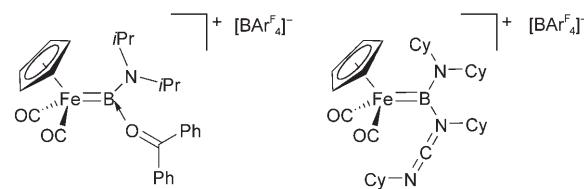


Borylen-Metathese über eine [2+2]-Cycloaddition**

Holger Braunschweig,* Michael Burzler, Krzysztof Radacki und Fabian Seeler

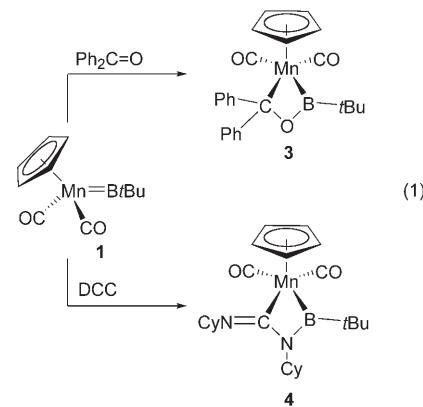
Im Verlauf der letzten Jahre wurde eine Vielzahl von Synthesewegen mit Salzeliminierung^[1] oder Transmetallierung^[2] entwickelt, die zu neutralen terminalen Borylenkomplexen $[L_xM=BR]$ führen ($R=N(SiMe_3)$, $Si(SiMe_3)$). Vor kurzem konnten wir außerdem zeigen, dass borylenverbrückte Homo-^[3] oder Heterozweikernverbindungen^[4] zu entsprechenden einkernigen Spezies gespalten werden können, was im ersten Fall den bemerkenswerten terminalen Alkylborylenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (**1**) lieferte. Aldridge et al. etablierten eine vielseitige Synthese von kationischen Eisenverbindungen wie $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe=B=NR_2][BAr^F_4]$ (**2a**: $R=iPr$; **2b**: $R=Cy$; $Ar^F=3,5-(CF_3)_2C_6H_3$),^[5] die sich kürzlich auch auf einen Platinborylenkomplex^[6] übertragen ließ. Mittlerweile ist ein großes Spektrum an Synthesewegen verfügbar, dagegen sind die Reaktivitätsmuster vor allem im Fall neutraler Komplexe aber immer noch begrenzt: Sie beschränken sich auf Borylentransferreaktionen^[7] und die Addition von Metallbasen.^[8] Berücksichtigt man die grundlegende Bedeutung der Komplexe $[L_xM=ER_n]$ für Metathesereaktionen^[9] einerseits und die Gegenwart einer polaren Metall-Borylen-Bindung mit beträchtlichem Mehrfachbindungscharakter in $[L_xM=BR]$ andererseits,^[10] so sollten letztgenannte Verbindungen ideale Kandidaten für Borylen-Metathesen sein. Aldridge et al. berichteten bereits über Reaktionen von **2a** und **2b** mit polaren Substraten wie $EE'Ph_n$ ($E=O$, $E'=C$, $n=2$; $E=S$, $E'=P$, $n=3$) und DCC (Dicyclohexylcarbodiimid),^[11,12] die jedoch nicht über eine [2+2]-Cycloaddition verlaufen, sondern schrittweise zunächst über den Angriff eines Lewis-basischen Sauerstoff- bzw. Stickstoffzentrums auf das kationische Borzentrum zu den Addukten $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe=B(NR_2)(L)][BAr^F_4]$ führen ($L=OCPh_2$, DCC).

Darüber hinaus kommt es bei Substraten wie Benzophenon^[11] oder DCC^[12] zu einer nachfolgenden Umlagerung des ursprünglich gebildeten Addukts. Lediglich im Fall von $SPPh_3$ konnten die Produkte einer formalen Metathese – $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe(PPh_3)][BAr^F_4]$ und $[(R_2N)BS]_2$ – beobachtet werden.^[5a]



Hier berichten wir über die erste konzertierte Borylen-Metathese, die über ein strukturanalytisch charakterisiertes cyclisches Intermediat verläuft, das eine Cycloreversion unter glatter Bildung der Metatheseprodukte eingeht.

Die Reaktion von $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (**1**) mit einer äquimolaren Menge Benzophenon bzw. DCC führte sofort zu den cyclischen Produkten $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mn\{B(tBu)OC(Ph_2)\}]$ (**3**) und $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Mn\{B(tBu)N(Cy)-C(NCy)\}]$ (**4**), die durch Kühlen der Reaktionsmischung auf $-35^{\circ}C$ in ungefähr 70% Ausbeute als hellgelbe bzw. farblose Kristalle erhalten wurden [Gl. (1)]. Die spektroskopischen



Daten stimmen mit der Beschreibung von **3** und **4** als den Produkten einer [2+2]-Cycloaddition überein. Vor allem die ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta=72$ bzw. 62 ppm sind deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zu dem Signal von **1** ($\delta=144$ ppm), was auf die Bildung von B-O- bzw. B-N-Bindungen hindeutet.

Die Konstitution beider Produkte wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen belegt.^[13] Die Verbindungen kristallisieren in den Raumgruppen $Pna2_1$ (**3**) bzw. $P\bar{1}$ (**4**) und weisen als gemeinsames Strukturmerkmal einen Mn-B-X-C-Vierring ($X=O$, N) auf. Die beiden planaren Ringe (Innenwinkelsummen: **3**: 359.8° ; **4**: 359.85°) zeichnen sich durch spitze C3-Mn1-B1-Winkel aus (**3**: $59.70(6)^{\circ}$; **4**: $61.75(16)^{\circ}$), während die drei anderen Winkel Werte um 100° annehmen (Abbildung 1). Die Mn1-B1-Abstände (**3**: $2.1274(16)$ Å; **4**: $2.185(5)$ Å) sind im Vergleich zu dem von **1** ($1.809(9)$ Å)

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, M. Burzler, Dr. K. Radacki, Dr. F. Seeler
Institut für Anorganische Chemie
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 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken der BASF AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

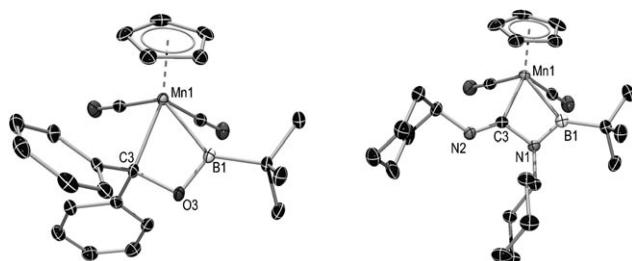
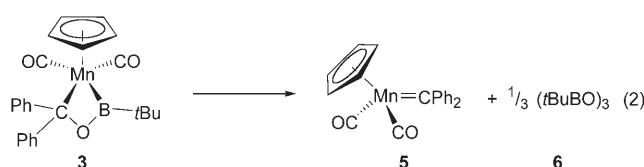


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **3** (links) und **4** (rechts; beide ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3**: Mn1-B1 2.1274(16), B1-O3 1.3478(19), O3-C3 1.4655(15), Mn1-C3 2.1791(13); B1-Mn1-C3 59.70(6), O3-C3-Mn1 97.22(8), B1-O3-C3 99.20(10), O3-B1-Mn1 103.67(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **4**: Mn1-B1 2.185(5), Mn1-C3 2.056(4); C3-Mn1-B1 61.75(16), N1-C3-Mn1 101.2(2), B1-N1-C3 101.2(3), N1-B1-Mn1 95.7(3).

deutlich aufgeweitet und ähneln denen von Manganborylkomplexen.^[14] Hierin kommt nicht nur die größere Koordinationszahl der Boratome, sondern auch ein deutlich geringerer Mn-B-Mehrfachbindungscharakter zum Ausdruck. Der Mn1-C3-Abstand in **3** (2.1791(13) Å) ist vergleichbar mit dem in $[(OC)_5Mn(\eta^1-C_{13}H_9)]$ (2.2472(15) Å),^[15] während die kleinere Koordinationszahl und die sp^2 -Hybridisierung des entsprechenden Kohlenstoffatoms in **4** einen kleineren Mn1-C3-Abstand von lediglich 2.056(4) Å bewirken.

3 erwies sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, kann aber im festen Zustand unter Argon bei -35°C mehrere Wochen unzersetzt gelagert werden. In Lösung bei Raumtemperatur unterliegt der Komplex innerhalb von 6 h einer Cycloreversion. Dabei entstehen der Mangancarbenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=CPh_2]$ (**5**) sowie Tri-*tert*-butylboroxin (**6**), womit die Metathesereaktion abgeschlossen ist [Gl. (2)].



Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung ergab über die charakteristischen Signale für **5** ($^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 353$ ppm ($\text{Mn}=\text{C}$))^[16] und **6** ($^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 33$ ppm) hinaus keine Hinweise auf lösliche Neben- oder Zersetzungsprodukte. Während **3** leicht gespalten wird, zeigte der entsprechende Komplex **4** unter vergleichbar milden Bedingungen keine Veränderung.

Hier haben wir die erste konzertierte Metathesereaktion eines hoch reaktiven Alkylborylenkomplexes vorgestellt. Damit wird ein weiterer Aspekt der Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen offenbart. Die Tatsache, dass weder die recht unreaktiven neutralen noch die wesentlich reaktiveren kationischen Aminoborylenkomplexe unter diesen Bedingungen [2+2]-Cycloadditionen eingehen, betont den

Einfluss der Substituenten am Borzentrum auf die Reaktivität von Borylenkomplexen.

Experimentelles

Alle Versuche wurden in Argonatmosphäre unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken oder in einer Glovebox ausgeführt.

3: Zu einer Lösung von **1** (0.020 g, 0.082 mmol) in Toluol (2 mL) wurde Benzophenon (0.018 g, 0.082 mmol) gegeben. Die Farbe der Lösung wechselte daraufhin sofort von einem hellen zu einem intensiven Gelb. Durch Lagerung bei -35°C entstanden gelbe Kristalle (0.025 g, 66 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , -30°C): $\delta = 7.9\text{--}6.8$ (m, 10 H, Ph), 4.29 (s, 5 H, C_5H_5), 1.34 ppm (s, 9 H, *t*Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , -30°C): $\delta = 231.2, 225.4$ (s, CO), 162.0 (Mn-C), 151.1, 149.7 (s, *ipso*-C), 130.0, 128.4, 127.6, 127.1, 126.5, 125.7, 124.8, 124.0, 122.9, 120.6 (s, Ph), 87.5 (s, C_5H_5), 28.5 ppm (s, *t*Bu); $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CDCl_3 , -30°C): $\delta = 72$ ppm (s, breit); IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1988, 1906\text{ cm}^{-1}$; C,H-Analyse (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BMnO}_3$: C 67.63, H 5.67; gef.: C 67.12, H 5.95.

4: Zu einer Lösung von **1** (0.040 g, 0.164 mmol) in Pentan (3 mL) wurde Dicyclohexylcarbodiimid (0.034 g, 0.164 mmol) gegeben. Nach Lagerung bei -35°C konnten farblose Kristalle isoliert werden (0.053 g, 72 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 4.29$ (s, 5 H, C_5H_5), 3.48 (m, 1 H, Cy), 3.20 (m, 1 H, Cy), 1.26 (s, 9 H, *t*Bu), 2.10–1.05 ppm (m, 20 H, Cy); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 231.1, 224.3$ (s, CO), 151.1 (s, Mn-C), 85.8 (s, C_5H_5), 63.3, 63.0 (s, CyN), 35.7, 35.2, 32.8, 32.3 (s, Cy), 30.0 (s, *t*Bu), 29.6, 27.6, 27.2, 26.6, 25.8, 25.5 ppm (s, Cy); $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 62$ ppm (br); IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1970, 1890\text{ cm}^{-1}$; C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{BMnN}_2\text{O}_2$: C 64.01, H 8.06, N 6.22; gef.: C 63.58, H 7.92, N 6.44.

Metathese: **3** (0.015 g, 0.035 mmol) wurde in C_6D_6 (0.4 mL) gelöst. Die anfangs intensiv gelbe Lösung wurde innerhalb von 15 Minuten dunkler. Nach 6 Stunden war die Reaktion abgeschlossen, und eine NMR-spektroskopische Analyse bestätigte, dass ausschließlich **5** ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.37$ ppm (s, 5 H, C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 353$ ppm (s, $\text{Mn}=\text{C}$)) und **6** ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.07$ ppm (s, 27 H, *t*Bu); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 33$ ppm) gebildet worden waren.

Eingegangen am 4. Juli 2007

Online veröffentlicht am 5. September 2007

Stichwörter: Bor · Borylenkomplexe · Mangan · Metathese

- [1] a) H. Braunschweig, U. Englert, C. Kollann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; c) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661; d) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133; e) B. Blank, M. Colling, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [2] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, B. Neumann, H. G. Stammler, *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; c) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [3] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785.

- [4] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [5] a) 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; b) S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6264–6268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [6] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [7] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [8] a) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069; c) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [9] a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29; b) W. A. Nugent, *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, **1988**; c) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 3–81.
- [10] Übersichten zu Borylenkomplexen: a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; c) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; d) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; e) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; f) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [11] D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3593–3596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [12] G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2089–2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2043–2046.
- [13] Details zur Lösung der Kristallstrukturanalysen von **3** und **4** finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [14] a) K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11357–11358; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296; c) H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [15] A. Decken, A. J. MacKay, M. J. Brown, F. Bottomley, *Organometallics* **2002**, *21*, 2006–2009.
- [16] W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2978–2983.