

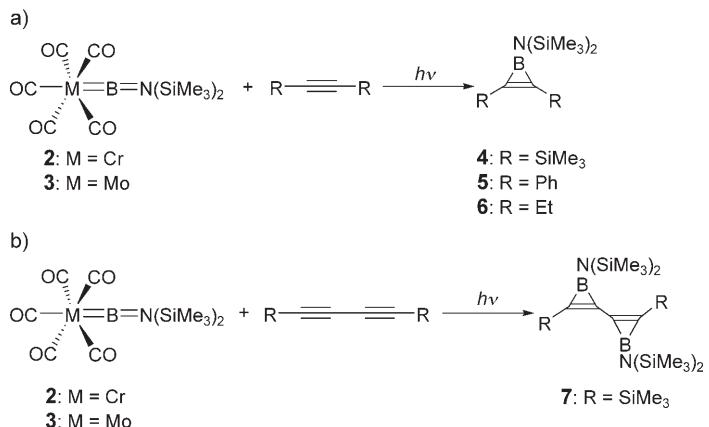
Synthese von Borirenen durch photochemischen Borylentransfer von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ($M = Cr, Mo$) auf Alkine^{**}

Holger Braunschweig,* Thomas Herbst, Daniela Rais und Fabian Seeler

Boracyclopropen oder Boriren ist isoelektronisch zum Cyclopropenylkation und stellt somit das einfachste borhaltige Ringsystem dar, das aromatische Stabilisierung durch zwei π -Elektronen erfahren könnte.^[1] Die Synthesewege für Borirene sind auf wenige Beispiele beschränkt.^[2–5] Darunter finden sich lediglich zwei Methoden, die, allerdings bei eingeschränkter Anwendungsbreite, die entsprechenden Produkte in befriedigender Ausbeute liefern: die von Pues und Berndt^[3] beschriebene Reaktion von Trimethylstannylalkin mit 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4), die 1-*tert*-Butylborirene liefert, sowie die Photoisomerisierung von Diaryl(arylethynyl)boranen, über die Eischs Arbeitsgruppe berichtete.^[5] Letztere Methode führte zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung von 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-dimesitylboriren (**1**), das die aufgrund theoretischer Studien vorhergesagte Aromatizität dieser Substanzklasse experimentell bestätigte.

1984 berichteten Pachaly und West über die Bildung von 1-Triphenylsilyl-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren durch Reaktion von photochemisch erzeugtem Triphenylsilylborulen ($B-SiPh_3$) bei $-196^{\circ}C$ mit Bis(trimethylsilyl)acetylen, wobei sich die Charakterisierung des Produkts auf 1H -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie beschränkte.^[4] In jüngerer Zeit konnten wir zeigen, dass terminale Borylenkomplexe $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ($M = Cr, W$)^[6] als Quelle für das Borylen $BN(SiMe_3)_2$ dienen können, das photochemisch auf andere Übergangsmetalle übertragen werden kann.^[7] Daraufhin haben wir uns dem Borylentransfer auf Hauptgruppenelementsubstrate zugewandt, und hier berichten wir über die Borylenübertragung auf Alkine als einen neuen Zugang zu Borirenen in hohen Ausbeuten.

Die Borirene **4–6** wurden durch zwei- bis vierstündige Photolyse der schwach gelben Lösungen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ($M = Cr$, **2**; $M = Mo$,^[8] **3**) in Gegenwart geeigneter Alkine bei Raumtemperatur erhalten (Schema 1). Multikern-NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung belegte den allmählichen Verbrauch der Reaktanten und die quantitative



Schema 1. Synthesen der Borirene **4–6** (a) und **7** (b) durch photochemisch induzierten Borylentransfer auf Alkine bzw. Diine.

Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung, die ein Singulett im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt: $\delta = 33.2$ ppm für **4**, $\delta = 25.0$ ppm für **5** und **6**. Diese Werte stimmen gut mit den Angaben von Habben und Meller für eine Reihe von 1-Bis(trimethylsilyl)aminoborirenen überein ($\delta = 26.5$ – 27.7 ppm), die in sehr geringen Ausbeuten (2–7%) durch Hochvakuumpyrolyse nicht näher charakterisierter, oligomerer Produkte einer Reduktion von 1,2-Dithia-3-bis(trimethylsilyl)aminoborolen mit Natrium erhalten wurden.^[2]

Nach Filtration der Reaktionslösung konnten bei $-60^{\circ}C$ blassgelbe Kristalle des Trimethylsilylderivats **4** aus Hexan erhalten werden. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse^[9] des Borirens **4** sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

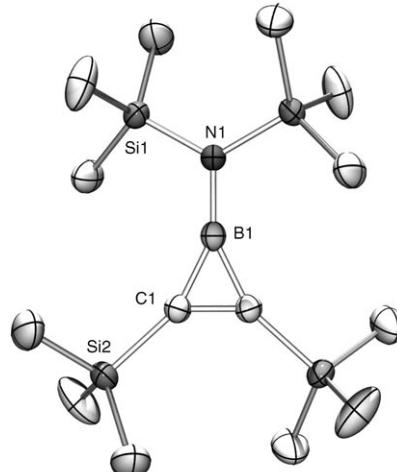


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4**. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1-B1 1.421(4), C1-B1 1.485(3), C1-C1 1.376(4); C1-B1-N1-Si1 22.24(16). Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der C1-B1-Abstand in **4** (1.485(3) Å) ist vergleichbar mit denjenigen in 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-dimesitylboriren (**1**, 1.450(10) und 1.464(11) Å),^[5a] und Entsprechendes gilt auch für den C-C-Abstand im Ring (**4**, 1.376(4) Å; **1**, 1.380(9) Å). Im Fall von **1** wurden diese Werte dahingehend

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, T. Herbst, Dr. D. Rais, F. Seeler
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. D.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium.

interpretiert, dass die beiden π -Elektronen über ein bindendes Molekülorbital aus den p-Orbitalen der drei Ringatome delokalisiert sind.^[5a] Aufgrund des Aminosubstituenten, der im Allgemeinen eine π -Wechselwirkung mit dem freien p-Orbital am Bor eingeht, ist eine entsprechende Delokalisierung in **4** wahrscheinlich schwächer ausgeprägt. Bemerkenswert an der Molekülstruktur von **4** ist jedoch eine Verdrehung der Bindungsebene der Aminogruppe bezüglich der Ringebene des Boracyclopopen (C1-B1-N1-Si1 = 22.24(16) $^\circ$), die mit einer Aufweitung der B1-N1-Bindung einhergeht. Diese Befunde könnten auf eine verringerte π -Wechselwirkung zwischen Bor- und Stickstoffzentrum als eine Folge des aromatischen Charakters des Boracyclopopenrings deuten.

Die vielseitige Anwendbarkeit der Synthese wurde durch eine weitere Reaktion von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**3**) mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin belegt. Unter vergleichbaren Bedingungen wie bei der Synthese von **4–6** wurden die beiden Reaktanten während einer vierstündigen Photolyse vollständig verbraucht. Die Bildung der neuartigen Diborirenverbindung **7** konnte durch Multikern- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie belegt werden. Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt ein Singulett bei $\delta = 28.0$ ppm, und das 1H -NMR-Spektrum weist lediglich zwei Singulets für die Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.29$ (36 H) und 0.27 ppm (18 H) auf, was für eine freie Rotation um die B-N-Bindung bei Raumtemperatur spricht. Eine Aufspaltung in zwei getrennte Signale für die N-gebundenen Trimethylsilylgruppen ($\delta = 0.36$ und 0.33 ppm) wird erst nach Abkühlen auf –90°C beobachtet. Diese Befunde deuten auf eine schwach ausgeprägte B-N- π -Bindung in **7** hin, was möglicherweise auf eine starke Konjugation der Boratome mit der Butadienyleinheit zurückgeführt werden kann.

Der photochemische Borylentransfer von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ($M = Cr, Mo$) auf Alkine und Diine macht auf direktem Weg und in hohen Ausbeuten Borirene zugänglich, deren Synthese ansonsten eine große Herausforderung darstellt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen **2** und **3** als bequeme Quellen für Borylene unter Standardbedingungen dienen. Weitere Untersuchungen zur Synthese von Polyboriren und zum Borylentransfer auf andere Hauptgruppenelementsubstrate sind in Arbeit.^[10]

Experimentelles

NMR-Experimente wurden in NMR-Rohren aus Quarzglas durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Hg/Xe-Bogenlampe (400–550 W) mit IR-Filtern und einem Strahlungsspektrum von 210–600 nm. Umsetzungen in größerem Maßstab wurden in 150-mL-Schlenk-Gefäßen durchgeführt, die mit einer vertikalen Hg-Tauchlampe (125 W) in einem Kühlmantel aus Quarzglas ausgestattet waren.

4: Eine blassgelbe Lösung von **2** (0.500 g, 1.38 mmol) und 1,2-Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.295 g, 1.73 mmol) in Toluol (15 mL) wurde 3.5 Stunden bei Raumtemperatur bestrahlt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand wurde mit Hexan (2×10 mL) extrahiert. Das orangefarbene Filtrat wurde auf –60°C gekühlt, und nach Lagerung über Nacht wurden blassgelbe Kristalle von **4** erhalten. Einengen der Mutterlauge lieferte eine zweite Charge analysenreiner Kristalle (0.385 g, 82%). 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): $\delta = 0.32$ (s, 18 H, SiMe₃), 0.30 ppm (s, 18 H, SiMe₃); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 199.0$ (br s, =C-SiMe₃), 3.8 (s, SiMe₃), 0.7 ppm (s,

SiMe₃); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 33.2$ ppm (s). EI-MS: m/z : 341 [M^+], 268 [–SiMe₃]⁺.

5: Eine blassgelbe Lösung von **3** (0.070 g, 0.17 mmol) und 1,2-Diphenylacetylen (0.031 g, 0.17 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL) wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur bestrahlt. Danach wurde die Lösung über Glaswolle filtriert und zur Trockene eingeengt. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit Hexan (5 mL) extrahiert, und aus der Lösung wurden nach zwei Wochen bei –30°C gelbe Kristalle von **5** isoliert (0.051 g, 88%). 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): $\delta = 7.61$ –7.59 (m, 4 H, Ph), 7.16–7.13 (m, 4 H, Ph), 7.07–7.04 (m, 2 H, Ph), 0.36 ppm (s, 18 H, SiMe₃); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 161.1$ (br s, Ph-C=), 135.0 (s, Ph), 132.4 (s, Ph), 129.3 (s, Ph), 129.3 (s, Ph), 3.7 ppm (s, SiMe₃); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 25.0$ ppm (s). EI-MS: m/z : 349 [M^+].

6: Eine blassgelbe Lösung von **3** (0.046 g, 0.11 mmol) und 3-Hexin (0.016 g, 0.19 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL) wurde 3.5 Stunden bei Raumtemperatur bestrahlt. Ein Vergleich der NMR-Spektren mit Literaturdaten belegt die quantitative Bildung von **6**.^[2]

7: Eine blassgelbe Lösung von **3** (0.160 g, 0.39 mmol) und 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin (0.067 g, 0.34 mmol) in C_6D_6 (0.5 mL) wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur bestrahlt. Danach zeigten die NMR-Spektren die vollständige Umsetzung zu **7** (> 95% Reinheit). Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der braune Rückstand wurde mit Hexan (2×3 mL) extrahiert. Einengen des hellbraunen Filtrats ergab ein braunes Öl als Rohprodukt (> 95% Reinheit laut NMR-Spektroskopie). Sublimation bei 100°C/10^{–5} bar lieferte analysenreines **7** in Form eines farblosen Feststoffs (0.020 g, 11%). 1H -NMR (500 MHz, $[D_8]Toluol$, 25°C, TMS): $\delta = 0.29$ (s, 36 H, N-SiMe₃), 0.27 ppm (s, 18 H, =C-SiMe₃); 1H -NMR (500 MHz, $[D_8]Toluol$, –90°C, TMS): $\delta = 0.37$ (s, 18 H, =C-SiMe₃), 0.36 (s, 18 H, N-SiMe₃), 0.33 ppm (s, 18 H, N-SiMe₃); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $[D_8]Toluol$, 25°C): $\delta = 186.3$ (s, =C-SiMe₃), 156.1 (s, =C=C), 3.0 (s, N-SiMe₃), –0.3 ppm (s, =C-SiMe₃); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $[D_8]Toluol$, –90°C): $\delta = 186.5$ (s, =C-SiMe₃), 154.8 (s, =C=C), 2.8 (s, N-SiMe₃), 2.7 (s, N-SiMe₃), –0.4 ppm (s, =C-SiMe₃); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 28.0$ ppm (s). EI-MS: m/z : 536 [M^+].

Eingegangen am 19. Juli 2005

Online veröffentlicht am 18. Oktober 2005

Stichwörter: Alkine · Bor · Borirene · Borylenkomplexe · Photochemie

- [1] a) M. E. Volpin, Y. D. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 107–122; INDO-Rechnungen; b) C. U. Pittman, A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 373–378; c) N. L. Allinger, J. H. Siebert, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 752–760; Ab-initio-Rechnungen: K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.
- [2] C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2531–2537.
- [3] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 306–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 313–314.
- [4] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454–455.
- [5] a) J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853; b) die gleichen Autoren hatten vorher über die strukturelle Charakterisierung des verwandten 1,2,3-Trimesitylborens berichtet, dessen dreifache Fehlordnung im Kristall eine exakte Auswertung der Strukturdaten jedoch nicht zuließ: J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526–2528.
- [6] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; c) H.

- Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403;
d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 51, 163–192.
[7] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammmer, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2298–2300; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 205–208.
[8] B. Blank, H. Braunschweig, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, unveröffentlichte Ergebnisse.
[9] Kristalldaten für **4**: $C_{14}H_{36}BNSi_4$, gelbe Blöcke, $0.16 \times 0.17 \times 0.19$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.777(3)$, $b = 11.0366(16)$, $c = 12.4602(19)$ Å, $\beta = 111.429(3)$ °, $V = 2275.7(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.997$ g cm⁻³, $T = 173(2)$ K; Bruker-Apex mit CCD-Detektor, Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 52.12$ °; 12540 Reflexe, 2249 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0371$), Direkte Methoden, Absorptionskorrektur SADABS ($\mu = 0.255$ cm⁻¹). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und alle Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen verfeinert. $R_1 = 0.0537$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.1173$ (alle Daten), $GooF = 1.178$, Restrained $GooF = 1.178$, max./min. Restelektronendichte: 0.446 – -0.184×10^{30} e m⁻³. CCDC-278418 (**4**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
[10] Für einen Artikel zu einem verwandten Thema siehe die vorhergehende Zuschrift: D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7457–7460.