

Perfluoropentaphenylborol als Zugang zu Lewis-sauren Elektronenmangelverbindungen**

Keith Huynh, Joan Vignolle und T. Don Tilley*

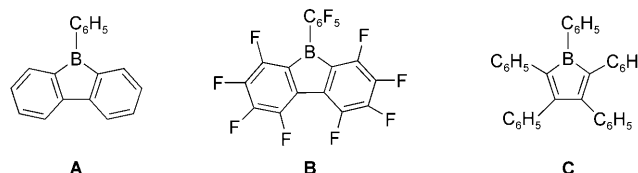
Elektronenmangelverbindungen · Fluorarylborane · Lewis-Säuren · Transmetallierungen · Zirconocenkupplung

In den letzten Jahren stieg das Interesse an hoch Lewis-sauren Borverbindungen, z. B. Perfluorarylboranen^[1] und Borolen, die als leistungsstarke Katalysatoren in der organischen Synthese,^[1] als Cokatalysatoren zur Olefinpolymerisation^[1a,2] und als elektronendefiziente Bausteine für n-Leitermaterialien dienen.^[3] Bereits das einfachste fluoriierte Boran, BF_3 , hat breite Anwendung als Lewis-Säure in der organischen Chemie gefunden, und die Einführung einer neuen Klasse fluorierter Arylborane hat die Anwendungsbreite von Borverbindungen noch einmal wesentlich erweitert. Grundlage für diese Entwicklungen bilden die einzigartigen Eigenschaften fluorierter Arylborane: eine ausgeprägte Lewis-Acidität (zwischen jenen von BF_3 und BCl_3) sowie eine hohe thermische und Hydrolysestabilität.

Über die Herstellung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, dem archetypischen Perfluorarylboran, wurde erstmals in den 1960er Jahren von Stone et al. berichtet.^[4] Obwohl schon damals die Lewis-Acidität von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erkannt wurde, gab es bis zu Beginn der 1990er Jahre relativ wenig Interesse an der Entwicklung von Perfluorarylboranen; schließlich jedoch erkannten die Gruppen um Marks^[5] und Ewen^[6] das Potenzial dieser Verbindungen als Aktivoren bei der Olefinpolymerisation. Die Fähigkeit der Perfluorarylborane zur Bildung schwach koordinierender Anionen durch Abstraktion einer Methylgruppe von einem Metallzentrum resultierte in reaktiven kationischen Metallkatalysatoren mit hohen Polymerisationsaktivitäten. Selbstverständlich wurde $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ außerdem bei einer Vielzahl an katalytischen organischen Transformationen als traditionelle Lewis-Säure verwendet. Viele dieser Reaktionen folgen dem traditionellen Mechanismus der Koordination einer Lewis-Säure an die organische funktionelle Gruppe, es wurde aber auch beobachtet, dass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ die Si-H-Bindungen bei der Hydrosilylierung von Ketonen aktiviert.^[7] Die Paarung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Basen führte zum Konzept der frustrierten Lewis-Paare^[8] und

ermöglichte die noch nie dagewesene metallfreie Aktivierung kleiner Moleküle wie H_2 .^[8,9]

Der Einbau einer C_6F_5 -Gruppe anstelle des F-Atoms am Borzentrum resultierte in beispiellosen Reaktivitäten und gab den Anstoß für die Suche nach wirksameren Lewis-Säuren auf Borbasis. Dabei erwies sich die Strategie einer Erhöhung des Fluorgehalts am Arylring mit Perfluorbiphenyl- oder Perfluorbinaphthylsubstituenten als entscheidend.^[10] Unterdessen haben in den letzten Jahren die Borole **A–C** –



nicht nur aus Sicht der Grundlagenforschung, sondern auch als mögliche Kandidaten für n-Leitermaterialien – immer mehr Interesse gefunden.^[3] So hat z. B. die Synthese und Charakterisierung der Dibenzoborole **A**^[11] und **B**^[12] zur Entwicklung wirksamer Aktivoren für die Olefinpolymerisation und zum Aufbau elektronenakzeptierender Bausteine für n-Leitermaterialien geführt. Nichtanellierte Borole wie **C** sind erste Wahl für stark Lewis-saure Moleküle und Elektronenmangelverbindungen, allerdings konnte die Stammverbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{BH}$ wegen ihrer Instabilität und 4π -Elektronen-Antiaromatizität bisher noch nicht hergestellt werden.^[13] Fortschritte wurden jedoch bei der Herstellung und spektroskopischen Charakterisierung^[14] substituierter Borole erzielt, und erst kürzlich wurden entsprechende Strukturen im Festkörper beschrieben.^[15]

Der Aufbau eines Borolrings mit perfluorierten Substituenten sollte einen einzigartigen Zugang zu hoch Lewis-sauren Substanzen und Elektronenmangelmaterialien eröffnen. Dieser Strukturtyp wurde erstmals durch die Synthese des perfluorierten Dibenzoborols **B** realisiert. Die verwendete Strategie hat viel gemeinsam mit derjenigen, die zur Herstellung nichtfluorierter Borole genutzt wird, und beruht auf einem zweistufigen Prozess: der Bildung eines Stannacyclus durch Reaktion eines geeigneten Dilithioreagens (Dilithiobiphenyl oder Dilithiobutadien) mit einem Dichlorstannan und nachfolgender Transmetallierung mit einem

[*] Dr. K. Huynh, Dr. J. Vignolle, Prof. Dr. T. D. Tilley
Department of Chemistry
University of California – Berkeley
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-642-8940
E-Mail: tdtiley@berkeley.edu
Homepage: <http://www.cchem.berkeley.edu/tdtgroup>

[**] K.H. dankt dem NSERC für ein Forschungsstipendium.

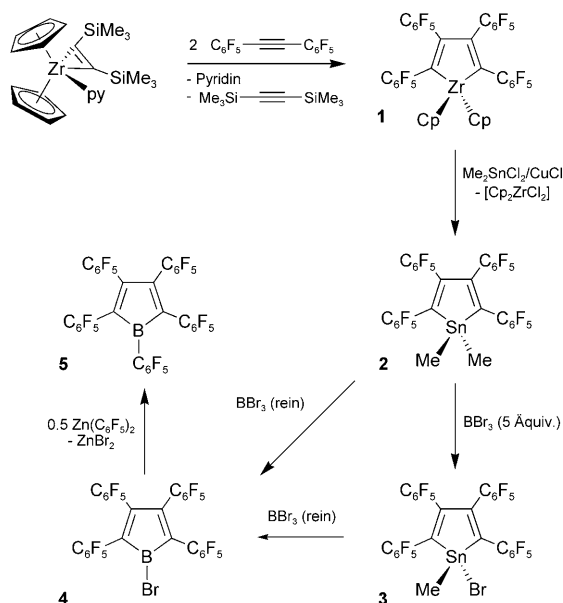
Borhalogenid. Dagegen ist wegen der Instabilität der Schlüsselsubstanz, des perfluorierten Dilithiobutadienderivats, bisher noch kein Einbau fluorierter Reste am Borolgerüst gelungen.

Unlängst entwickelten Piers und Mitarbeiter einen Syntheseweg zu einem perfluorierten Pentaphenylborol durch Transmetallierung einer fluorierten stannacyclischen Vorstufe ohne Beteiligung einer Organolithium-Zwischenstufe.^[16] Ihre Strategie beruht auf dem Aufbau eines $C_4(C_6F_5)_4$ -Gerüsts durch Kupplung von Perfluorphenylalkinen. Die Vielseitigkeit dieser reduktiven Kupplung von Alkinen durch Zirconocenderivate wie Negishi-^[17] oder Rosenthal-Reagentien^[18] wurde anhand der Synthese von Zirconacyclopentadienen mit einer Vielzahl von Substitutionsmustern demonstriert. Insbesondere Tilley und Mitarbeiter zeigten, dass das Rosenthal-Reagens sehr nützlich zur Kupplung von Fluoralkinen ist.^[19] Die Zirconacyclopentadiene können durch Transmetallierung mit einer Vielzahl von Hauptgruppenelementhalogeniden weiter funktionalisiert werden. Die Vielseitigkeit von Zirconocenkupplungen ermöglichte Piers und Mitarbeitern die Herstellung von **1** durch reduktive Kupplung von zwei Äquivalenten des fluorierten Alkins (C_6F_5)CC(C_6F_5) mit dem Rosenthal-Zirconocenreagens [$Cp_2Zr(py)(Me_3SiCCSiMe_3)$] (Cp = Cyclopentadienyl, py = Pyridin; Schema 1). Mit Zirconocenreagentien vom Negishi-

Während Stannane bereitwillig Transmetallierungen mit Borhalogeniden eingehen, verursachte das Vorhandensein von Perfluorphenylgruppen am Stannacyclus **2** Probleme; so führte die Umsetzung von **2** mit $ArBX_2$ -Reagentien (X = Halogenid) unter drastischen Bedingungen nicht zur Bildung des gewünschten Borols. Ebenso ergab die Reaktion von **2** mit einem Überschuss an BBr_3 in Benzol bei $80^\circ C$ lediglich das Produkt **3** als Ergebnis der Substitution von nur einer Methylgruppe am Zinnzentrum durch Bromid. Wurde **2** allerdings in reinem BBr_3 gelöst und zwei Tage auf $120^\circ C$ erwärmt, gelang die Transmetallierung, und das Bromoborol **4** wurde in 77 % Ausbeute als rotes Pulver erhalten. Die Herstellung des ersten vollständig fluorierten Pentaarylborols wurde durch die Reaktion von **4** mit dem C_6F_5 -Transferreagens $Zn(C_6F_5)_2$ in Toluol bei $80^\circ C$ binnen 16 h abgeschlossen. Das antiaromatische 4π -Elektronen-Perfluoropentaphenylborol **5** wurde in 80 % Ausbeute als violetter Feststoff isoliert.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **5** zeigte einen im Wesentlichen planaren zentralen Ring mit propellerartig angeordneten C_6F_5 -Gruppen, ähnlich wie bei nichtfluorierten Borolen. Anders als bei diesen gibt es allerdings bei **5** keine enge Berührung zwischen dem Borzentrum und den benachbarten aromatischen Gruppen; die Moleküle sind in gestaffelter Konformation als Dimere mit ineinandergreifenden Schrauben gestapelt. Überraschenderweise sind die C-C-Bindungen der BC_4 -Einheit ähnlich lang, was auf den ersten Blick auf eine Delokalisierung des 4π -Elektronensystems hindeutet. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Braunschweig und Mitarbeitern gemacht und von ihnen mit einer Beteiligung intermolekularer Bor-Phenyl-Wechselwirkungen erklärt.^[15c] Yamaguchi und Mitarbeiter fanden allerdings bei einem ähnlichen System trotz des Auftretens solcher Wechselwirkungen eine Bindungslängenalternanz.^[15a] Da es keine Bor-Phenyl-Wechselwirkungen in **5** gibt, schreiben Piers und Mitarbeiter die Ähnlichkeit der C-C-Bindungslängen eher einer fünffachen Fehlordnung als einer Delokalisierung der Elektronen zu. Dieser Aspekt wurde weitergehend durch quantenmechanische Analyse der energieminierten Struktur von **5** im Singulettzustand untersucht; dabei wurden eine Verlängerung der B-C- und C-C-Bindungen und eine Verkürzung der C=C-Bindungen im Vergleich zu den Bindungslängen der Festphasenstruktur gefunden. Die berechnete Energiedifferenz von $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwischen Singulett- und Triplettzustand (wobei der Singulett-Zustand der stabilere ist) ist etwas größer als diejenige von nichtfluorierten Pentaarylborolen ($15.4\text{--}15.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[15a,c]

Das UV/Vis-Spektrum von **5** enthält eine Absorptionsbande bei niedriger Energie von 530 nm, die charakteristisch für antiaromatische Pentaphenylborole ($\lambda = 540\text{--}605 \text{ nm}$) ist,^[14,15c] aber wegen des aus der Fluorierung resultierenden größeren HOMO-LUMO-Abstands blauverschoben ist. Der antiaromatische Charakter von **5** wird auch durch die hohe Lewis-Acidität des Borzentrums illustriert; so reagiert **5** augenblicklich mit Wasser. Die höhere Lewis-Acidität von **5** gegenüber jener von $B(C_6F_5)_3$ wurde außerdem durch ein Konkurrenzexperiment mit CH_3CN als Lewis-Base nachgewiesen, das ausschließlich die Bildung des Addukts $CH_3CN\cdot 5$ zur Folge hatte.



Schema 1. Synthese von **5** durch Zirconocenkupplung.

Typ wurde keine effektive Alkinkupplung erreicht; des Weiteren erwies sich **1** bei Transmetallierungsversuchen mit Me_2SnCl_2 , $PhBCl_2$ und BBr_3 wegen der herabgesetzten Nucleophilie der Zr-C-Bindungen als unreaktiv, eine Folge des Einbaus der Pentafluorphenylgruppen in das C_4 -Gerüst des Zirconacyclopentadiens. Dieses Problem wurde durch Verwendung von $CuCl$ gelöst, und die Transmetallierung von **1** mit Me_2SnCl_2 gelang innerhalb von drei Tagen bei $80^\circ C$ in THF und lieferte den gewünschten Stannacyclus **2** in 74 % Ausbeute in Form weißer Kristalle.

Die Synthese und Isolierung des ersten perfluorierten Pentaarylborols durch Piers und Mitarbeiter ist angesichts der Antiaromatizität und der enormen Lewis-Acidität dieser Borheterocyclen eine Meisterleistung. Die großen Hürden beim Aufbau eines BC_4 -Gerüsts mit Pentafluorphenylgruppen bestehen in der Unzugänglichkeit traditioneller Vorstufen sowie in der Tatsache, dass die geringe Reaktivität der MC_4 -Einheit ($\text{M} = \text{Zr}$ und Sn) in nachfolgenden Transmetallierungsschritten nur schwer überwunden werden kann. Piers und Mitarbeitern ist es nun gelungen, Zirconocenkupplungsreagentien zum Aufbau der erforderlichen $\text{C}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ -Gerüste zu nutzen und effiziente experimentelle Bedingungen zur Synthese eines Borols ausgehend von einem Zirconacyclopentadien zu entwickeln.

Ihre Vielseitigkeit macht die Zirconocenkupplung zu einem einzigartigen Hilfsmittel für die Synthese fünfgliedriger Heterocyclen mit perfluorierten Substituenten. Das antiaromatische Perfluoropentaphenylborol **5** hat viele Eigenschaften, die für die Katalyse und die Materialwissenschaften wünschenswert sind. Seine erhöhte Lewis-Acidität im Vergleich zu derjenigen herkömmlicher Perfluorborane sollte in einem wirksameren Lewis-Säure-Katalysator für organische Transformationen und Aktivator für Olefinpolymerisationen resultieren. Darüber hinaus sollte das hoch elektronendefiziente Borolgerüst vor dem Hintergrund der vielversprechenden Ergebnisse, die bereits mit weniger elektronendefizienten Dibenzoborolgerüsten erhalten wurden, die Entwicklung effizienter n-Leitermaterialien ermöglichen. Zwar sind noch die Löslichkeit und die Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser hochreaktiven Verbindung zu verbessern, doch sollte dank der Anpassungsfähigkeit des Zirconocenkupplungsweges die zielgerichtete Einführung solubilisierender Gruppen durch den β -dirigierenden Effekt der Pentafluorphenylgruppen möglich sein.^[19b,c] Darüber hinaus könnte sich diese neue Klasse von Borolen durch die Einführung passender funktioneller Gruppe in das Alkin in größere konjugierte Systeme einbauen lassen, um elektronendefiziente n-Leitermaterialien zu erhalten. Andererseits sollten große Substituenten am Borzentrum einen Schutz des freien p-Orbitals gewährleisten und damit die kinetische Stabilität dieser reaktiven Verbindungen erhöhen. Die Zukunft dieses Gebiets dürfte wichtige Fortschritte in der Katalyse und bei Elektronenmangelmaterialien für uns bereithalten.

Online veröffentlicht am 19. März 2009

- [1] a) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345–354; b) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 52, 1–76; c) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890.
- [2] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391–1434.
- [3] a) S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8816–8817; b) S. Kim, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Commun.* **2004**, 68–69; c) A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579–581.
- [4] a) A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212; b) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245–250; c) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 218–225.
- [5] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623–3625; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015–10031.
- [6] J. A. Ewen, M. J. Elder, Eur. Patent Appl. 0,427,697, **1991**, U.S. Pat. 5,561,092, **1996**.
- [7] a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9440–9441; b) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090–3098.
- [8] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126; b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535–1539; c) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. J. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7428–7432; d) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskalä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6001–6003.
- [9] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439–441.
- [10] a) Y. X. Chen, S. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12451–12452; b) L. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1998**, 17, 3996–4003; c) T. J. Marks, L. Li, Y. X. Chen, M. H. McAdon, P. N. Nickias, PCT Int. Appl. WO 99/06412, **1999**.
- [11] a) R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 419–419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 323–324; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7981–7988; c) R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, B. Twamley, B. Schiemenz, *Organometallics* **2001**, 20, 844–849; d) R. J. Wehmschulte, A. A. Diaz, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, 22, 83–92.
- [12] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12911–12912.
- [13] a) P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 332–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 337–340; b) M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1333–1338.
- [14] a) J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4575–4577; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 379–385.
- [15] a) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, 27, 3496–3501; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487–4489; c) H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1951–1954.
- [16] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2999–3002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2955–2958.
- [17] E. I. Negishi, T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 124–130.
- [18] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 77–83.
- [19] a) J. R. Nitschke, S. Zürcher, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10345–10352; b) S. A. Johnson, F. Q. Liu, M. C. Suh, S. Zürcher, M. Haufe, S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4199–4211; c) A. D. Miller, J. McBee, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4992–4999.