. Williams, G. J. Irvine, W. E. Piers, Z. Li, S. Collins, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, T. B. Marder, *Organometallics* **2000**, *19*, 1619–1621; b) L. D. Henderson, W. E. Piers, G. J. Irvine, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, *21*, 340–345.
- [14] V. C. Williams, C. Dai, Z. Li, S. Collins, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3922–3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3695–3698.
- [15] a) L. Ding, K. Ma, G. Duerner, M. Bolte, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1566–1573; b) R. E. Dinnebier, M. Wagner, F. Peters, K. Shankland, W. I. F. David, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1400–1405; c) M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4669–4672.
- [16] a) G. E. Herberich, A. Fischer, D. Wielbelhaus, *Organometallics* **1996**, *15*, 3106–3108; b) G. E. Herberich, U. Englert, A. Fischer, D. Wielbelhaus, *Organometallics* **1998**, *17*, 4769–4775.
- [17] D. A. Hoic, J. Robbins-Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315–1318.
- [18] A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1998**, *17*, 3883–3888.
- [19] G. E. Herberich, U. Englert, B. Ganter, M. Pons, R. Wang, *Organometallics* **1999**, *18*, 3406–3413.