

pulationen und über konformative Effekte bei der selektiven Funktionalisierung von Kohlenhydratgerüsten gewonnen. Als wichtigstes Ergebnis ist jetzt aber der Weg für weitere Fortschritte auf dem Gebiet der Antibiotikasynthese bereitet worden, einschließlich der Semisynthese von gezielt entworfenen Analoga, der Festphasensynthese, der kombinatorischen Chemie und chemisch-biologischer Untersuchungen.^[16]

Eingegangen am 6. August 1999 [Z13843]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3345–3350

Stichwörter: Antibiotika • Everninomicin • Glycosylierungen • Kohlenhydrate • Totalsynthesen

- [1] K. C. Nicolaou, H. J. Mitchell, H. Suzuki, R. M. Rodríguez, O. Baudoin, K. C. Fylaktakidou, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3523–3528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3334–3339.
- [2] K. C. Nicolaou, R. M. Rodríguez, K. C. Fylaktakidou, H. Suzuki, H. J. Mitchell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3529–3534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3340–3345.
- [3] D. Kahne, S. Walker, Y. Cheng, D. V. Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6881–6882.
- [4] D. Crich, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 435–436.
- [5] M. Trumtel, P. Tavecchia, A. Veyrières, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* **1990**, *202*, 257–275.
- [6] T. Oshitar, M. Shibasaki, T. Yoshizawa, M. Tomita, K. Takao, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10993–11006.
- [7] Für eine Übersicht zu zinnhaltigen Intermediaten in der Kohlenhydratchemie siehe: T. B. Grindley, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1998**, *53*, 16–142.
- [8] K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, Y. Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3126–3128.
- [9] Verbindung **26** war identisch mit einer authentischen Probe, die durch Abbau von Everninomicin 13,384-1 **1** erhalten wurde. Einzelheiten dieser und weiterer Abbaustudien werden an anderer Stelle berichtet werden.
- [10] K. C. Nicolaou, T. Ladduwahetty, J. L. Randall, A. Chucholowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2466–2467.
- [11] a) Lit. [5]; b) G. Jaurand, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 701–703; c) J.-M. Beau, G. Jaurand, J. Esnault, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1105–1108.
- [12] Wir danken Dr. A. K. Ganguly von der Firma Schering Plough für eine Probe natürlichen Everninomicins 13,384-1 **1**.
- [13] K. C. Nicolaou, F. L. van Delft, S. C. Conley, H. J. Mitchell, Z. Jin, M. Rodríguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9057–9058.
- [14] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 763–765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 731–733.
- [15] T. Mukaiyama, Y. Murai, S. Shoda, *Chem. Lett.* **1981**, 431–433.
- [16] Für alle neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende spektroskopische Daten und exakte Molekülmassen erhalten.

Rhodium-katalysierte Bildung von Phosphor-Bor-Bindungen: Synthese des ersten Poly(phosphanylborans) mit hoher Molekülmasse**

Hendrik Dorn, Ryan A. Singh, Jason A. Massey, Alan J. Lough und Ian Manners*

Die meisten derzeit bekannten und kommerziell erhältlichen Polymere basieren auf ausgedehnten Kettenstrukturen, die hauptsächlich Kohlenstoffatome, zusammen mit einigen wenigen anderen Elementen wie Sauerstoff und Stickstoff, enthalten. Dagegen war die Entwicklung ausgedehnter Strukturen auf der Basis anderer Elemente deutlich weniger erfolgreich; ihre Synthese stellt immer noch eine im wesentlichen unbewältigte Herausforderung dar.^[1, 2] Dennoch: Die wenigen bereits bekannten anorganischen Polymere wie die Poly(siloxane) (Silicone) [R_2Si-O]_n, die Polyphosphazene [$R_2P=N$]_n, die Polysilane [R_2Si]_n, die erst kürzlich entdeckten Poly(siline) und Poly(stannane), schwefelhaltige Polymere, die Poly(metallocene) und andere Metallocopolymere demonstrieren das Potential, Materialien mit faszinierenden und unerwarteten Eigenschaften wie auch mit wichtigen Anwendungen herzustellen.^[1–5] Im Rahmen unserer Forschung zur Entwicklung neuer ausgedehnter Kettenstrukturen, die auf Hauptgruppenelementen basieren, haben wir Verbindungen untersucht, deren Rückgrat aus vierfach koordinierten Phosphor- und Boratomen besteht. Zu diesen Arbeiten haben uns frühere Berichte angeregt, daß bekannte cyclische Verbindungen wie der Sechsring [Me_2P-BH_2]₃ beträchtliche thermische und hydrolytische Stabilität aufweisen.^[6]

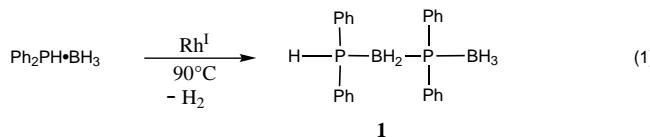
Die thermisch induzierte Kupplung bei gleichzeitiger Wasserstoffabspaltung von Phosphan-Boran-Addukten $R_2PH \cdot BH_3$ bei erhöhten Temperaturen (150–200 °C) wurde früher schon genutzt, um cyclische Phosphanylboran-Spezies (vor allem Sechsringe des Typs [R_2P-BH_2]₃) herzustellen.^[6] In einigen wenigen Fällen wurde auch über geringe Ausbeuten an „polymeren“ Materialien berichtet, aber keines von diesen wurde nach heutigen Standards in überzeugender Weise strukturell charakterisiert, und die Molekülmassen, soweit sie genannt wurden, waren sehr niedrig.^[7, 8] Wir haben diese „Dehydrokupplungen“ (Kupplung unter Eliminierung von Wasserstoff) erneut untersucht, wobei wir darauf hofften, daß bei niedrigeren Temperaturen effizientere Kupplungsreaktionen auftreten und daß so lineare, hochpolymere Strukturen erzeugt werden könnten.^[9, 10]

Das Phosphan-Boran-Addukt $Ph_2PH \cdot BH_3$ geht bei vierzehnständigem Erwärmen auf 180–190 °C die Dehydrokupplungsreaktion ein und liefert dabei ausschließlich und quantitativ das cyclische Trimer [Ph_2P-BH_2]₃.^[11] Gibt man

[*] Prof. I. Manners, Dr. H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, Dr. A. J. Lough
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, M5S 3H6 Ontario (Kanada)
Fax: (+1) 416-978-6157
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

[**] H.D. dankt der DFG für ein Postdoktorandenstipendium. I.M. dankt dem Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) für ein E.W.R. Steacie Fellowship (1997–1999) und der University of Toronto für ein McLean Fellowship (1997–2003).

jedoch ca. 0.3 Mol-% eines Rh^I-Katalysators wie [Rh(1,5-cod)₂][OTf] oder [{Rh(μ -Cl)(1,5-cod)}₂] zu (1,5-cod = Cycloocta-1,5-dien), so führt die Dehydrokupplung des unverdünnten Addukts bei 90 °C und einer Reaktionszeit von 14 h zu einem weißen, kristallinen, luftstabilen Produkt [Gl. (1)]. Dem ³¹P-NMR-Spektrum der neuen Verbindung nach liegen



Phosphorzentren in zwei verschiedenen Umgebungen vor ($\delta = -3.3$ und -17.7). Durch die weitergehende Charakterisierung durch ¹¹B- und ¹H-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) wurde das Produkt als das neuartige lineare Dimer **1** identifiziert.^[12, 13] Von Bedeutung ist, daß die P-B-Bindungen in **1** (1.92–1.94 Å) im Vergleich zu C-C-Bindungen (ca. 1.54 Å) recht lang sind; ihre Längen stimmen gut überein mit denen zwischen vierfach koordinierten Phosphor- und Borzentren.

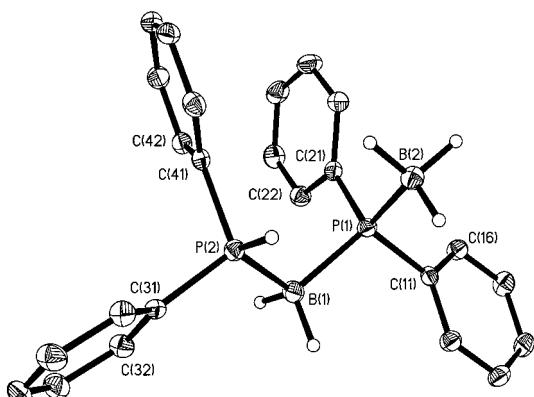
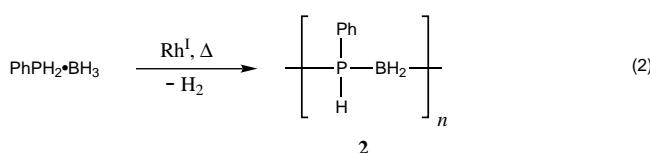


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall, Schwingungsellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P(1)-B(2) 1.932(2), P(1)-B(1) 1.944(2), P(2)-H(1P) 1.349(19), P(2)-B(1) 1.923(2); B(2)-P(1)-B(1) 113.01(11), H(1P)-P(2)-B(1) 112.6(8), P(2)-B(1)-P(1) 109.23(12).

Ermutigt von diesem Ergebnis und auf der Basis unserer Annahmen, daß das hypothetische Polymer [Ph₂P-BH₂]_n unlöslich sein könnte und daß im obigen Fall [Gl. (1)] die sterische Überfrachtung am Phosphorzentrum die Polymerbildung verhindert haben könnte, untersuchten wir die Dehydrokupplung des analogen primären Phosphan-Boran-Addukts PhPH₂·BH₃.^[14] In diesem Fall wurde die Dehydrokupplung in einer Toluollösung unter Rückfluß durchgeführt (110 °C, 14 h, ca. 0.3 Mol-% [Rh(1,5-cod)₂][OTf]). Ein gelblich-weißes, polymeres Produkt wurde durch Eingießen in Petrolether ausgefällt. Dieses Produkt wurde als Poly(phenylphosphanylboran) **2** identifiziert [Gl. (2)].



Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** enthält ein breites Singulett bei $\delta \approx -48.9$. Dieses Signal spaltet im ¹H-gekoppelten Spektrum in ein Dublett auf ($J_{\text{PH}} = 360$ Hz); das entsprechende Phosphorzentrum enthält demnach nur einen Wasserstoffsubstituenten (Abbildung 2). Das ¹H-NMR-Spektrum

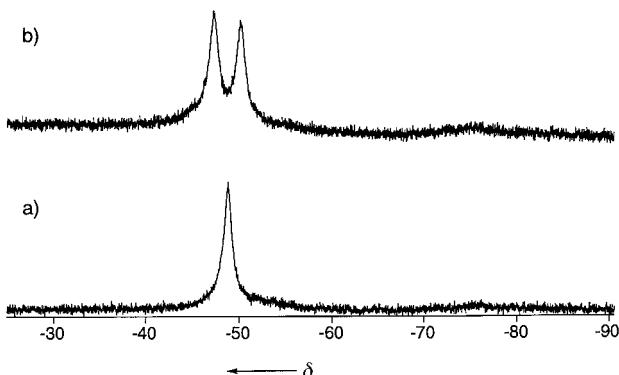


Abbildung 2. ³¹P-NMR-Spektren des Polymers **2** (121 MHz) in CDCl₃: a) ¹H-entkoppelt; b) ¹H-gekoppelt, $J_{\text{PH}} = 360$ Hz.

von **2** war ebenfalls mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang: Es enthält breite Peaks für die Phenylgruppe ($\delta = 6.65$ –7.90) und die BH₂-Protonen ($\delta = 0.65$ –2.20) sowie ein breites Dublett bei $\delta = 4.25$ ($J_{\text{PH}} = 360$ Hz) für die PH-Gruppe. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein einzelnes breites Signal bei $\delta = -34.7$, charakteristisch für vierfach koordiniertes Bor, das an zwei Phosphoratome gebunden ist.^[15] Die weitere Charakterisierung von **2**, das luft- und feuchtigkeitsstabil ist, erfolgte durch ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse. Die erhaltenen Daten sind ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

Die absolute mittlere Molekulmasse (M_w) des in Lösung hergestellten Polymers **2** wurde durch statische Lichtstreuung in THF bestimmt. Es wurde ein verhältnismäßig niedriger Wert ermittelt ($M_w = 5600$), der einem massengemittelten Polymerisationsgrad (DP_w) von 46 entspricht.^[16] Um größere Molekulmassen zu erhalten, erwärmen wir PhPH₂·BH₃ und einen Rh^I-Katalysator ohne Lösungsmittel auf leicht erhöhte Temperaturen (3 h bei 90 °C und 3 h bei 130 °C). Dies führte zu einem polymeren Produkt **2**, das spektroskopisch identisch war mit dem in Toluol hergestellten. In diesem Fall aber lieferte die statische Lichtstreuung eine höhere Molekulmasse: Der Absolutwert beträgt $M_w = 31000$, was einem DP_w von 254 entspricht (Abbildung 3).^[16]

Im Unterschied zur Situation bei Ph₂PH·BH₃ schreitet die Dehydrokupplung von PhPH₂·BH₃ bei ähnlichen Temperaturen ohne einen hinzugefügten Katalysator voran. Die Geschwindigkeit ist jedoch deutlich langsamer, und die beobachteten Molekulmassen waren wesentlich niedriger, was darauf hinweist, daß die Bildung von P-B-Ketten viel weniger effizient ist als beim katalysierten Prozeß.^[14]

Wir haben hiermit neuartige und einfache Übergangsmetall-katalysierte P-B-Bindungsbildungsreaktionen entdeckt und das erste gut charakterisierte Poly(phosphanylboran), **2**, mit großer Molekulmasse als luft- und feuchtigkeitsstabilen Festkörper isoliert. Zukünftige Arbeiten werden sich

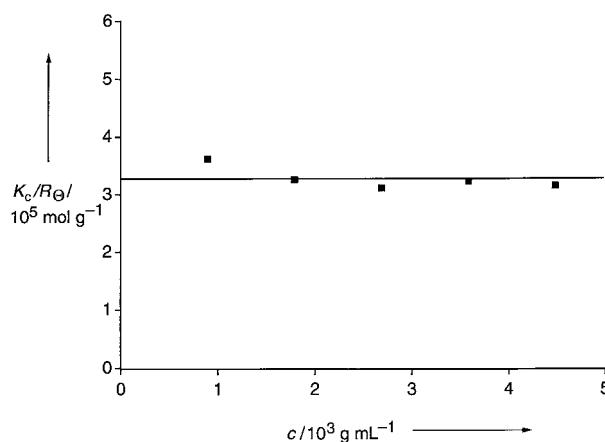


Abbildung 3. Kleinwinkel-Laserlichtstreuungsdiagramm für **2** in THF bei 22 °C (K = optische Konstante, c = Konzentration, R_θ = Rayleigh-Verhältnis). Die absolute Molekülmasse M_w ergibt sich als Kehrwert des Ordinatenabschnitts.^[17]

auf die weitere Entwicklung dieses neuen Gebiets der anorganischen Polymerchemie und den Mechanismus der Dehydrokopplung konzentrieren. Außerdem sollten detaillierte Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von Polymeren wie **2**, das als ein Analogon des Polystyrols mit einem Phosphor-Bor-Rückgrat angesehen werden kann, aus der Sicht der Grundlagenforschung sehr interessant sein; darüber hinaus könnten sie auch nützliche Eigenschaften wie Flammenhemmung und Oxidationsstabilität aufzeigen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufarbeitung von **2** erfolgte an Luft. Lichtstreuungsexperimente wurden in THF bei 22 °C nach einer Methode durchgeführt, die an anderer Stelle näher beschrieben ist.^[17] Das Inkrement des Brechungsindex (dn/dc) von **2** wurde zu 0.24 mL g^{-1} bestimmt. Die Kleinwinkel-Laserlichtstreuungsexperimente wurden an THF-Lösungen ausgeführt, die 24 h vor der Messung hergestellt worden waren.

Synthese von **1**: Reines $\text{Ph}_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ (0.625 g, 3.12 mmol) und $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})_2]\text{[OTf]}$ (ca. 4 mg, 0.3 Mol-%) wurden 14 h bei 90 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde beim Erhitzen flüssig und verfestigte sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur. Umkristallisieren aus Diethylether (10 mL) lieferte farblose Kristalle der luftstabilen Verbindung **1** in einer Ausbeute von 0.530 g (85%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.68 - 7.17$ (m, 20 H, aromatisch), 6.71 (dm, 1 H, $J_{\text{PH}} = 397 \text{ Hz}$, PH), 2.24 (br., 2 H, BH_2), 1.01 (br. q, 3 H, $J_{\text{BH}} = 75 \text{ Hz}$, BH_3); $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta = -33.2$ (br., BH_2), -37.3 (br., BH_3); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.3$ (br., Ph_2PH), -17.7 (br., Ph_2P); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 395 (16) [$\text{M}^+ - 3\text{H}$], 384 (100) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3$].

Synthese von **2** mit niedriger Molekülmasse: Bei einem typischen Experiment wurden $\text{PhPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ (1.025 g, 8.27 mmol) und $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})_2]\text{[OTf]}$ (ca. 10 mg, 0.3 Mol-%) in Toluol (15 mL) gelöst. Diese Lösung wurde 14 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann im Vakuum auf ca. 5 mL eingegengt, filtriert und in 120 mL Petrolether gegeben, woraufhin ein Niederschlag ausfiel. Das gelblich-weiße polymere Produkt **2** wurde mit Petrolether gewaschen, abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.678 g (67%). Statische Lichtstreuung (THF): $M_w = 5600$, $DP_w = 46$; der zweite Virialkoeffizient A_2 ergab sich zu 0. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.65 - 7.90$ (br., Ph), 4.25 (br. d, $J_{\text{PH}} = 360 \text{ Hz}$, PH), 0.65 - 2.20 (br., BH_2); $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CDCl_3): $\delta = -34.7$ (br.s); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.5$ (br., o-Ph), 129.3 (br., p-Ph), 128.2 (br., m-Ph); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -48.9$ (br.s); ^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -48.9$ (br. d, $J_{\text{PH}} = 360 \text{ Hz}$); IR (Nujol):

$\tilde{\nu}(\text{B}-\text{H}) = 2417, 2378 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{P}-\text{H}) = 2213 \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{BP}$: C 59.1, H 6.6; gef.: C 58.9, H 6.5.

Synthese von **2** mit hoher Molekülmasse: Bei einem typischen Experiment wurden reines $\text{PhPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ (1.22 g, 9.84 mmol) und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(1,5\text{-cod})_2]$ (ca. 15 mg, 0.3 Mol-%) 3 h auf 90 °C und dann 3 h auf 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gelbe Feststoff in CH_2Cl_2 (15 mL) gelöst; danach wurde die Lösung filtriert und in 250 mL Petrolether eingegossen. Das sich dabei bildende gelblich-weiße polymere Produkt wurde mit Petrolether gewaschen, abdekantiert und im Vakuum 48 h bei 50 °C getrocknet. Ausbeute: 0.90 g (75%).

Die ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR- sowie die IR-Spektren entsprechen denen von **2** mit niedriger Molekülmasse. Statische Lichtstreuung (THF): $M_w = 31\,000$, $DP_w = 254$. Der zweite Virialkoeffizient A_2 ergab sich zu 0.

Eingegangen am 19. Februar,
ergänzte Fassung am 30. Juli 1999 [Z 12936]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321 – 3323

Stichwörter: Bor • Homogene Katalyse • Phosphor • Polymere • Polymerisationen

- [1] *Polymer Science and Engineering: The Shifting Research Frontiers*, National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C., **1994**, S. 100 – 104.
- [2] a) J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice-Hall, Englewood, NJ, USA, **1992**; b) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602.
- [3] „Silicon-Based Polymer Science“: *Adv. Chem. Ser.* **1990**, *224*.
- [4] Siehe z. B.: a) P. A. Bianconi, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2342; b) T. Imori, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1607; c) I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5478; d) J. A. Dodge, I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1268; e) M. Liang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4044; f) A. K. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1530; g) V. Chunechom, T. E. Vidal, H. Adams, M. L. Turner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1928.
- [5] a) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 673; b) P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515.
- [6] Über den Sechsring $[\text{Me}_2\text{P}-\text{BH}_2]_3$ wird berichtet, daß er gegenüber der sauren Hydrolyse bis 300 °C stabil ist: A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3872.
- [7] Im Rahmen der frühen Pionierarbeiten über Bor-Phosphor-Verbindungen in den fünfziger und sechziger Jahren wurde auch über die mit geringer Ausbeute verlaufende Bildung einer Reihe von nur partiell charakterisierten Phosphanylboran-Polymeren mit niedrigen Molekülmassen in Patenten, technischen Berichten und, in einigen Fällen, auch in der offenen Literatur berichtet. So wurde z. B. mitgeteilt, daß die Pyrolyse von $\text{Me}_2\text{PPMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ oder $\text{RMePH} \cdot \text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et) bei 175 – 200 °C in Gegenwart von Aminen (von denen man annahm, daß sie für die bevorzugte Bildung linearer anstelle cyclischer Produkte verantwortlich wären) Polymere des Typs $[\text{RMeP}-\text{BH}_2]_n$ mit Molekülmassen von 1800 – 6000 (sofern diese bestimmt wurden) lieferte: R. I. Wagner, F. F. Caserio, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *11*, 259; A. B. Burg, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *11*, 258. Darüber hinaus wurden auch wiederum nur teilweise charakterisierte, unlösliche Materialien mit dreifach koordinierten Bor- und Phosphoratomen beschrieben: G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5053. Eine allgemeine Übersicht über die in diesem Zeitraum erhaltenen Ergebnisse findet sich in: G. W. Parshall in *The Chemistry of Boron and its Compounds* (Hrsg.: E. L. Muettterties), Wiley, New York, **1967**, Kap. 9, S. 617 – 646.
- [8] Hinsichtlich neuerer Arbeiten über molekulare Bor-Phosphor-Verbindungen siehe: P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 449; R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343.

- [9] Die Dehydrokupplung hat wichtige Wege zur Herstellung von Polymeren der Gruppe 14 eröffnet: F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363. Zur Herstellung von Oligomeren und Polymeren mit B-N-Bindungen zwischen Borazinringen siehe: P. J. Fazen, J. S. Beck, A. T. Lynch, E. E. Remsen, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 96. Koordinative Bindungen zwischen B und N wurden kürzlich genutzt, um Metallocopolymeren herzustellen: M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453.
- [10] Im allgemeinen sind Molekülmassen von mindestens ca. 10000 erforderlich, um die wichtigen mechanischen und Verarbeitungseigenschaften, die für Polymere typisch sind, zu erhalten. Siehe Lit. [2a, b].
- [11] W. Gee, J. B. Holden, R. A. Shaw, B. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3171.
- [12] Ein deutlicher, aber wesentlich schwächerer katalytischer Effekt wurde bei Verwendung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ beobachtet. a) J. M. Nelson, H. Dorn, I. Manners, unveröffentlichte Ergebnisse; b) J. M. Nelson, Dissertation, University of Toronto, **1995**.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{P}_2$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.247(2)$, $b = 13.616(3)$, $c = 15.684(3)$ Å, $V = 2188.3(7)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 0.206$ mm $^{-1}$, MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å), $\rho_{\text{ber.}} = 1.208$ Mg m $^{-3}$, $T = 150.0(1)$ K, Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, farbloser Kristall ($0.28 \times 0.17 \times 0.12$ mm). 16513 Reflexe beobachtet ($4.18^\circ \leq \theta \leq 26.36^\circ$), davon 4455 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.061$) und 3849 mit $F_o = 4\sigma(F_o)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXTL-PC V5.1 (G.M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**). An den C-Atomen und an B(2) befindliche H-Atome wurden an berechneten Stellen positioniert und gemäß des Reitermodells behandelt; H-Atome an B(1) und P(2) wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert; $R1 = 0.0342$, $wR2 = 0.0820$ ($R1 = \sum(F_o - F_c)/\sum F_o$ mit beobachteten Daten, $wR2 = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\sum(w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ mit allen Daten), GOF = 1.059, $N_o/N_v = 16.56$ und $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.283$ e Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114009“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Es gibt eine ältere Arbeit über polymere Produkte mit Molekülmassen von 1480–2630, die bei der Thermolyse von $\text{PhPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ bei 150–250°C in Abwesenheit von Katalysatoren erhalten wurden: V. V. Korshak, V. A. Zamyatina, A. I. Solomatina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1964**, 1541.
- [15] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, New York, **1978**.
- [16] Versuche, die Molekülmassenverteilung der Proben von **2** durch Gelpermeationschromatographie in THF unter Verwendung von Styragel-Säulen und Polystyrol-Standards zur Eichung der Säulen zu bestimmen, schlugen wegen Adsorption an der Säule und/oder wegen Aggregationsproblemen fehl. Reproduzierbare Werte für M_w und M_n konnten nicht erhalten werden.
- [17] T. J. Peckham, J. A. Massey, M. Edwards, D. A. Foucher, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2396.

Nickel-vermittelte Aktivierung einer C-F-Bindung von 2,4,6-Trifluorpyrimidin: Synthese neuartiger Pyrimidin- und Pyrimidinonderivate**

Thomas Braun, Simon P. Foxon, Robin N. Perutz* und Paul H. Walton

Mehrere Methoden zur Aktivierung von C-F-Bindungen aromatischer und aliphatischer Fluorverbindungen an Übergangsmetallen sind beschrieben worden.^[1–3] Eine der wirksamsten ist die spontane oxidative Addition von Pentafluorpyridin an ein Nickelzentrum unter Bildung von *trans*-[NiF-(2-C₅F₄N)(PEt₃)₂].^[3] Wir berichten hier über 1) die Aktivierung einer C-F-Bindung in 2,4,6-Trifluorpyrimidin an einem Nickelzentrum unter milden Bedingungen, 2) die Umwandlung der Nickel-Fluor-Verbindung zu einem FHF-Komplex und 3) die selektive Substitution des 4-Fluorsubstituenten in 2,4,6-Trifluorpyrimidin gegen eine Hydroxygruppe durch Reaktion an einem Nickelzentrum. Die Nickel-vermittelte Aktivierung einer C-F-Bindung eröffnet ungewöhnliche Möglichkeiten zur Funktionalisierung fluorierter heterocyclischer Verbindungen.

Setzt man [Ni(cod)₂] (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit PEt₃ und anschließend mit 2,4,6-Trifluorpyrimidin in Hexan um, so bildet sich spontan und regioselektiv das C-F-Aktivierungsprodukt **1** (Schema 1). Die ¹H-, ³¹P-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten stützen die postulierte Struktur (siehe Tabelle 1). Das Dublett im ³¹P-NMR-Spektrum bei $\delta = 13.6$ (J = 47.6 Hz) kann den beiden äquivalenten Phosphorzentren zugeordnet werden, die mit dem Nickel-gebundenen Fluoratom koppeln. Die Anwesenheit des Fluorliganden wird auch durch das Signal bei $\delta = -361.66$ im ¹⁹F-NMR-Spektrum belegt.^[3] Zwei weitere Signale ($\delta = -46.31$, -73.10) weisen auf die Gegenwart des Pyrimidylliganden hin.

Gibt man bei Raumtemperatur Et₃N · 3HF zu **1**, so erhält man den FHF-Komplex **2** (Schema 1). Et₃N · 3HF wurde bereits als milde HF-Quelle zur Synthese von Ruthenium- und Palladiumkomplexen mit FHF-Liganden aus Hydrid- bzw. Hydroxidvorstufen verwendet.^[4, 5] Stabile Addukte von Metallfluoriden und HF sind bisher kaum beschrieben worden, wobei noch kein Komplex der ersten Übergangsmetallreihe bekannt ist.^[4, 6, 7] Die Gegenwart der Hydrogendifluorideinheit in **2** wird durch zwei Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum (233 K) bei $\delta = -180.35$ (br. d, $^1J_{\text{F},\text{H}} \approx 390$ Hz, Ni-F-H-F) und -332.61 (br. s, 1F, NiF) sowie durch ein breites Dublett im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 11.36$ ($^1J_{\text{F},\text{H}} \approx 430$ Hz) belegt. Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält ein Dublett bei $\delta = 13.2$ ($^2J_{\text{P},\text{F}} = 43.2$ Hz).

Die Umsetzung von **2** mit CsOH · H₂O lieferte **1** sowie **3** (Schema 1), wobei **3** dem ¹⁹F-NMR-Spektrum zufolge vier nichtäquivalente Fluoratome enthält. Das ³¹P-NMR-Spek-

[*] Prof. R. N. Perutz, Dr. T. Braun, S. P. Foxon, Dr. P. H. Walton
Department of Chemistry, University of York
Heslington, York YO10 5DD (Großbritannien)
Fax: (+44) 1904-432-516
E-mail: rnp1@york.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert. Wir danken Dr. S. B. Duckett und Dr. J. P. Turkenburg für hilfreiche Diskussionen.

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