



Metathese Reaktionen eines NHC-stabilisierten Phosphaborens

Abhishek Koner, Bernd Morgenstern, und Diego M. Andrada*

Abstract: Die ungesättigte BP-Einheit stellt durch ihre neuartige Reaktivität und ihre einzigartigen physikalischen Eigenschaften eine attraktive funktionelle Gruppe dar. Nichtsdestotrotz ist ihre Anwendung begrenzt durch die sperrige Natur der B/P-Schutzgruppen, welche erforderlich sind, um Oligomerisation zu vermeiden. Wir berichten hiermit von der Synthese und Isolation eines *N*-heterozyklischen Carben- (NHC) stabilisierten Phosphaborens, welches eine Trimethylsilyl- (TMS) Funktionalität am endständigen P trägt, ein bei Raumtemperatur stabiler kristalliner Feststoff, zugänglich durch einfache NHC-induzierte Trimethylsilylchlorid- (TMSCl) Eliminierung des Phosphinoboran-Präkursors. Diese Phosphaborenverbindung, die eine genuine B=P-Bindung enthält, zeigt die außergewöhnliche Fähigkeit, P-zentrierte Metathese Reaktionen einzugehen, was die Isolierung einer Reihe neuartiger Phosphaborene erlaubt. Röntgenkristallographische Analyse, UV/Vis-Spektroskopie und DFT-Rechnungen liefern Einblicke in die B=P Bindungssituation.

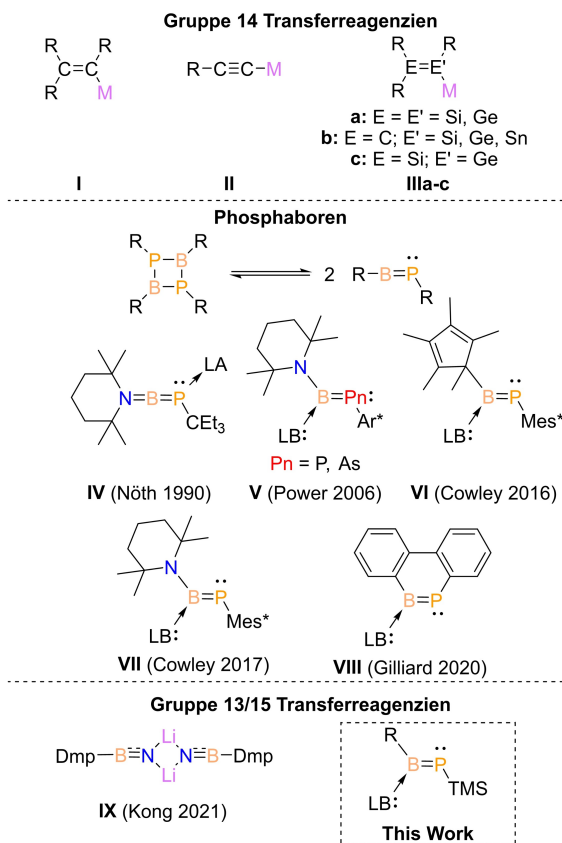
Die Synthese von Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen stellt eine langjährige präparative Herausforderung dar.^[1] Die Einführung ungesättigter Einheiten in molekulare Strukturen zur Bildung hochgradig konjugierter π -Systeme, hat interessante optische und elektronische Eigenschaften für halbleitende Materialien zur Folge.^[2] Nichtsdestotrotz stellt deren hohe Reaktivität durch die relativ schwachen π -Bindungen^[3] eine wesentliche Schwierigkeit dar, welche schlussendlich durch Unterbringen sterisch überladener Substituenten zur Vermittlung kinetischer und thermodynamischer Stabilität umgangen wurde.^[4] Die Fähigkeit, diese Einheiten zu transferieren, erhöht den synthetischen Wert, aber, durch die zusätzliche reaktive Stelle, auch den Schwierigkeitsgrad.

In der Gruppe 14 Chemie sind Transferreagenzien zur Einführung von Mehrfachbindungsmotiven wohl etabliert, besonders im Falle von Kohlenstoff (Schema 1). Beispielsweise sind Vinyl- (I) und Acetylidanionen (II) einzigartige

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203345

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202203345

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202203345



Schema 1. Gruppe 14 Transferreagenzien: Vinylanion (I), Acetylidanionen (II), homo- (IIIa) und heterodinukleare Analoga (IIIb und IIIc). Zuvor berichtete Beispiele von Phosphaboren-Spezies (IV–VIII). Gruppe 13/15 Transferreagenz (IX). [R = organischer Substituent, M = Alkalimetall, LA = Lewis Säure, LB = Lewis Base, Mes* = 2,4,6-*tert*-butylphenyl, Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl, Dmp = 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl, TMS = Trimethylsilyl].

Reagenzien, um π -konjugierte organische Gerüste zu bilden.^[5] Obwohl die schwereren Analoga exotisch bleiben, wurden Verbindungen mit transferierbaren homo-(IIIa) und heteronuklearen (IIIb und IIIc) Doppelbindungen bereits experimentell realisiert und Anwendungen präsentiert.^[6] Erst kürzlich wurde von einem Gruppe 14/15 CP-Cyaphid-Transferreagenz berichtet durch Goicoechea.^[7] Isoelektronische Gruppe 13/Gruppe 15-Mehrfachbindungen enthalten einen signifikant höheren ionischen Anteil, was zu einem inhärenten Trend zur Oligomerisierung führt.^[8] Das isosterische Ersetzen von CC- durch BN-Einheiten wird intensiv eingesetzt, um ungesättigte organisch/inorganische Hybridstrukturen zu erzeugen.^[9] Die BN-Einheit stellt eine polarisierte Bindung dar, ist aber, aufgrund der starken π -Bindung, besonders stabil.^[10] Iminoborene sind zwar als Alkin-

[*] Dr. A. Koner, Dr. B. Morgenstern, Dr. D. M. Andrada
Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemistry, Saarland University
Campus C4.1, 66123 Saarbrücken (Deutschland)
E-mail: diego.andrada@uni-saarland.de

© 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.

Analoga bekannt,^[11] doch erst kürzlich wurde von dem ersten Beispiel eines Transferreagenzes für Gruppe 13/15-Einheiten überhaupt (**IX**) durch Liu and Kong berichtet.^[12] Im Gegensatz dazu haben die schwereren BP-Analoga (Phosphaborene) eine erheblich schwächere π -Bindung,^[10] und aufgrund dessen eine starke Tendenz, zu dimerisieren.^[13] Für sterisch anspruchsvollere Systeme können transiente monomere

Phosphaboren-Spezies thermisch in Lösung generiert werden und dann mit ungesättigten organischen Verbindungen, Phenylacetylene, Aldehyde, Ketone, Ester oder Amide eingeschlossen, umgesetzt werden, um [2+2]-Cycloadditionen einzugehen oder entsprechende Phosphaalken-Produkte zu produzieren.^[13d,14] Außerdem kann die monomere Spezies, durch Unterdrückung der Dimerisierung mithilfe von endständiger Koordination von Lewis-Säuren am P oder Lewis-Basen am B, abgefangen werden.^[15]

Obwohl in den Pionierarbeiten von Nöth (**IV**),^[15a] Power (**V**),^[15b,c] und, aktueller, Cowley (**VI** und **VII**),^[13d,14,16] sowie Gilliard (**VIII**)^[17] eine Handvoll Phosphaboren-Beispiele berichtet wurde, verbleibt ihre Chemie recht unerforscht. Insbesondere ist es bisher nicht möglich gewesen, einen Prozess zu beobachten, bei dem die BP-Einheit tranferiert wird. In dieser Arbeit zeigen wir, dass die Anwendung der Lewis-Basen-Koordinations-Strategie die Phosphaborene mit signifikant geringerer sterischer Schützung und tranferierbarer B=P-Funktionalität ausstattet. Dieses neue Reagenz unterzieht sich präzedenzloser Transferreaktionen gegenüber einem Triel- (**Ga**), Tetrel- (**Si**) und Pnictogen- (**P**) Zentrum.

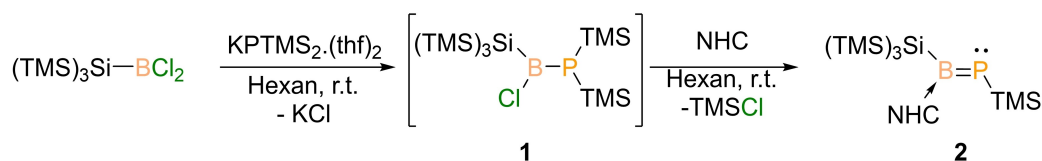
In Analogie zur Phosphaalkenchemie^[18] haben wir eine anhängende Trimethylsilylgruppe am P-Atom als strukturelle Schlüsselkomponente für ein Transferreagenz ins Auge gefasst. Phosphinoboran-Präkursoren des Typs R(X)B–P(TMS)R' (X=Cl, Br) durchlaufen 1,2-Eliminierung des Trimethylsilylhalogenids, sowohl thermisch,^[13a] als auch durch Koordination einer starken σ -Donor Lewis Base, wie DMAP oder NHC.^[16] Aus diesem Grund haben wir ein Phosphinoboran **1** (Schema 2) gewählt, das zur stereoelektronischen Stabilisation eine Hypersilylgruppe (TMS₃Si) am B-Zentrum enthält, kombiniert mit zwei TMS-Gruppen am P-Zentrum. Dementsprechend würde die Reaktion mit einer Lewis Base zu unserem angestrebten NHC-Phosphaboren-Komplex mit einer verbleibenden P-TMS-Funktionalität führen.

Um **1** herzustellen, wurde Dichlorhypersilylboran (TMS₃Si–BCl₂) mit einer äquimolaren Menge KP–(SiMe₃)₂·2 THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 2). Die Verbindung **1** ($\delta(^{31}\text{P}) = -131.7$ ppm, $\delta(^{11}\text{B}) = 108.1$ ppm) bildete sich sauber im Reaktionsmedium, konnte aber,

aufgrund von Zersetzung, nicht in reiner Form isoliert werden. Deshalb wurde **1** in situ hergestellt und für weitere Chemie genutzt. Wenn folglich eine frisch synthetisierte Hexan-Lösung von Verbindung **1** mit einer äquimolaren Menge 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (NHC) bei Raumtemperatur umgesetzt wurde, wurde 1,2-Eliminierung von TMSCl über die B-P-Bindung beobachtet, was in der Bildung des entsprechenden NHC-Phosphaboren-Addukts **2** resultierte. Verbindung **2** wurde als hellgelber Feststoff isoliert (80 % Ausbeute bezogen auf TMS₃SiBCl₂). Das ³¹P NMR-Spektrum von Verbindung **2** zeigt eine Tieffeld-Verschiebung ($\delta(^{31}\text{P}) = 163.9$ ppm, in Hexan), verglichen mit dem vorhergehenden Phosphinoboran **1**, was die Änderung der Hybridisierung und Geometrie am P-Zentrum unterstützt. Das ¹¹B NMR-Spektrum von Verbindung **2** zeigt ein stark hochfeldverschobenes Resonanzsignal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 57.6$ ppm im Vergleich zu **1**. Verglichen mit dem analogen Addukt **VI** ($\delta(^{31}\text{P}) = 192.9$ ppm),^[16] zeigt die Verbindung **2** eine signifikante Hochfeld-Verschiebung im ³¹P NMR-Spektrum ($\delta(^{31}\text{P}) = 163.9$ ppm), was auf ein hochgradig elektronenreiches P-Zentrum hindeutet. Das ¹H NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches Dublett für die P–SiMe₃-Protonen bei 0.19 ppm (⁴J_{P,H} = 2.7 Hz). Das UV/Vis-Spektrum weist die Hauptabsorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 336$ nm ($\epsilon = 837$ cm⁻¹M⁻¹, Figures S31 und S32) auf, was, basierend auf einer TD-DFT-Analyse, B=P $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen zugeordnet wird (Table S3).

Die Festkörperstruktur von **2** wurde durch Einkristall-Röntgendiffraktion ermittelt (SC-XRD, Abbildung 1).^[19] Die molekulare Struktur zeigt eine trigonal-planare Geometrie am B-Zentrum mit einer Summe der Bindungswinkel von 360°. Die NHC-Ringebene ist senkrecht zu der P1–B1–Si1 Ebene (dihedraler P1–B1–C1–N1 Winkel = 87.3(1)°), was eine reduzierte Beteiligung der π -Azidität des Carbens wiedergibt. Die B1–C1-Bindung ist kürzer (1.577(4) Å) als eine konventionelle B–C-Einfachbindung (1.60 Å),^[20] aber immernoch in einem vergleichbaren Bereich wie die von **VI** (1.582(2) Å),^[16] was eine starke Wechselwirkung suggeriert. Die B–P-Bindungslänge von Verbindung **2** (1.817(3) Å) ist ein wenig länger als in **VI** (1.807(2) Å), und fällt nahezu in den Bereich von typischen B=P Doppelbindungen (1.80 Å).^[20] Die B1–Si1-(2.040(3) Å) und P1–Si5-Distanzen (2.242(1) Å) liegen im Bereich von konventionellen Einfachbindungen und sind durch eine recht planare zentrale BP-Einheit verbunden (twist angle = 2.5(1)°).

Um ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur von **2** zu erlangen, haben wir DFT-Rechnungen durchgeführt (BP86-D3(BJ)/def2-SVP, siehe Hintergrundinformationen für Details). Die optimierte Geometrie von **2** stimmt



Scheme 2. Synthesis of compound **2**. (NHC = 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene).

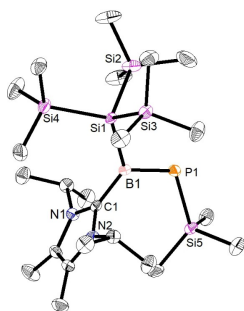


Abbildung 1. Festkörperstruktur von Phosphaboren **2**. Thermische Ellipsoide bei 50%. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte experimentelle und berechnete [BP86-D3(BJ)/def2-SVP] Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–P1 1.817(3) [1.825], P1–Si5 2.242(1) [2.271], B1–C1 1.577(4) [1.563]; C1–B1–P1 122.2(2) [123.9], Si1–B1–P1 114.0(1) [115.8], B1–P1–Si5 114.2(1) [111.7], C1–B1–P1–Si5 2.7(2) [0.3].

mit der Struktur überein, die mit SC-XRD bestimmt wurde. Die molekularen Kohn–Sham- (KS) Grenzorbitale offenbaren ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom im HOMO-1, während HOMO und LUMO B=P π und π^* Orbitale sind (Abbildung 2a). Die Natural Bond Orbital (NBO) Analyse bestätigt die Präsenz eines freien Elektronenpaares mit sp-Charakter am P-Atom, während zwei weitere NBOs den B–P σ -Bindungsorbitalen (46.2% (B) und 53.8% (P)), und einem polaren B=P π -Orbital (38.5% (B) und 61.5% (P)) entsprechen. Folgerichtig suggerieren die Wiberg Bindungsindizes (WBIs) einen signifikanten B=P-Doppelbindungscharakter (1.78) und B–C_{carb} mit Einfachbindungscharakter (0.88). Die Natural Population Analyse (NPA) indiziert eine elektronenreiche BP-Einheit mit $-0.36e$ und $-0.28e$ auf den B- respektive P-Atomen, hauptsächlich durch das koordinierte NHC-Fragment doniert ($+0.44e$, Table S1). Natural Resonance Theory (NRT) unterstützt ebenfalls die oben diskutierte Beschreibung (Abbildung 2b), wobei die Hauptresonanzstrukturen **2A** und **2B** mit 86.9% respektive 13.1% gewichtet sind. Das ist übereinstimmend mit der beeindruckenden experimentellen Beobachtung zur Abhängigkeit der chemischen ^{31}P NMR Verschiebung von Verbindung **2** von der Lösungsmittelpolarität. Wir haben eine fortschreitende Hochfeldverschiebung des $\delta(^{31}\text{P})$ -Werts mit einer erhöhten Lösungsmittelpolarität beobachtet. In nicht-polaren Lösemitteln, wie Hexan, ist $\delta(^{31}\text{P})$ 163.9 ppm, während in C₆H₆, THF und DCM $\delta(^{31}\text{P})$ bei 158.4, 155.7 respektive 148.7 ppm auftaucht (siehe Hintergrundinformationen, Figure S7). Je polarer das Lösemittel, desto höher ist der erwartete Beitrag von **2B**, wodurch das Phosphoratom abgeschirmt wird, was zu einer hochfeldverschobenen Resonanz führt.

Wir haben außerdem die Elektronendichte mit Atoms in Molecules (QTAIM) analysiert.^[21] Die Laplace Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ in der C1–B1–P1 Ebene ist in Abbildung 2d dargestellt. Der Laplace-Plot zeigt eine Elektronenakkumulation auf dem Phosphoratom, welches auf dem σ -System lokalisiert ist, und die Elektronendichte des Bindungskritischen Punkts der B–P-Bindung ($\rho^{\text{BCP}} = 1.01 \text{ e}\text{Å}^{-3}$), welche in Richtung B verschoben ist. Der Delocalisationsindex ($\text{DI} = 1.43$)

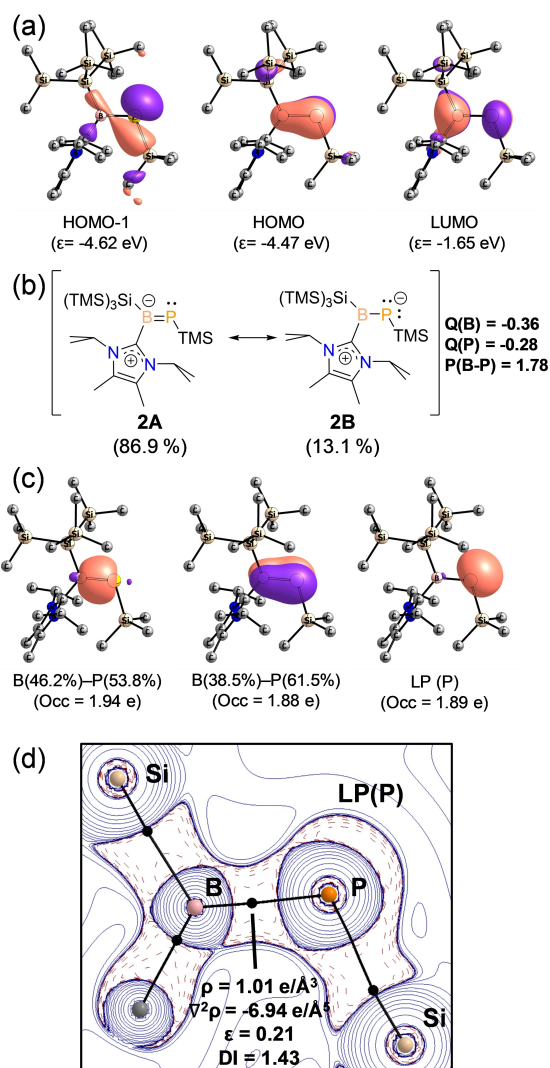


Abbildung 2. Bindungsanalyse von **2** (BP86-D3(BJ)/def2-TZVPP). a) KS-Molekülorbitale. b) Resonanzstrukturen (gewichtet mit NRT), Partielle atomare Ladungen (NPA) und B=P Wiberg Bindungsordnung. c) NBOs. d) 2D Laplace Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ in der N1–B1–N2 Ebene. Die gestrichelten roten Linien indizieren Bereiche von Ladungskonzentration ($\nabla^2\rho(r) < 0$), während die durchgezogenen blauen Linien Bereiche von Ladungsmangel anzeigen ($\nabla^2\rho(r) > 0$), Bindungspfade (schwarze Linien), und bcps (schwarze Punkte).

und die Elliptizität ($\epsilon = 0.21$) sprechen für einen starken B=P-Doppelbindungscharakter.

Wir haben die Stabilität der chemischen Bindung zwischen dem NHC und dem Phosphaboren mithilfe von Energy Decomposition Analyse evaluiert (EDA, siehe Hintergrundinformationen Table S2).^[22] Die Dissoziationsenergie beträgt $65.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, was mit den vorherigen Phosphaborenaddukten **VI** ($64.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **VII** ($51.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) vergleichbar ist. Die Präparationsenergie (ΔE_{prep}) für das NHC ist relativ klein ($3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), da die Koordination keine signifikante Geometriedeformation mit sich trägt. Für das monomere Phosphaboren ist die Energie größer, einhergehend mit dem höheren Energieaufwand ($29.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), der durch die Verzerrung des Si1–B1–P1

Bindungswinkels zustande kommt. Die Wechselwirkungsenergie (ΔE_{int}) folgt demselben Trend wie die Dissoziationsenergie. Gemäß EDA-Dissektion der Wechselwirkungsenergie besteht die Bindung aus 7.8% Dispersion, 46.0% elektrostatischer Energie und 46.2% Orbitalwechselwirkungen. Die absoluten Werte weisen auf eine starke Pauli-Abstoßung zwischen dem NHC und den Substituenten am B-Atom hin.

Das neue Lewis-Basen-stabilisierte Phosphaborenanaddukt **2** ist unbegrenzt stabil bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre, sowohl im Festkörper als auch in Lösung. Die TMS-Gruppe am Phosphoratom ist insbesondere attraktiv für weitere Funktionalisierung durch TMSCl-Eliminierung unter milden Konditionen. In dieser Manier haben wir die Reaktivität gegenüber Hauptgruppen 13–15 Elektrophilen mit E-Cl-Funktionalität untersucht. Innerhalb der Pnictogen-Serie haben wir TipPCl_2 ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) als Elektrophil gewählt. In äquimolarem Verhältnis zeigt die Reaktion mit **2** saubere Umwandlung zu Verbindung **3** mit einem neu geformten B=P-P-Motiv (Schema 3). Die Bildung der P-P-Bindung kann mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektroskopie überwacht werden, wobei zwei neue Dublett-Resonanzsignale ($^1J_{\text{P,P}} = 331$ Hz) bei 123.5 ppm und 191.3 ppm für das $\text{sp}^3\text{-P}$, respektive das $\text{sp}^2\text{-P}$ auftauchen. Die chemische ^{11}B NMR-Verschiebung tritt bei 64.7 ppm auf, etwas tieffeldverschoben verglichen mit **2** und vereinbar mit einem dreifach koordinierten Borzentrum. Zudem zeigt das ^1H NMR Spektrum das Verschwinden des P-TMS Dubletts bei 0.19 ppm, was eine P-P-Bindungsbildung via TMSCl-Eliminierung bestätigt. Verbindung **3** wurde als leuchtend gelbes Pulver in 75% Ausbeute durch Waschen der Reaktionsrückstände mit Hexan bei -20°C isoliert. Das UV/Vis-Spektrum zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung für die Hauptabsorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 361$ nm ($\epsilon = 1024$ $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). SC-XRD-Analyse bestätigt eindeutig die Natur von Verbindung **3** (Abbildung 3a). Bemerkenswert ist, dass die Molekülstruktur eine intakte chemische B=P-Bindung und die Bildung einer neuen P-P-Bindung zeigt. Die B-P-Bindungslänge von Verbindung **3** (1.817(2) Å) entspricht der in Verbindung **2**, und die neue funktionelle Gruppe hat eine planare B=P-P-Einheit (dihedraler C1–B1–P1–P2 Winkel von $2.3(1)^\circ$). Alle

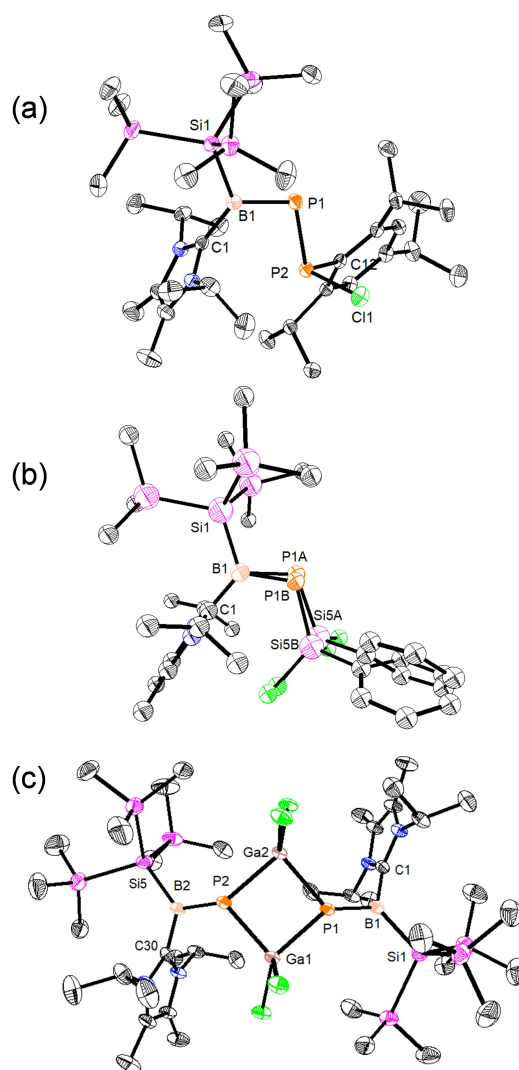
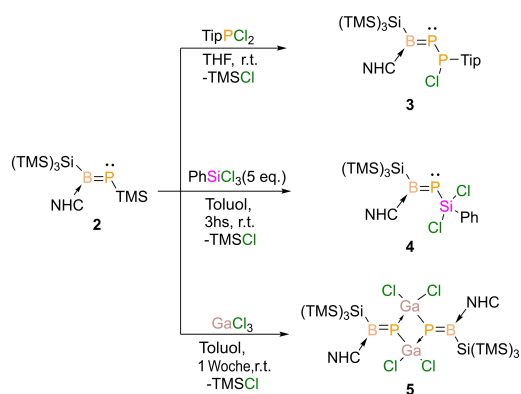


Abbildung 3. Festkörperstruktur der Verbindungen **3** (a), **4** (b), **5** (c). Thermische Ellipsoide bei 50%. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte experimentelle und berechnete [BP86-D3(BJ)/def2-SVP] Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3**: B1–P1 1.817(2) [1.832], C1–B1 1.578(2) [1.567]; C1–B1–P1–P2 2.3(1) [4.1]. **4**: B1–P1A/B 1.824(7)/1.809(9) [1.827], B1–C1 1.579(2) [1.565]; C1–B1–P1A/B–Si5A/B 1.2(7)/4.1(8) [6.3]. **5**: B1–P1 1.814(4) [1.822], B1–C1 1.587(4) [1.575]; C1–B1–P1–Ga1 8.9(3) [11.0].



Schema 3. Metathese-Reaktionen der Phosphaboreneinheit gegenüber Pnictogen- (**3**), Tetrel- (**4**) und Trielzentren (**5**) ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{NHC} = 1,3\text{-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene}$).

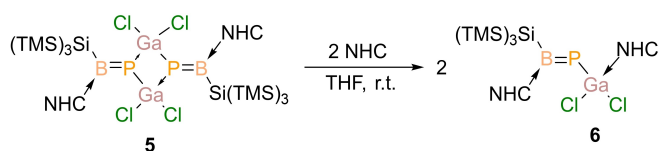
Versuche, eine zweite B=P-Einheit an dem Pnictogenzentrum (P), entweder durch Reaktion von **2** mit TipPCl_2 im 2:1-Verhältnis oder durch Reaktion von **2** und **3** im 1:1-Verhältnis, waren nicht erfolgreich, einhergehend mit der, durch die Tip-Gruppe verursachten, sterischen Hinderung am P-Zentrum.

In ähnlicher Weise erzeugt die Reaktion von **2** mit PhSiCl_3 Verbindung **4**, wobei die B=P-Einheit jetzt auf ein Tetrelzentrum (Si) transferiert wird. Ein Überschuss des PhSiCl_3 -Reagenzes ist notwendig, um die Reaktion zu vervollständigen, aufgrund der langsamen Kinetik der stöchiometrischen Reaktion. Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, durch die Nutzung von polaren Lösemitteln, wie THF oder DCM, hat zu Nebenreaktionen

geführt. Einmal mehr war es, aufgrund von sterischen Limitationen, nicht möglich, eine zweite B=P-Einheit zu transferieren. Verbindung **4** wurde durch Kristallisation des Rohprodukts aus Hexan bei -20°C als hellgelber Feststoff in 50 % Ausbeute erhalten. In diesem Fall ist die UV/Vis-Absorptionsbande ähnlich wie für Verbindung **2**, also 338 nm ($\epsilon = 770\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Die ^{31}P und ^{11}B NMR Spektren von Verbindung **4** zeigen Signale bei 92.2 respektive 66.8 ppm. Die Festkörpermolekülstruktur von Verbindung **4** (Abbildung 3b) zeigt das Vorhandensein einer unkomprimierten B=P-Bindung mit Bindungslängen von $1.824(7)\text{ \AA}$ (für B1–P1A) und $1.809(9)\text{ \AA}$ (für B1–P1B).

Zum Schluss haben wir GaCl_3 als das elektrophile Reagenz gewählt, um Transferierbarkeit auf Trierzentren zu beweisen. Verbindung **2** reagiert langsam mit GaCl_3 in Toluol, um Verbindung **5**, mit einem Ga_2P_2 -Vierring und zwei exozyklischen B=P-Doppelbindungen, zu bilden (Schema 2). Verbindung **5** wurde als leuchtend gelbes Pulver durch Kristallisation aus Toluol in 70 % Ausbeute isoliert ($\lambda_{\text{max}} = 382\text{ nm}$, $\epsilon = 1024\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Das ^{31}P NMR Spektrum von **4** (in CDCl_3) zeigt ein Signal bei 88.9 ppm, es wurde allerdings kein Signal im ^{11}B NMR Spektrum beobachtet. Nichtsdestotrotz zeigt das ^{11}B NMR Spektrum in THF ein klares Signal bei 66.9 ppm, in Übereinstimmung mit der erwarteten chemischen Verschiebung des dreifachkoordinierten Borzentrums. Das ^{31}P NMR Spektrum in THF weist eine chemische Tieffeldverschiebung zu 115.1 ppm, aufgrund von Umwandlung des dimeren Ga_2P_2 -Vierrings in monomeres B=P– $\text{GaCl}_2(\text{THF})$, auf. Die Festkörperstruktur von **5** unterstreicht die Präsenz zweier exozyklischer BP-Doppelbindungen mit einer Länge von $1.818(4)\text{ \AA}$ (Abbildung 3c). Der mittlere Ga_2P_2 -Vierring enthält GaP-Einfachbindungen von $2.3349(9)\text{ \AA}$. Die Winkelsumme von 360° hält einer trigonal planaren Geometrie an den B-Zentren stand, wohingegen die Winkelsumme um P1 (357.6°) eine leichte Abweichung zur Planarität zeigt.

Die Beobachtung des Verhaltens von $\delta(^{31}\text{P})$ von Verbindung **5** in verschiedenen Lösemitteln veranlasste uns, die Möglichkeit, die monomere Spezies durch Aufbrechen des Ga_2P_2 -Rings mit einer starken σ -Donor Lewis Base, wie einem NHC, zu synthetisieren. Und tatsächlich liefert die Reaktion des dimeren **5** mit zwei Äquivalenten NHC in THF-Lösung das Monomer **6**, wobei das Ga-Atom zum NHC koordiniert ist (Abbildung 4). Das ^{31}P NMR Spektrum von Verbindung **6**



($\delta(^{31}\text{P}) = 153.4\text{ ppm}$) zeigt eine starke chemische Tieffeldverschiebung, verglichen mit dem Dimer und das ^{11}B NMR Spektrum ($\delta(^{11}\text{B}) = 60.2\text{ ppm}$) untermauert die Präsenz eines dreifach koordinierten B-Zentrums. Abbildung 4 zeigt die Festkörpermolekülstruktur von **6**, wobei die B-P-Bindungslänge ($1.807(2)\text{ \AA}$) in den Doppelbindungsbereich fällt, und

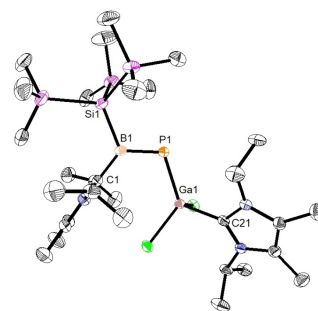


Abbildung 4. Synthese von Verbindung **6** und Festkörperstruktur. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50%. Ausgewählte experimentelle und berechnete [BP86-D3(B)/def2-SVP] Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: **6**: B1–P1 $1.807(2)$ [1.822], C1–B1 $1.579(2)$ [1.564], C21–Ga1 $2.062(1)$ [2.091]; C1–B1–P1–Ga1 $2.3(1)$ [2.6].

der dihedrale B1–P1–Ga1–Cl2 ($5.34(5)^{\circ}$) Winkel auf Koplplanarität der B=P- und Ga-Cl-Bindungen hindeutet.

Zusammenfassend haben wir eine Syntheseroute etabliert, um ein Lewis-Basen-stabilisiertes Phosphaboren-Addukt mit einer anhängenden TMS-Funktionalität am Phosphoratom zugänglich zu machen. Dieses neue Addukt zeigt außergewöhnliche thermische Stabilität in fester und gelöster Phase und seine Tauglichkeit als Synthone für die Synthese einer Serie von Phosphaborenen wurde anhand von Reaktionen mit Elektrophilen der Gruppen 13–15 des Periodensystems demonstriert. Im Besonderen repräsentieren die Spezies **2–6** die ersten Beispiele von Trier-, Tetrel- und Pnictogenphosphaborenen. Röntgenkristallographie, UV/Vis-Spektroskopie und DFT-Rechnungen offenbaren die Retention der erhaltenen BP Doppelbindungs-Einheit in diesen chemischen Transformationen. Die Herstellung des ersten B=P Transferreagenzes **2** ermöglicht die Synthese diverser B=P-haltiger Verbindungen.

Danksagung

Wir danken ERC StG (EU805113) für finanzielle Unterstützung. D.M.A. dankt Prof. Dr. Scheschkewitz für seine Unterstützung. Das Service Center X-ray Diffraction dankt für finanzielle Unterstützung durch die Saarland University und die DFG (INST 256/506-1). 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 in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Carbene · Donor–Akzeptor-Systeme · Dichtefunktionalrechnungen · Phosphaboren · Transfer Reaktionen

- [1] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [2] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911–918.
- [3] a) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140–2145; b) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493–4503.
- [4] a) P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 232–245; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 269–283; b) D. J. Liptrót, P. P. Power, *Nat. Chem. Rev.* **2017**, *1*, 0004; c) J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274–12296; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12446–12471.
- [5] a) M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 430–451; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 444–465; b) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697–756; c) R. Knorr, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3795–3850; d) P. Vitale, V. Capriati, S. Florio, F. M. Perna, A. Salomone, *Curr. Org. Chem.* **2017**, *21*, 190–217; e) K. S. Sindhu, A. P. Thankachan, P. S. Sajitha, G. Anilkumar, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 6891–6905; f) R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922; g) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632–2657; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740–2767.
- [6] a) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965–2967; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025–3028; b) M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3088–3090; c) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 26–27; d) S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1564–1565; e) T. Iwamoto, M. Kobayashi, K. Uchiyama, S. Sasaki, S. Nagendran, H. Isobe, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3156–3157; f) D. Scheschkewitz, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 2–11; g) M. Tian, J. Zhang, H. Yang, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4131–4135; h) T.-L. Nguyen, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10174–10175; i) M. J. Cowley, K. Abersfelder, A. J. P. White, M. Majumdar, D. Scheschkewitz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6595–6597; j) D. Nieder, L. Klemmer, Y. Kaiser, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2018**, *37*, 632–635; k) P. K. Majhi, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 242–246; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 246–250; l) C. Präsang, D. Scheschkewitz, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 900–921.
- [7] D. W. N. Wilson, S. J. Urwin, E. S. Yang, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10367–10373.
- [8] a) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880; b) F. Dankert, C. Hering-Junghans, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1242–1262.
- [9] a) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29; b) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S. Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178–6197; c) X. Y. Wang, J. Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3528–3539; d) J. H. Huang, Y. Q. Li, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 341; e) Z. X. Giustra, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184–1194; f) A. Koner, T. Sergeieva, B. Morgenstern, D. M. Andrada, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14202–14211.
- [10] a) J. Emsley, *The elements*, Clarendon Press, New York, **1998**; b) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [11] a) P. Paetzold in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 31 (Hrsg.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1987**, S. 123–170; b) H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603–1623; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684.
- [12] R. Guo, T. Li, R. Wei, X. Zhang, Q. Li, L. L. Liu, C.-H. Tung, L. Kong, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13483–13488.
- [13] a) R. T. Paine, H. Noth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343–379; b) A. M. Arif, J. E. Boggs, A. H. Cowley, J. G. Lee, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6083–6084; c) J. D. Watts, L. C. Van Zant, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 119–124; d) A. N. Price, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9953–9957; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10085–10089.
- [14] A. M. Borys, E. F. Rice, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14065–14070.
- [15] a) G. Linti, H. Noth, K. Polborn, R. T. Paine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 682–684; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 715–717; b) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2006**, 3800–3802; c) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettingner, R. Wolf, G. H. Spikes, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2971–2978.
- [16] A. N. Price, M. J. Cowley, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6248–6252.
- [17] 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.
- [18] a) L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019–6090; b) L. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 271–288; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 292–310; c) L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 741–763; d) V. A. Wright, B. O. Patrick, C. Schneider, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8836–8844; e) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425–2441; f) A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13568–13572; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13786–13790; g) A. Doddi, D. Bockfeld, A. Nasr, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16178–16189; h) M. Peters, A. Doddi, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10785–10793; i) A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6994–7112; j) A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14878–14887; k) M. Balmer, H. Gottschling, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2659–2661; l) M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 648–652; m) M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1143–1148.
- [19] Die Hinterlegungsnummern 2123818 (für **2**), 2123819 (für **3**), 2123825 (für **4**), 2123822 (für **5**), und 2123823 (für **6**) 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.
- [20] P. Pyykkö, *J. Chem. Phys. A* **2015**, *119*, 2326–2337.
- [21] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [22] L. Zhao, M. von Hopffgarten, D. M. Andrada, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1345.

Manuskript erhalten: 3. März 2022
Akzeptierte Fassung online: 18. Mai 2022
Endgültige Fassung online: 23. Juni 2022