

Hauptgruppenchemie

Addukte des Stammboraphosphaketens H_2BPCO und deren Insertionsreaktionen mittels Decarboxylierung

Stephan Hagspiel, Felipe Fantuzzi, Rian D. Dewhurst, Annalena Gärtner, Felix Lindl, Anna Lamprecht und Holger Braunschweig*

Abstract: Die ersten Beispiele für Lewis-Basen-Addukte des Stammboraphosphaketens H_2B-PCO und ihre cyclischen Dimere wurden hergestellt. Eines dieser Addukte zeigt unter milden Bedingungen eine Decarboxylierung und anschließende Insertion des Phosphinidens in die B-C-Bindung eines Borols, was in der Bildung sehr seltener Beispiele für 1,2-Phosphaborinine, B,P-Isostere von Benzol, resultiert. Die starken Donoreigenschaften dieser 1,2-Phosphaborinine wurden durch die Synthese ihrer π -Komplexe mit Metallen der Gruppe 6 bestätigt.

Obwohl die Geschichte des 2-Phosphaethinolatansions, $[PCO]^-$, Jahrzehnte oder sogar Jahrhunderte zurückreicht,^[1,2] war es eine Reihe an von Grützmacher und Benkó veröffentlichten Synthesen des $Na[OCP]$ -Salzes, die den Zugang zu einem nucleophilen Reagenz für die Einführung der $[PCO]$ -Einheit in organische, Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen ermöglichte.^[3] In Anbetracht der Parallelen zwischen der wohlbekanntesten Chemie analoger Iso(thio)cyanate und der Mehrfachbindung zwischen dem P- und C-Atom in $[XPCO]$ -Systemen^[4] ($X = \text{Organyl}$ oder anionischer Hauptgruppensubstituent) überrascht es nicht, dass diese Verbindungen seither eine Reihe verschiedener Reaktionen gezeigt haben, die 2018 in zwei umfangreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst wurden.^[5] Eine der faszinierendsten Reaktivitäten von Phosphaketenen $[XPCO]$ ist deren Neigung zur sowohl photolytischen als auch thermi-

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13666–13670

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202103521

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202103521

schen Decarboxylierung, wodurch diese Syntheseäquivalente beziehungsweise in manchen Fällen detektierbare oder sogar isolierbare Vertreter von Phosphinidenen, $[X-P]$, repräsentieren (Abbildung 1, oben).^[6] Diese Fähigkeit macht Phosphaketene zu exzellenten Reagenzien, um Einfach- und Doppelbindungen zwischen Phosphor und anderen Elementen zu bilden.^[6,7]

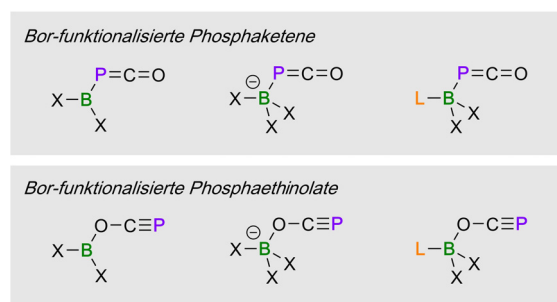
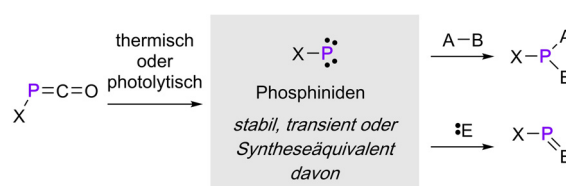


Abbildung 1. Oben: Phosphaketene und deren Folgechemie mittels Decarboxylierung. Unten: Bor-funktionalisierte Phosphaketene und ihre konstitutionsisomeren Phosphaethinolate.

Die Synthese der ersten Bor-funktionalisierten Phosphaethinolate wurde im Jahr 2017 berichtet, deren Isolierung und strukturelle Bestätigung allerdings erst 2018 von Goicoechea und Mitarbeitern erbracht.^[8] Bislang wurde nur eine Handvoll Bor-funktionalisierter Phosphaethinolate und Phosphaketene (z. B. $[X_2B-PCO]$, $[LX_2B-PCO]$ ($L = \text{neutrale Lewis-Base}$), $[X_3B-PCO]^-$ oder ihre alternativen OCP-Isomere, Abbildung 1, unten) hergestellt, dennoch haben diese bereits eine Reihe von interessanten Reaktivitäten gezeigt. Eine Vielzahl an Reaktionen, in denen Bor-funktionalisierte Phosphaethinolate als Syntheseäquivalente für Phosphinidene reagieren, wurde vor Kurzem von den Gruppen um Goicoechea und Gilliard berichtet, die a) den Austausch von CO an der X_2BPCO -Einheit durch $CNtBu$,^[8d] b) die Abspaltung von CO und die formale Phosphinidendimerisierung^[8d] sowie c) die intramolekulare Phosphinidinsertion eines $[PCO]$ -substituierten Borfluorens beinhaltet.^[8e] Dennoch stellen dies die einzigen demonstrierten Phosphiniden-artigen Reaktionsverhalten von Boraphosphaketenen dar, wobei Cy-

[*] S. Hagspiel, Dr. F. Fantuzzi, Dr. R. D. Dewhurst, A. Gärtner, F. Lindl, A. Lamprecht, 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

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.202103521> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

clisierungen, Umlagerungen und Carboborierungen ansonsten die berichtete Chemie dieser Spezies dominieren.^[8]

Wir haben uns überlegt, dass das Verknüpfen des Phosphaethinolanions ($[\text{PCO}]^-$) mit einem CAAC^[9]-stabilisierten ($\text{CAAC} = \text{cyclisches Alkyl(amino)carben}$) Boreniumfragment, $[(\text{CAAC})\text{BH}_2]^+$, wobei vermutlich ein Addukt des Stammboraphosphaketens $[\text{H}_2\text{BPCO}]$ gebildet wird, eine interessante Situation schaffen würde, in der die Bor-gebundenen Wasserstoffatome potentiell an das Carbenkohlenstoffatom des CAAC,^[10] das Phosphoratom oder sogar zum sp-hybridisierten Kohlenstoffatom der $[\text{PCO}]$ -Einheit wandern könnten. Die Abspaltung von CO von jedem dieser Moleküle könnte eine Vielzahl an Produkten liefern, darunter ein CAAC-Addukt des Stammphosphinoborans (z. B. $[(\text{CAAC})(\text{H})\text{B}=\text{PH}]$) oder ein Phosphiniden der Form $[(\text{CAAC})\text{H}_2\text{B}-\text{P}]$.

In dieser Arbeit stellen wir die Synthese von zwei CAAC-Addukten des Stammboraphosphaketens $[\text{H}_2\text{BPCO}]$, deren Dimerisierung und intermolekulare Phosphinideninsertion zur Bildung P-funktionalisierter 1,2-Phosphaborinine (B,P-Isostere des Benzols) sowie die Koordination dieser Heterocyclen an Übergangsmetalle vor. Die Ergebnisse heben das ausgezeichnete Potenzial der $[\text{PCO}]$ -Einheit hervor, als Quelle für Phosphinidene für den Aufbau neuartiger Heterocyclen zu fungieren und darüber hinaus den Zugang zu den ersten Metallkomplexen von Phosphaborininen zu ermöglichen.

Zu Beginn haben sich die CAAC-stabilisierten Triflatoborane $[(\text{CAAC}^{\text{R}})\text{BH}_2(\text{OTf})]$ ($\text{CAAC}^{\text{R}} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$ (**1a**), CAAC^{Cy} (**1b**); siehe Abbildung 2) als hervorragende Substrate für die nucleophile Addition des Phosphaethinolanions erwiesen, wobei nach einer Stunde bei Raumtemperatur ein hoher Umsatz zu Spezies mit hochfeldverschobenen ³¹P-NMR-Signalen (**2a**: –337 ppm; **2b**: –339 ppm; Abbildung 2) beobachtet wurde.^[11] Die Ausgangsprodukte, bei denen es sich vermutlich um die Boraphosphaketene $[(\text{CAAC}^{\text{R}})\text{BH}_2(\text{PCO})]$ ($\text{CAAC}^{\text{R}} = \text{CAAC}^{\text{Me}}$ (**2a**), CAAC^{Cy} (**2b**)) handelte, erwiesen sich jedoch beide als instabil in Lösung und wandelten sich im Laufe der Zeit in Spezies mit ³¹P-NMR-spektroskopischen Resonanzen bei ca. $\delta_{\text{P}} = 125$ (**3a,b**) um. Während alle Versuche, **2b** als Feststoff zu isolieren, in der alleinigen Isolierung von **3b** resultierten, wurde **2a** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 81 % erhalten. Alle Versuche, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2a** zu erhalten, sogar bei –30 °C, lieferten leider lediglich dessen Umwandlungsprodukt **3a**, was die strukturelle Aufklärung von **2a** verhinderte.

Das ³¹P-NMR-Signal von **2a** ($\delta_{\text{P}} = -337$) ähnelt dem von Goicoechea und Mitarbeitern berichteten Boraphosphaethinolat (z. B. BOCF; $\delta_{\text{P}} = -286$)^[8c] und einer Verbindung von Wilson und Gilliard, die auf der Grundlage von kristallographischen Daten einem Boraphosphaketens (BPCO; $\delta_{\text{P}} = -290$) zugeordnet wurde.^[8d] Dennoch weist im IR-Spektrum von **2a** eine starke, Metall-Carbonyl-ähnliche Bande bei 1899 cm^{-1} auf das Boraphosphaketens-Isomer hin. Solch eine Bande fehlt im IR-Spektrum von Goicoecheas Boraphosphaethinolat,^[8c] während für die Verbindung von Wilson und Gilliard keine IR-spektroskopischen Daten angegeben wurden.^[8d] Das Dublett im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum für den P-

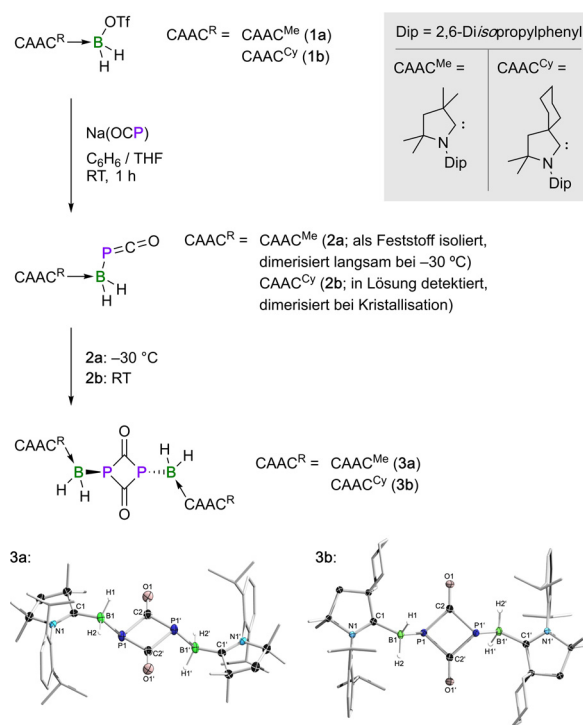


Abbildung 2. Oben: Synthese der CAAC-stabilisierten Boraphosphaketene **2a,b** und deren Dimere **3a,b**. Unten: Kristallgraphisch ermittelte Festkörperstruktur von **3a,b**.^[21] Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle bis auf Bor-gebundene Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt.

gebundenen Kohlenstoffkern liefert weitere Indizien für die $[\text{BPCO}]$ -Konnektivität von **2a**, wobei dessen chemische Verschiebung und $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante ($\delta_{\text{C}} = 192.8$; $^1J_{\text{PC}} = 44.4$ Hz) bei Weitem besser der des Boraphosphaketens ($\delta_{\text{C}} = 192.0$; $J_{\text{PC}} = 80.4$ Hz) von Gilliard und Wilson als der von Goicoecheas Boraphosphaethinolat ($\delta_{\text{C}} = 140.2$; $J_{\text{PC}} = 17.6$ Hz) ähnelt. Die $[\text{BPCO}]$ -Konnektivität wurde darüber hinaus durch DFT-Rechnungen mit berechneten chemischen Verschiebungen bei $\delta_{\text{C}} = 202$, $\delta_{\text{B}} = -32$ beziehungsweise $\delta_{\text{P}} = -338$ (exp: 192.8, –27.3, –337) sowie einer Metall-Carbonyl-ähnlichen Schwingungsfrequenz bei 1950 cm^{-1} (exp. 1899 cm^{-1}) gestützt. Im Gegensatz dazu liegen die berechneten chemischen Verschiebungen für das entsprechende $[\text{BOCP}]$ -Isomer bei $\delta_{\text{C}} = 166$, $\delta_{\text{B}} = -6$, und $\delta_{\text{P}} = -320$, während die Metall-CO-Schwingungsbande bei 1697 cm^{-1} vorhergesagt wurde.

Das Umwandlungsprodukt **3a** wurde in 73 % Ausbeute durch Lagerung einer Lösung von **2a** bei –30 °C für zwei Wochen erhalten, während **3b** mittels Trocknen, Waschen und Kristallisieren einer Mischung aus **1b** und $\text{Na}[\text{OCF}_3]$ in einer Ausbeute von 84 % isoliert wurde. Verbindungen **3a,b** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (SCXRD; Abbildung 2, unten) als die *cyclo*- C_2P_2 -Dimere der monomeren Boraphosphaketene **2a,b** bestätigt. Die C_2P_2 -Kerne von **3a,b** sind im Wesentlichen isostrukturell mit denen ihrer am meisten vergleichbaren Struktur, einem von Benkő und Grützmacher berichteten Dimer eines Organylphosphake-

tens, $[\text{OCPC}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3]_2$.^[3b] Es wurden nur geringfügige Unterschiede in der Pyramidalisierung der P-Atome festgestellt (Σ_{P} **3a**: 299.2°; **3b**: 306.0°; $[\text{OCPC}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3]_2$: 308.3°), wobei die größte Pyramidalisierung in dem am geringsten sterisch gehinderten Vertreter **3a** beobachtet wird. Die Dimerisierung von **2a,b** über ihre P=C-Bindungen zu Ringen mit B-P-C=O-Konnektivität ist ein weiterer Beweis für die Boraphosphaketenstruktur der Monomere. Erhitzen von **3a,b** (60 °C für 8 h) führte zum vollständigen Umsatz des Startmaterials, ergab allerdings nur komplexe Produktmischungen, von denen nur das entsprechende CAAC-BH₃-Addukt identifiziert werden konnte.

Mit dem neuen Boraphosphaketen **2a** als stabilem, isoliertem Feststoff in der Hand wollten wir dessen Fähigkeit untersuchen, ein Phosphiniden zu generieren. Obwohl die Photolyse von **2a** lediglich zu einer komplexen Mischung aus nicht weiter identifizierbaren Produkten führte, lieferten die äquimolaren Reaktionen von **2a** mit Borolen weitaus vielversprechendere Resultate.

Im Jahr 2015 haben Martin und Mitarbeiter die Synthese der ersten 1,2-Phosphaborinine, B,P-Isostere des Benzols, über die formale Insertion eines aus *cyclo*-[P₃Ph₅] erhaltenen Phosphinidens in Borole berichtet.^[12] In unserem Fall führte die Umsetzung des Phosphaketens **2a** mit Borolen [RBC₄Ph₄] (R = Ph, 2-Thienyl, Mes) bei Raumtemperatur zur Decarbonylierung und Insertion des Phosphinidens [(CAAC^{Me})-(H)₂B-P] in den Borolring, woraufhin **4a-c** in Form gelber Feststoffe in guten Ausbeuten (86–93 %; Abbildung 3) isoliert werden konnten. Die 1,2-Phosphaborinine **4a-c** zeigen eine moderate Abweichung in den ¹¹B- und ³¹P-NMR-Resonanzen ihrer endocyclischen Heterokerne (**4a**: $\delta_{\text{B}} = 42.8$, $\delta_{\text{P}} = 81.0$; **4b**: $\delta_{\text{B}} = 39.7$, $\delta_{\text{P}} = 80.4$; **4c**: $\delta_{\text{B}} = 45.7$, $\delta_{\text{P}} = 72.1$), wobei die Daten mit denen der einzigen anderen bekannten Phosphaborinine ($\delta_{\text{B}} = 38.4$, 38.9; $\delta_{\text{P}} = 77.6$, 76.9) übereinstimmen. Verständlicherweise wird für die entsprechenden Signale der exocyclischen Borkerne (**4a**: $\delta_{\text{B}} = -28.0$; **4b**: $\delta_{\text{B}} = -27.9$; **4c**: $\delta_{\text{B}} = -28.1$), die weiter entfernt von der variierenden Gruppe R sind, nur eine geringfügige Abweichung beobachtet. Eine Fehlordnung in dem zentralen C₄BP-Ring in der Festkörperstruktur von **4a** verhindert eine detaillierte Analyse der endocyclischen Bindungsparameter, aber bestätigt zweifellos die Identität des 1,2-Phosphaborinins **4a** (siehe Abbildung 3). **4a** besitzt eine planare C₄BP-Einheit mit fünf propellerartig angeordneten Phenylgruppen, wie es oft für ihre BN-Homologen, 1,2-Azaborinine, beobachtet wurde.^[13]

Wie eingangs bereits erwähnt, berichteten Wilson und Gilliard et al. über die formale intramolekulare Insertion eines PCO-abgeleiteten Phosphinidens in ein Borafluoren, ein Aryl-fusioniertes Borol.^[8d] Dennoch sind die Synthesen der 1,2-Phosphaborinine **4a** in ihrer intermolekularen Natur nennenswert, wie auch die Tatsache, dass alle Arbeiten über die intermolekularen Reaktionen von Borolen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten (Analoge von Phosphaketenen) in der Insertion der N=C- beziehungsweise C=O-Bindung in den Borolring anstelle einer Decarbonylierung resultierten.^[14] Es sollte außerdem erwähnt werden, dass die Reaktion des P₂C₂-Dimers **3a** mit Pentaphenylborol bei Raumtemperatur nicht zu 1,2-Phosphaborinin **4a** führte. Dieses Resultat hebt die einzigartige Reaktivität des Boraphosphaketens **2a**

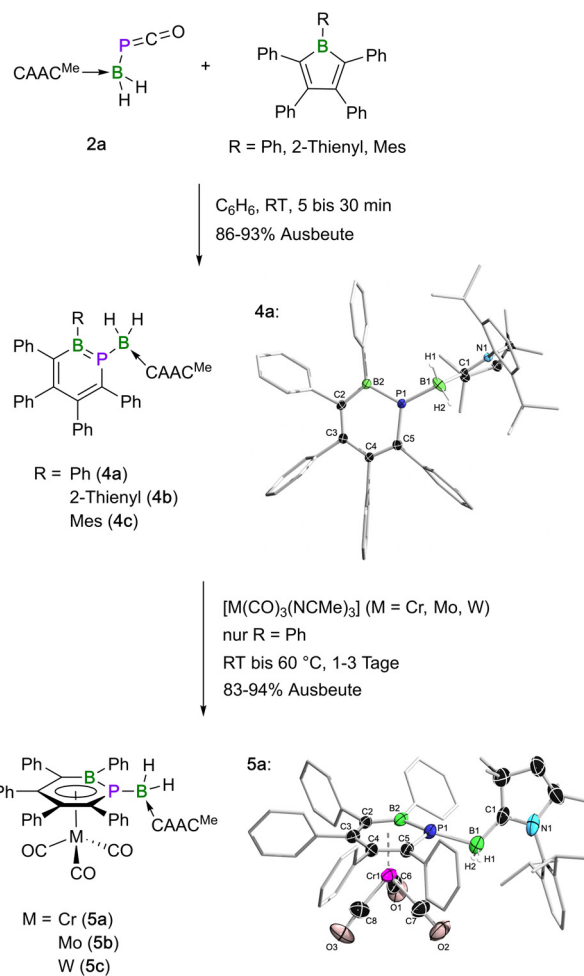


Abbildung 3. Synthese der borylierten Phosphaborinine **4a-c** und π -Komplexe von **4a** mit Gruppe-6-Übergangsmetallen (**5a-c**). Rechts eingefügt: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **4a** und **5a**.^[21] Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle bis auf Bor-gebundene Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt.

hervor und deutet auf eine Irreversibilität der Dimerisierung von **2a,b** zu **3a,b** hin.

Die elektronische Struktur und die aromatische Natur des 1,2-Phosphaborinins **4a** wurden mithilfe von DFT-Rechnungen theoretisch untersucht. Die Molekülorbitale sind in Abbildung 4a dargestellt. Das HOMO ist über den zentralen C₄BP-Ring π -delocalisiert und besitzt π -Bindungscharakter in der Bor-Phosphorregion. Demgegenüber setzt sich das LUMO hauptsächlich aus dem C-N- π^* -Orbital am CAAC-Liganden zusammen. Der große HOMO-LUMO-Abstand von ca. 4 eV stimmt mit der hohen kinetischen Stabilität überein, die für dieses System beobachtet wird. Die Anisotropie der induzierten Stromdichte (ACID),^[15] abgebildet in Abbildung 4b, beschreibt eine diatrophe, im Uhrzeigersinn verlaufende Elektronenzirkulation entlang des zentralen Rings und indiziert folglich einen aromatischen Charakter. Diese Annahme wird zudem durch die Berechnung der Kernunabhängigen chemischen Verschiebung (NICS) unterstützt.^[16] Der Kurvenverlauf der NICS_{zz}-Komponente von Punkten entlang einer Achse orthogonal zur Ringebene

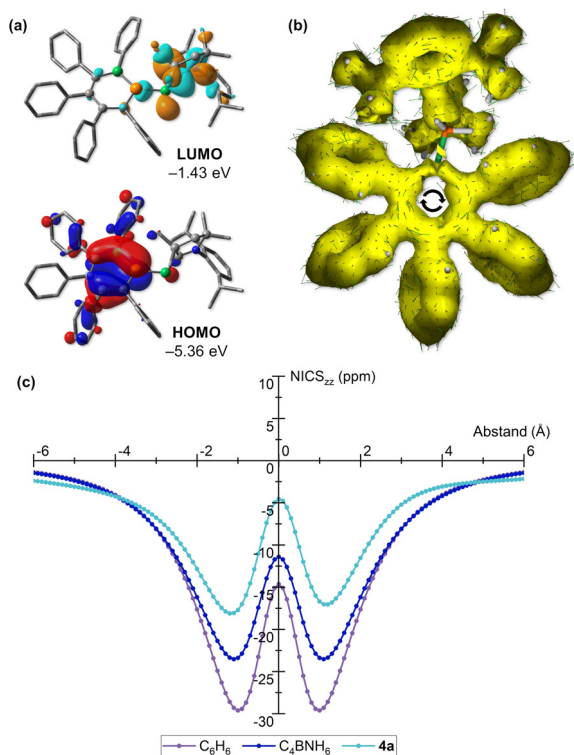


Abbildung 4. a) Kanonische Kohn-Sham-Molekülorbitale (MOs) von **4a** auf dem PBE0-D3(BJ)/6-31 + G**-Niveau; b) Darstellung der berechneten ACID (Isofläche: 0.025) von **4a**; c) NICS_{zz}-Kurvenverläufe von C₆H₆, C₄BNH₆ und **4a** auf dem PBE0-D3(BJ)/6-311 + G**-Niveau.

oberhalb und unterhalb des Rings ist in Abbildung 4c dargestellt. Ähnlich zu Benzol und dem Stamm-1,2-Azaborinin C₄BNH₆ zeigt der Verlauf der NICS_{zz}-Werte ebenfalls einen geringen Wert in der negativen NICS_{zz}-Region. Die berechneten Werte für NICS(0) und NICS_{zz}(1) von **4a** sind -5.48 ppm beziehungsweise -16.70 ppm. Diese Werte sind weniger negativ als die für Benzol (NICS(0) = -8.24 ppm; NICS_{zz}(1) = -29.62 ppm) und C₄BNH₆ (NICS_{zz}(1) = -6.81 ppm; NICS_{zz}(1) = -22.45 ppm) erhaltenen und vergleichbar mit denen von Martins Phosphaborinin.^[12] Zusammen mit der Planarität des zentralen Rings schreiben diese Ergebnisse **4a** einen moderaten Grad an Aromatizität zu.

Um zu testen, inwiefern das 1,2-Phosphaborinin **4a** an Übergangsmetalle koordinieren kann, wurde **4a** mit Komplexen der Gruppe 6 [M(CO)₃(NCMe)₃] (M = Cr, Mo, W) umgesetzt. Die Reaktionsmischungen wurden in situ mittels ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt und zeigten nach einem bis drei Tagen bei Raumtemperatur beziehungsweise 60 °C einen vollständigen Umsatz von **4a**. Die ¹¹B-NMR-Signale der endocyclischen Borkerne (**5a**: $\delta_B = 27.5$; **5b**: $\delta_B = 27.1$; **5c**: $\delta_B = 25.2$) waren im Vergleich zu nicht-koordinierendem **4a** um ca. 16 ppm hochfeldverschoben, was mit der berichteten Änderung der chemischen Verschiebung eines 1,2-Thiaborinins bei der Koordination an [Cr(CO)₃] übereinstimmt.^[17] Die signifikante Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals (**5a**: $\delta_P = -12.6$; **5b**: $\delta_P = -4.59$; **5c**: $\delta_P = -21.3$) lässt vermuten, dass das entsprechende Phosphoratom an der Koordination des zentralen C₄BP-Kerns beteiligt ist.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **5a** bestätigte die η^6 -Koordination des C₄BP-Kerns mit einem Centroid...Cr1-Abstand von 1.709 Å zwischen dem planaren 1,2-Phosphaborininring und dem Chromzentrum. Das Phosphoratom ist leicht pyramidalisiert ($\Sigma P1 = 354.8(2)^\circ$), wodurch die exocyclische BH₂-Einheit zum Cr-Zentrum hin abgewinkelt ist. Von den Komplexen **5a-c** aufgenommene IR-Spektren im Festkörper offenbaren Sätze von C-O-Schwingungsbanden (**5a**: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1936, 1872, 1850 \text{ cm}^{-1}$; **5b**: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1943, 1855 \text{ cm}^{-1}$; **5c**: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1936, 1870, 1845 \text{ cm}^{-1}$), die eine signifikant geringere Frequenz als die von Martins Thiaborinin-Cr(CO)₃-Komplex ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1964, 1908, 1873 \text{ cm}^{-1}$) sowie die eines von Ashe berichteten 1,2-Azaborininchrom-Komplexes ($\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1979, 1916, 1900 \text{ cm}^{-1}$) besitzen,^[17,18] was eine deutlich stärkere Rückbindung vom 1,2-Phosphaborinin-Metallfragment in die π^* -Orbitale der CO-Liganden impliziert. Die bemerkenswerte Donorfähigkeit von **4a** wurde durch Erhitzen von Lösungen von **5a-c** in C₆H₆ auf 80 °C über einen Zeitraum von einer Woche experimentell bestätigt, wobei im Gegensatz zu Martins Thiaborinin-Cr(CO)₃-Komplex keine Anzeichen für eine Zersetzung beobachtet werden konnten.^[17]

Die Komplexierungsenergien von **4a** und den Metallfragmenten [M(CO)₃] (M = Cr, Mo, W) (die folglich Komplexe **5a-c** bilden) wurden theoretisch analysiert, indem die Gesamtenergie ΔE in Verzerrungs- und Wechselwirkungsanteile ($\Delta E = \Delta E_{\text{strain}} + \Delta E_{\text{int}}$, siehe SI für Details) aufgeteilt wurde.^[19] Zum Vergleich haben wir außerdem den Komplex [η^6 -C₆H₆Cr(CO)₃] berechnet. Die für Letzteren erhaltene Komplexierungsenergie betrug $-69.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, wobei ein geringer Beitrag von $+3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ durch ΔE_{strain} erfolgt, welcher hauptsächlich aus einer strukturellen Verzerrung des Benzolliganden resultiert und folglich den hohen Wert für ΔE_{int} von $-73.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringfügig reduziert. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten theoretischen Untersuchungen.^[20]

Im Gegensatz dazu sind die Komplexierungsenergien der Systeme [**4a**-M(CO)₃] mit $-85.6, -82.2$ und $-98.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für M = Cr, Mo und W signifikant höher als die von [η^6 -C₆H₆Cr(CO)₃]. Obwohl in diesen Fällen ΔE_{strain} Werte von bis zu $+15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ erreichen kann, dominieren die starken Beiträge von ΔE_{int} die stabilisierende Wirkung des Rings in **4a** im Vergleich zu Benzol.

In dieser Arbeit haben wir die ersten Beispiele für Addukte des Stammboraphosphaketens H₂B-PCO hergestellt und deren Tendenz, zu Verbindungen mit viergliedrigen C₂P₂-Cyclen zu dimerisieren, demonstriert. Darüber hinaus haben wir die Fähigkeit der Boraphosphaketene aufgezeigt, sich unter milden Bedingungen einer Decarbonylierung und Phosphinideninsertion in die B-C-Bindung einer Reihe von Borolen zu unterziehen, wodurch B,P-Heterocyclen gebildet werden. Die starken Donoreigenschaften dieser 1,2-Phosphaborinine wurden mithilfe der Synthese ihrer π -Komplexe mit Metallen der Gruppe 6 bestätigt. Insgesamt hoffen wir, dass diese Arbeit zur Demonstration der synthetischen Stärke Bor-gebundener Phosphaketene als Reagenzien zur Bildung neuer Verbindungsklassen durch die Knüpfung von Einfach- und Doppelbindungen zwischen Phosphor und anderen Elementen dient.

Danksagung

Die Autoren danken der Julius-Maximilians-Universität Würzburg für finanzielle Unterstützung. S.H. ist dankbar für ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento de 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 · Decarbonylierung · Heterocyclen · Ketene · Phosphor

- [1] Frühere Übersichtsartikel, die Phosphaketene teilweise abdecken: a) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3639–3696; b) R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259–361.
- [2] a) G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72–82; b) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 189–193; c) G. Becker, G. Ditten, K. Hübler, U. Hübler, K. Merz, M. Niemeyer, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Zheng, Organosilicon Chem. II* **1996**, 161; d) G. Becker, G. Heckmann, K. Hübler, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 34–46; e) L. Weber, B. Torwiehe, G. Bassmann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 128–132; f) I. Krummenacher, C. C. Cummins, *Polyhedron* **2012**, *32*, 10–13.
- [3] a) F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8420–8423; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8570–8574; b) D. Heift, Z. Benkő, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 831–840.
- [4] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.
- [5] a) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2175–2227; b) J. M. Goicoechea, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16968–16994; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 17214–17240.
- [6] a) L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153; b) M. M. Hansmann, R. Jazzar, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8356–8359; c) M. M. Hansmann, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15885–15888.
- [7] Siehe beispielsweise: a) S. Bestgen, M. Mehta, T. C. Johnstone, P. W. Roesky, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9024–9031; b) D. W. N. Wilson, J. Feld, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20914–20918; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 21100–21104.
- [8] a) R. Suter, Y. Mei, M. Baker, Z. Benkő, Z. Li, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1356–1360; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1376–1380; b) K. M. Szkop, A. R. Jupp, R. Suter, H. Grützmacher, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14174–14177; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14362–14365;
- c) D. W. N. Wilson, A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2188–2193; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2210–2215; d) D. W. N. Wilson, M. P. Franco, W. K. Myers, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 862–869; e) W. Yang, K. E. Krantz, D. A. Dickie, A. Molino, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3971–3975; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3999–4003; f) D. W. N. Wilson, M. Mehta, M. P. Franco, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13462–13467.
- [9] a) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266; b) M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180–10203.
- [10] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066–7071.
- [11] a) S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 551–555; b) S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, A. Hermann, T. Brückner, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6446–6450; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6519–6524.
- [12] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12083–12086; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12251–12254.
- [13] G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4353–4368.
- [14] a) K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1869–1875; b) K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 330–337; c) K. R. Bluer, L. E. Laperriere, A. Pujol, S. Yruegas, V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2917–2927.
- [15] a) R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220; b) D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [16] a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888; c) A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883–893; d) A. C. Tsipis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8244.
- [17] X. Su, J. J. Baker, C. D. Martin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 126–131.
- [18] A. J. Ashe III, X. D. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413–5418.
- [19] M. J. van Eis, F. M. Bickelhaupt, S. van Loon, M. Lutz, A. L. Spek, W. H. de Wolf, W.-J. van Zeist, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11641–11646.
- [20] a) F. Feixas, J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. Poater, M. Solà, *Polish J. Chem.* **2007**, *81*, 783–797; b) E. Ardestani, R. Ghiasi, J. M. Tabatabai, *J. Struct. Chem.* **2018**, *59*, 1784–1790.
- [21] Die Hinterlegungsnummern 2044881 (**3a**), 2044883 (**3b**), 2044882 (**4a**) und 2044884 (**5a**) 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: 11. März 2021

Veränderte Fassung erhalten: 8. April 2021

Akzeptierte Fassung online: 12. April 2021

Endgültige Fassung online: 7. Mai 2021