

Cyclisierung eines 1,4-Diborabutadienliganden mit CO unter Einbeziehung beider Atome**

Holger Braunschweig,* Qing Ye, Mehmet Ali Celik, Rian D. Dewhurst und Krzysztof Radacki

Abstract: Ein (1,4-Dibora-1,3-butadien)eisen-Komplex wurde durch stöchiometrische Reaktion eines Eisenbis(borylen)-Komplexes mit Diphenylacetylen erhalten. Dessen Umsetzung mit CO und PMe_3 führte zu einem ungewöhnlichen ylidischen $\text{B}_2\text{C}_3\text{O}$ -Sechsring, der sowohl an die PMe_3 -Gruppe als auch an das nullwertige Eisenkomplexfragment gebunden ist. Diese Reaktion ist eines der sehr seltenen Beispiele für die Einbindung beider Atome des CO-Moleküls in ein Ringsystem.

Das reaktive HOMO von Kohlenmonoxid,^[1] das im Wesentlichen einem freien Elektronenpaar am Kohlenstoffatom entspricht, bedingt dessen überwiegend kohlenstoffzentrierte charakteristische Reaktivität.^[2] Ringschlussreaktionen mit CO sind – vor allem in Verbindung mit Übergangsmetallen – als Synthesestrategie beliebt. Dabei wird aber fast ausschließlich nur das CO-Kohlenstoffatom in das Ringsystem integriert, und zwar in Form einer $[n+m+1]$ -Cycloaddition. So verläuft etwa die Pauson-Khand-Reaktion als $[2+2+1]$ -Cyclisierung zwischen Alkin, Alken und CO unter Bildung von Cyclopentenonen,^[3] ganz ähnlich wie beim Aufbau von metallgebundenen Cyclopentadienonliganden.^[4]

Dagegen sind simultane Reaktionen an beiden CO-Atomen überaus selten. Die Side-on-Koordination eines CO-Liganden über beide Atome an Übergangsmetalle ist zwar in der metallorganischen Chemie bekannt, wird jedoch nur bei mehrkernigen Komplexen beobachtet und zwar als zusätzliche Koordinationsform in Verbindung mit der gängigen terminalen OC-M-Bindung.^[5] Ringschlussreaktionen, bei denen C und O in den Ring eingebaut werden, sind sogar noch seltener und auf Beispiele wie die Cyclisierung ungesättigter Chromalkylenkomplexe mit Alkinen zu Cyclopenta[b]pyranen (Abbildung 1a),^[6] die Fixierung und Hydroborierung eines CO-Moleküls durch ein System aus frustriertem Lewis-Paar und Hydroboran durch Erker et al. (Abbildung 1b)^[7] sowie die von uns beschriebene Bildung eines doppelt basenstabilisierten Bis(boralactons) aus einer Diborinverbindung und CO^[8] (Abbildung 1c) beschränkt.^[9] Hier berichten wir über die sehr ungewöhnliche Einbindung von CO in einen Sechsring durch Reaktion eines (1,4-Dibora-1,3-butadien)eisen-Komplexes mit CO und Trimethylphosphan. Damit liefern wir ein sehr seltes Beispiel für eine Ringschlussreaktion unter Einbeziehung beider Atome des Kohlenmonoxids, welche an die von der Gruppe von Erker beschriebene Chemie frustrierter Lewis-Paare erinnert.

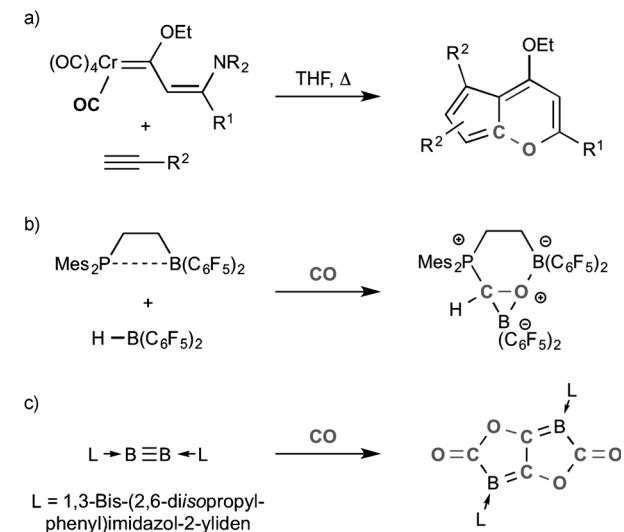


Abbildung 1. Ringschlussreaktionen unter Einbeziehung beider CO-Atome in die gebildeten Ringsysteme.

sen-Komplexes mit CO und Trimethylphosphan. Damit liefern wir ein sehr seltes Beispiel für eine Ringschlussreaktion unter Einbeziehung beider Atome des Kohlenmonoxids, welche an die von der Gruppe von Erker beschriebene Chemie frustrierter Lewis-Paare erinnert.

2012 berichteten wir über die Synthese des 1,4-Dibora-1,3-butadienkomplexes **2c** durch Insertion von Bis(trimethylsilyl)ethin in die schwache B···B-Wechselwirkung des Eisenbis(borylen)-Komplexes **1**^[10] (Abbildung 2). Mit den sterisch weniger abgeschirmten Substraten Dimethyl- und Diphenylethinh beobachteten wir dagegen eine doppelte Alkininsertion unter Bildung der 1,4-Diboracyclohexadienkomplexe **3a,b**.^[11] Diese Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über die 1,4-Dibora-1,3-butadienkomplexe **2a,b**, die wir damals nicht isolieren konnten. Die Möglichkeit zur Ringschlussreaktion veranlasste uns jedoch, Umsetzungen der Komplexe **2** mit anderen Substraten zu untersuchen. Da sich **2c** als relativ unreaktiv erwies, wandten wir uns der Herstellung und Isolierung des vermutlich reaktiveren 1,4-Dibora-1,3-butadienkomplexes **2b** zu.

Da sich die photolytische Reaktion von Diphenylethinh mit dem Eisenbis(borylen)-Komplex **1** (Abbildung 2) als unkontrollierbar erwies und ausschließlich zum Produkt der doppelten Addition, **3b**, führte, nahmen wir an, dass sich die Reaktion unter thermischen Bedingungen besser steuern lassen könnte. Deshalb wurde **1** mit einem Äquivalent Diphenylethinh in Hexan bei 80 °C ca. 12 h gerührt. In einer bemerkenswert selektiven Umsetzung wurde so **1** in das Mo noinsertionsprodukt **2b** überführt, wie die ¹¹B-NMR-Signale

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. Q. Ye, Dr. M. A. Celik, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

[**] Die Autoren danken dem Europäischen Forschungsrat für großzügige finanzielle Unterstützung (ERC Advanced Grant für H.B.).
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411967> zu finden.

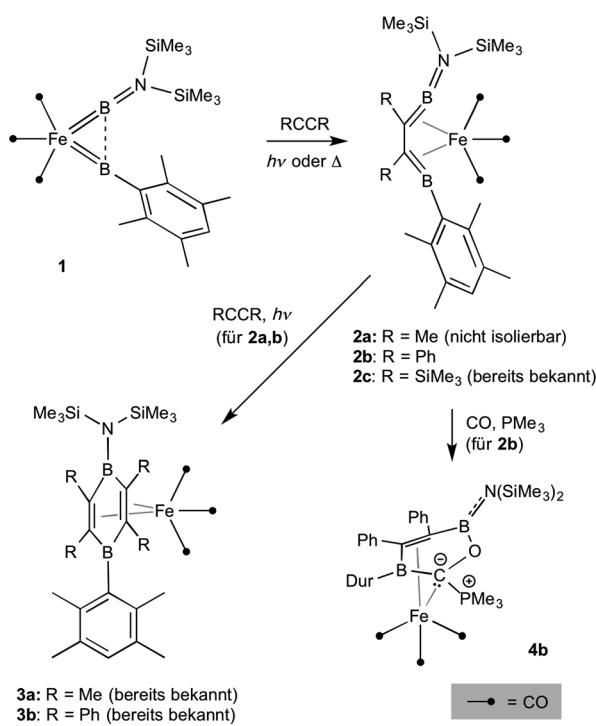


Abbildung 2. Synthese bekannter 1,4-Diboracyclohexadienkomplexe **3** und Bildung eines B₂C₃O-Rings bei der hier beschriebenen Synthese von **4b**.

(δ_B = 90 und 61 ppm) andeuteten. Nach Aufarbeitung wurde **2b** in Form orangefarbener Kristalle in 31 % Ausbeute isoliert. Seine Multikern-NMR-Spektren enthielten alle relevanten Signale im erwarteten Bereich (siehe die Hintergrundinformationen). Insbesondere findet man im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets bei δ_H = 2.06 und 2.01 ppm sowie zwei weitere breite Signale (δ_H = 0.4 und 0.1 ppm) für die Methylgruppen der 2,3,5,6-Tetramethylphenyl(=Dur)- bzw. Trimethylsilyl-Substituenten. Dies deutet auf eine höhere Rotationsbarriere um die B-N-Bindung als um die B-Dur-Bindung hin, was mit einer π -Bindung des freien N-Elektronenpaares zu Bor erklärt werden könnte.

Wegen der zu erwartenden Lewis-Acidität der Boratome in **2b** – insbesondere des Dur-gebundenen Boratoms – sowie ihrer sterischen Abschirmung nahmen wir an, dass der Komplex mit kleinen Lewis-Basen reagieren könnte. Deshalb wurde eine Lösung von **2b** in C₆D₆ bei Raumtemperatur mit Trimethylphosphan umgesetzt, und in einem anderen Versuch wurde **2b** einer Atmosphäre von CO ausgesetzt. In beiden Fällen trat jedoch keine Reaktion ein. Wurde dagegen ein stöchiometrisches Gemisch aus **2b** und PMe₃ in C₆D₆ einer CO-Atmosphäre ausgesetzt, fand sofort ein Farbumschlag von orange nach hellgelb statt. Die Multikern-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten mit neuen Signalen (δ_B = 37, 20; δ_P = 28.44 ppm) die selektive Bildung einer neuen, bor- und phosphorhaltigen Verbindung (**4b**) an. Die deutliche Hochfeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Signale weist auf eine Erhöhung der Koordinationszahl beider Boratome hin.

Nach Aufarbeitung konnte **4b** in Form gelber Kristalle in 53 % Ausbeute erhalten werden, und für die Röntgenstruktur

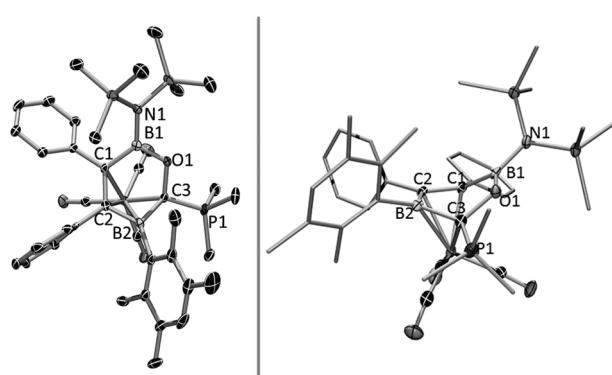


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4b** aus zwei verschiedenen Perspektiven. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Solvensmoleküle und einige Kohlenstoffellipsoide wurden in der rechten Ansicht weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-C1 1.584(4), C1-C2 1.460(4), C2-B2 1.526(4), B2-C3 1.566(4), C3-O1 1.452(3), O1-B1 1.378(4), C3-P1 1.778(3), B1-N1 1.449(4), Fe-C1 2.173(3), Fe-C2 2.139(3), Fe-B2 2.262(3), Fe-C3 2.073(3); $\Sigma C1^{CCB}$ 356.24, $\Sigma C3^{OPB}$ 347.14, $\Sigma B1^{CON}$ 359.99, $\Sigma C2^{CBC}$ 359.89, $\Sigma B2^{CCC}$ 359.55.

turanalyse geeignete Einkristalle fielen aus Hexan bei -30°C an. Im Kristall (Abbildung 3) weist der Komplex einen B₂C₃O-Sechsring auf, der in nahezu planarer η^4 (CBCC)-Koordination an das Fe(CO)₃-Fragment gebunden ist (Torsionswinkel C1-C2-B2-C3 = 11.76°). Die CO-Einheit ist so in den Ring eingebunden, dass das C-Atom an das acidere (Dur)B-Zentrum und das O-Atom an das aminosubstituierte Boratom gebunden ist. Zusätzlich ist die PMe₃-Gruppe unter Bildung eines Ylids an das CO-Kohlenstoffatom gebunden. Diese Addition von Bor und Phosphor an das C-Atom von CO erinnert an die Phosphaborierung eines CS-Liganden, über die Hill et al. 2007 berichteten.^[12] Die Synthese von **4b** verläuft wahrscheinlich über einen nukleophilen Angriff von PMe₃ am C-Atom eines CO-Liganden, sodass die in den Ring eingebaute CO-Einheit wohl einer der ursprünglich drei eingeschlossenen CO-Liganden ist. Der Mechanismus der nachfolgenden Cyclisierung ist zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch unklar. Eine alternative Beschreibung der Bindung in **4b** wäre die einer B=C-Borataalkeneinheit, jedoch ist der B₂-C₃-Abstand (1.566 Å) im Vergleich zu denen bekannter Borataalkene viel zu groß.^[13] Die Beschreibung als Ylid wird durch die im Vergleich zum Abstand in der konventionell π -koordinierten C1-C2-Olefineinheit (Fe-C: 2.173, 2.139 Å) relativ kurzen Fe-C3- (2.073 Å), aber großen Fe-B2-Abstände (2.262 Å) gestützt. Diese Abstände sowie die leichte Verkipfung von B2 aus der Ebene heraus weisen darauf hin, dass die Fe-B-Wechselwirkung schwächer ist als die drei Fe-C-Bindungen. Die OB(NR₂)-Einheit des Rings ist vom Eisenzentrum weg geneigt und nimmt offensichtlich nicht an der π -Bindung teil (Torsionswinkel: B2-C3-C1-B1 133.82°, C2-C1-C3-O1 142.03°). Die N(SiMe₃)₂-Einheit ist deutlich gegenüber dem endocyclischen Boratom verdreht (Interplanarwinkel zwischen NSiSi und BCO: 38.74°), was auf eine erhebliche Störung der dativen N→B- π -Bindung hinweist.

Verbindung **4b** wurde mithilfe von Multikern-NMR-Spektren in Lösung charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum weist vier (δ_H = 2.50, 2.40, 2.19 und 1.97 ppm) und zwei Sin-

gulett (δ_H = 0.44 und 0.07 ppm) für die Methylgruppen der Dur- bzw. N(SiMe₃)₂-Substituenten auf, was auf eine merkliche Rotationsbarriere um die exocyclischen B-N- und B-C-Bindungen hinweist, welche vermutlich auf die sterische Überfrachtung des Rings zurückgeht. Am erstaunlichsten ist das Signal für den C3-Kern (der aus dem Kohlenmonoxid stammt), das in einem HMBC-NMR-Experiment bei δ_C = 82.2 ppm detektiert wurde und das eine langreichweite ¹H-¹³C-Korrelation zu den Protonen von P(CH₃)₃ zeigt.

Um weitere Einblicke in die elektronische Struktur von **4b** zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die auf dem M05-2X/def2-SVP-Niveau optimierte Geometrie des Komplexes ist in Abbildung 4 gezeigt, und die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den gemessenen überein.

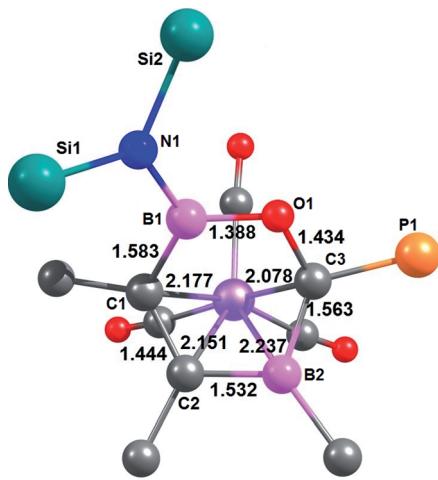


Abbildung 4. Auf dem M05-2X/def2-SVP-Niveau optimierte Geometrie der zentralen Struktureinheit von **4b**.

Eine Analyse der Kohn-Sham-Orbitale von **4b** ergab, dass das HOMO-1 einem π-Orbital entspricht, das überwiegend an C3 lokalisiert ist und einen kleinen Beitrag vom p(π)-Orbital des B2-Atoms aufweist (Abbildung 5). Das HOMO-3 entspricht einem bindenden π-Orbital, das über die C3-B2-C2-C1-Einheit delokalisiert ist, aber überwiegend Beiträge von C2 und C1 aufweist. Diese beiden Orbitale des cyclischen

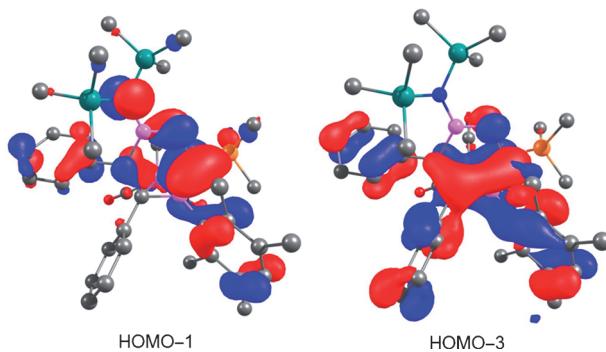


Abbildung 5. Darstellung von HOMO-1 und HOMO-3 von **4b** auf dem M05-2X/def2-SVP-Niveau.

Liganden bilden Donor-Akzeptor-Bindungen zum Eisenzentrum aus, das so unter Berücksichtigung der drei ebenfalls gebundenen CO-Liganden die 18-Elektronen-Regel erfüllt. HOMO-1 und HOMO-3 von **4b** sind im Wesentlichen analog zum HOMO bzw. HOMO-1 des freien heterocyclischen Liganden (Tabelle S2). Es sei auch erwähnt, dass der zentrale C₃B₂O-Ring des freien Heterocyclus gemäß den Rechnungen nahezu planar ist.

Wir haben hier mit der Reaktion eines (1,4-Dibora-1,3-butadien)eisen-Komplexes mit CO und Trimethylphosphan ein sehr seltenes Beispiel für den Einbau beider Atome des CO-Moleküls in ein Ringsystem vorgestellt. Die Struktur von **4b** im Kristall legt nahe, dass die Hauptwechselwirkungen des Rings mit dem [Fe(CO)₃]-Fragment über ein freies Elektronenpaar an dem Ylid-Kohlenstoffatom (C3) sowie über eine konventionelle C₂→Fe-π-Bindung der olefinischen C1=C2-Einheit ablaufen. Diese Wechselwirkungen werden durch eine Betrachtung der Grenzorbitale des Komplexes gestützt, nach der an ihnen die Orbitale HOMO-1 und HOMO-3 beteiligt sind.

Stichwörter: Bor · Boracylen · Cyclisierungen · Eisen · Kohlenmonoxid

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5065–5068
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5154–5157

- [1] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090.
- [2] *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis* (Hrsg.: J. F. Hartwig), University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [3] a) J. Blanco-Urgoiti, L. Añorbe, L. Pérez-Serrano, G. Domínguez, J. Pérez-Serrano, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32–42; b) *The Pauson–Khand Reaction: Scope, Variations and Applications*, (Hrsg.: R. R. Torres), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [4] a) A. F. Hill, M. Schultz, A. C. Willis, *Organometallics* **2004**, *23*, 5729–5736; b) A. F. Hill, A. D. Rae, M. Schultz, A. C. Willis, *Organometallics* **2007**, *26*, 1325–1338.
- [5] Wichtige frühe Beispiele für Komplexe mit η²-gebundenen CO-Liganden: a) C. J. Commons, B. F. Hoskins, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 1663–1672; b) R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5034–5039; c) W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 960–962; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1026–1028; d) A. A. Pasynskii, Y. V. Skripkin, I. L. Eremenko, V. T. Kalinnikov, G. G. Aleksandrov, V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 49–56; e) P. T. Barger, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, C39–C44; f) G. A. Carriero, D. Hodgson, J. A. K. Howard, K. Marsden, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1006–1008; g) J. A. Marsella, J. C. Huffman, K. G. Caulton, B. Longato, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6360–6368.
- [6] a) F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1658–1660; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1669–1671; b) A. de Meijere, H. Schirmer, F. Stein, F. Funke, M. Duetsch, Y.-T. Wu, M. Noltemeyer, T. Belgardt, B. Knieriem, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4132–4148.
- [7] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243–2246; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2299–2302.

- [8] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [9] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [10] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [11] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7839–7842; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7959–7962.
- [12] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2007**, *26*, 3891–3895.
- [13] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; b) C.-W. Chiù, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878–6881; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7002–7005; c) J. Möbus, G. Kehr, C. G. Daniluc, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 632–638.

Eingegangen am 12. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 27. Februar 2015