

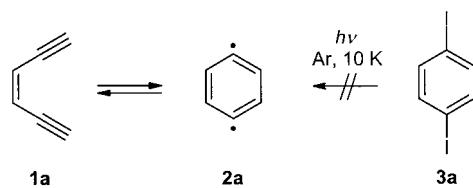
dichte $3.258/ - 2.752 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. $\text{GOF}(F^2) = 1.046$. Die Zeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP-III (Burnett & Johnson, 1996) erstellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-154486“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] J. S. Strong, G. P. A. Yap, R. Ostrander, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 639.
- [16] R. Giesa, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *36*, 631.

Matrixisolation von perfluoriertem *p*-Didehydrobenzol**

Hans H. Wenk, Andreas Balster, Wolfram Sander,*
David A. Hrovat und Weston T. Borden

Die thermische Cyclisierung von Endiinen **1** zu *p*-Didehydrobenzol und dessen Derivaten **2** (Bergman-Cyclisierung)^[1] ist der Schlüsselschritt in der biologischen Wirkung der Endiin-Antibiotika.^[2] Diese Reaktion und die dabei auftretenden reaktiven Zwischenstufen waren in den letzten Jahren das Ziel vieler synthetischer,^[3-11] spektroskopischer,^[12-16] und theoretischer^[17-21] Studien.^[22] Die Bildungswärme von 1,4-Didehydrobenzol **2a** wurde von Roth et al. zu $138.0 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt, woraus sich eine Reaktionsenthalpie für die Cyclisierung **1a** → **2a** von $8.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt.^[23] Für die Aktivierungsbarriere des Ringschlusses von **1a** wurde ein Wert von $28.7 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ gemessen. Für **2a** wurde ein Singulett-Grundzustand vorhergesagt, und Squires et al. konnten mit der Negativionen-Photoelektronenspektroskopie (NIPES) einen Singulett-Triplett-Abstand von $\Delta E_{\text{ST}} = -3.8 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmen.^[14] Vor kurzem gelang uns auch die Isolierung und IR-spektroskopische Charakterisierung von **2a**.^[15]



[*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. H. H. Wenk, Dipl.-Chem. A. Balster
Lehrstuhl für Organische Chemie II
der Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4353
E-mail: sander@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de

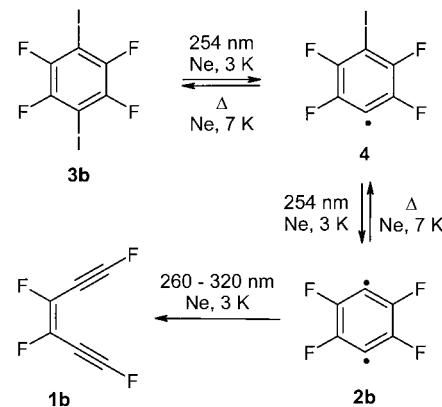
D. A. Hrovat, Prof. Dr. W. T. Borden
Department of Chemistry
University of Washington
Seattle, WA 98195-1700 (USA)

[**] W.S., H.H.W. und A.B. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, W.T.B. und D.A.H. der National Science Foundation für finanzielle Unterstützung.

Die experimentellen Daten von *p*-Didehydrobenzol **2a** haben zum Verständnis der biologischen Wirkung von Antitumorwirkstoffen des Calicheamicin-Typs beigetragen. Jetzt gilt es, die Diradikale **2** zu modifizieren, um ihre Reaktivität gezielt zu kontrollieren.^[24] Bisher ist es allerdings noch nicht gelungen, neben dem Grundkörper **2a** weitere Derivate von Didehydrobenzol zu isolieren und zu charakterisieren.

Dichtefunktionaltheorie(DFT)- und CASSCF-Rechnungen zufolge könnte 1,4-Didehydro-2,3,5,6-tetrafluorbenzol **2b** ein geeignetes Syntheseziel für die Isolation in kryogenen Matrices sein. Die Fluorsubstituenten an den terminalen Acetylenpositionen destabilisieren 1,3,4,6-Tetrafluorhex-3-en-1,5-diin **1b** gegenüber dem *p*-Didehydrobenzol **2b**, wodurch die Cyclisierung von **1b** nun um $7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ [UB3LYP/6-311++G(d,p)] exotherm wird. Die berechnete Barriere für die Ringöffnung von **2b** beträgt $37.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist damit beinahe doppelt so hoch wie für **2a** ($19.8 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[23]

1,4-Diod-2,3,5,6-tetrafluorbenzol **3b** sollte eine einfach erhältliche photochemische Vorstufe für **2b** sein, da bei der Photolyse von Iodbenzolen die C-I-Bindung unter Bildung von Phenylradikalen und Iodatomen gebrochen wird. Unter den Bedingungen der Matrixisolation können jedoch die photochemisch gebildeten Radikale im Allgemeinen den Matrixkäfig nicht verlassen, und es kommt zu einer schnellen thermischen Rekombination der Radikalpaare. Die Ausbeute an spektroskopisch nachweisbaren Radikalen wird dadurch stark vermindert. Dementsprechend führt die Bestrahlung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) von **3b** in Argon bei 3 K nicht zur Bildung ausreichender Mengen an 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorphenylradikal **4**, um den IR-spektroskopischen Nachweis zu ermöglichen. Nur mit der empfindlicheren und spezifischeren ESR-Spektroskopie konnten Spuren radikalischer Produkte detektiert werden.



Überraschenderweise führt die Bestrahlung (254 nm) von **3b** in Neon bei 3 K schnell zur Bildung einer neuen Verbindung mit intensiven IR-Absorptionen bei $1471, 1188, 942, 834$ und 693 cm^{-1} in mäßiger Ausbeute. Durch Vergleich mit dem auf UB3LYP-Niveau^[25] mit einem 6-311G(d,p)-Basissatz berechneten IR-Spektrum wurde diese Verbindung als Phenylradikal **4** identifiziert (Abbildung 1, Tabelle 1). Offenbar werden unter diesen Bedingungen die Radikalpaare durch Neonatome getrennt.^[16b] Wird die Matrix mehrere Minuten

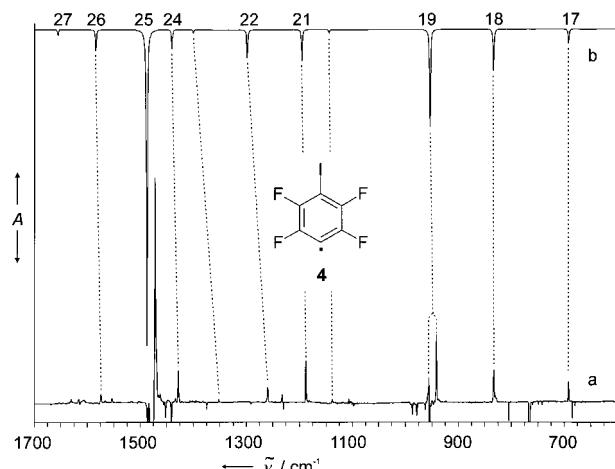


Abbildung 1. Photochemie von **3b** in festem Neon bei 3 K. a) Differenzspektrum. Nach oben zeigende Banden entstehen, nach unten zeigende Banden verschwinden bei 10 min Bestrahlung mit 254 nm. b) Berechnetes Spektrum (UB3LYP/6-311G(d,p), unskaliert) von Radikal **4**.

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten des 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorphenylradikals **4**.

Mode	Symmetrie	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{[a]}$ [cm^{-1}]	$I_{\text{rel,exp}}^{[b]}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}^{[c]}$ [cm^{-1}]	$I_{\text{rel,ber.}}$
17	b_2	692.9	0.09	693.2	0.05
18	a_1	833.6	0.14	834.1	0.13
19	b_2	941.9	0.29	954.3	0.31
		956.0	0.11		
20	b_2	1138.4	0.01	1144.8	0.01
21	a_1	1188.1	0.18	1195.1	0.10
22	b_2	1259.4	0.04	1298.1	0.09
23	a_1	1352.2	0.01	1400.2	0.01
24	a_1	1428.3	0.13	1440.9	0.06
25	b_2	1471.7	1.00	1487.2	1.00
26	a_1	1574.4	0.03	1584.8	0.07

[a] Neonmatrix, 3 K. [b] Relative Intensität bezogen auf die intensivste Absorption. [c] Berechnet auf dem B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau.^[29] Die Bandenlagen sind unskaliert. Die Zuordnung ist vorläufig und erfolgte aufgrund von Bandenlage und -intensität.

auf 7.5 K erwärmt, so rekombiniert **4** mit den Iodatomen unter Rückbildung der Ausgangsverbindung **3b**.

Bei längerer Bestrahlung von **3b** und **4** bei 3 K mit 254-nm-Licht entsteht eine weitere Verbindung, A, mit den intensivsten Absorptionen bei 1516, 1507, 1117 und 925 cm^{-1} . Wird die Matrix bei 7.5 K getempert, nehmen alle dem Radikal **4** und A zugeordneten IR-Absorptionen ab, und es wird **3b** gebildet (Abbildung 2). Verbindung A ist photolabil, und bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 260–320 nm entsteht eine weitere Substanz, B, mit der intensivsten IR-Absorption bei 2337 cm^{-1} . Verbindung B wurde durch Vergleich mit dem auf dem DFT-Niveau berechneten IR-Spektrum als Endiin **1b** identifiziert (Abbildung 3, Tabelle 2).

Sowohl die thermische Reaktion mit Iodatomen zu **3b** als auch die photochemische Bildung von **1b** legen nahe, Verbindung A die Struktur des *p*-Didehydrobenzols **2b** zuzuweisen. Demzufolge ergeben unsere Experimente, dass die UV-Bestrahlung von **3b** in einer Neonmatrix bei 3 K zu schrittweisem Verlust zweier Iodatome unter Bildung von **2b** führt, welches bei geringfügig längerwelliger Bestrahlung unter Ringöffnung zu **1b** reagiert.

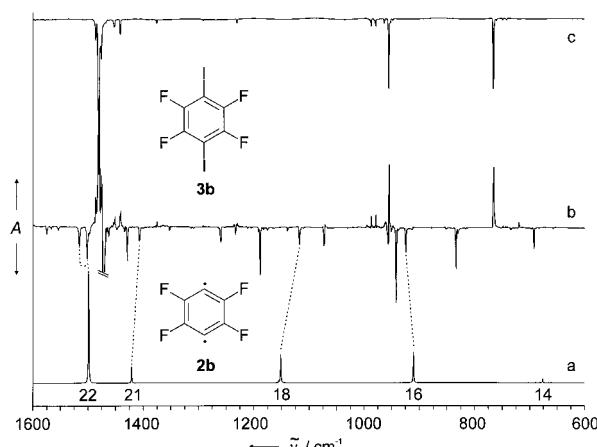


Abbildung 2. Thermische Reaktion der durch Bestrahlung von **3b** mit 254 nm (3 h) in einer Neonmatrix bei 3 K erhaltenen Produkte. a) Berechnetes Spektrum (CASSCF(8,8)/cc-pVDZ, skaliert mit einem Faktor von 0.91) von Singulett-**2b**. b) Differenzspektrum. Nach oben zeigende Banden entstehen, nach unten zeigende Banden verschwinden beim Tempern (7.5 K, 10 min). Mit unterbrochenen Linien markierte Banden werden **2b** zugeordnet, die übrigen Banden gehören zu Radikal **4**. c) IR-Spektrum von Diodotetrafluorbenzol **3b**, matrixisoliert in Neon bei 3 K.

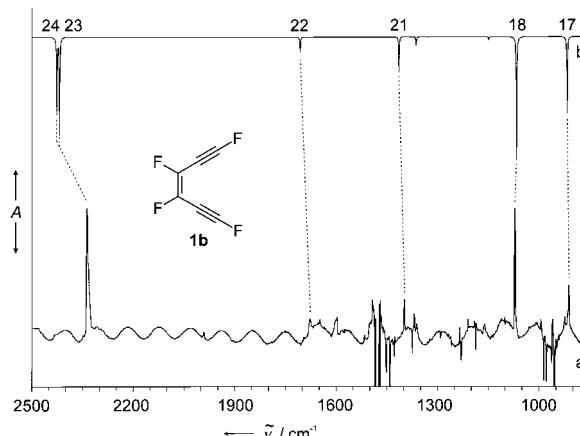


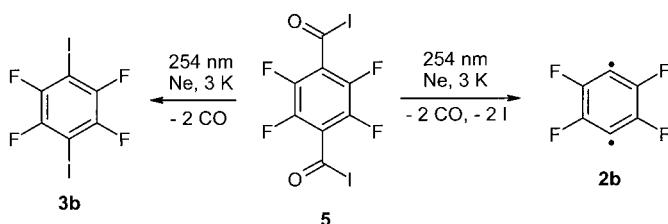
Abbildung 3. Photochemie des Diradikals **2b**. a) Differenzspektrum. Nach oben zeigende Banden entstehen, nach unten zeigende Banden verschwinden bei Bestrahlung mit 260–320 nm der durch vorherige 254 nm Bestrahlung (3 h) von **3b** in festem Neon bei 3 K erhaltenen Produkte. Mit unterbrochenen Linien markierte Banden werden Endiin **1b** zugeordnet. b) Berechnetes IR-Spektrum (B3LYP/6-311++G(d,p), unskaliert) von **1b**.

Tabelle 2. IR-spektroskopische Daten von 1,3,4,6-Tetrafluorhex-3-en-1,5-din **1b**.

Mode	Symmetrie	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{[a]}$ [cm^{-1}]	$I_{\text{rel,exp}}^{[b]}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}^{[c]}$ [cm^{-1}]	$I_{\text{rel,ber.}}$
14	a_1	–	–	576.3	0.01
15	b_2	–	–	591.4	0.00
16	a_2	–	–	680.0	0.00
17	b_2	912.5	0.32	918.3	0.62
18	a_1	1072.1	0.98	1067.3	1.00
19	b_2	–	–	1150.6	0.03
20	a_1	–	–	1363.0	0.07
21	b_2	1398.5	0.25	1414.1	0.28
22	a_1	1678.0	0.09	1707.0	0.13
23	a_1	2337.3	1.00	2418.6	0.79
24	b_2	–	–	2426.5	0.61

[a] Neonmatrix, 3 K. [b] Relative Intensität bezogen auf die intensivste Absorption. [c] Berechnet auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.^[29] Die Bandenlagen sind unskaliert. Die Zuordnung ist vorläufig und erfolgte aufgrund von Bandenlage und -intensität.

Das *p*-Didehydrobenzol **2b** konnte unabhängig auch durch Bestrahlung (254 nm, Neon, 3 K) von 2,3,5,6-Tetrafluorterephthaloyldiodid **5** erhalten werden. Die Photochemie von **5** ist komplex, und es ist unklar, ob **2b** direkt aus **5** gebildet wird oder ob durch Photodecarbonylierung zunächst **3b** entsteht, das in nachfolgenden photochemischen Stufen unter Verlust von Iodatomen zu **4** und **2b** reagiert.



Die Zuordnung des IR-Spektrums von **2b** wird durch (8/8)CASSCF-Rechnungen bestätigt, die das experimentelle Spektrum gut reproduzieren (Abbildung 2, Tabelle 3). Die einzige größere Abweichung ist die Aufspaltung der intensiven b_{2u} -symmetrischen $\nu(\text{C}-\text{F})$ -Schwingung in zwei Komponenten bei 1516 und 1502 cm^{-1} .

Tabelle 3. IR-spektroskopische Daten von Singulett-1,4-Didehydro-2,3,5,6-tetrafluorobenzol **2b**.

Mode	Symmetrie	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}^{[a]}$ [cm^{-1}]	$I_{\text{rel. exp.}}^{[b]}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}^{[c]}$ [cm^{-1}]	$I_{\text{rel. ber.}}$
14	b_{1u}	—	—	677	0.04
15	a_g	—	—	690	0.00
16	b_{2u}	924.6	0.59	911	0.28
17	b_{3g}	—	—	1148	0.00
18	b_{1u}	1117.3	0.44	1151	0.26
19	b_{2u}	—	—	1154	0.03
20	a_g	—	—	1360	0.00
21	b_{1u}	1406.6	0.37	1421	0.15
22	b_{2u}	1501.7	0.5	1499	1.00
		1516.1	0.5		
23	a_g	—	—	1560	0.00
24	b_{3g}	—	—	1610	0.00

[a] Neonmatrix, 3 K. [b] Relative Intensität bezogen auf die Summe der Komponenten der intensivsten Absorption (Mode 22). [c] Berechnet auf dem CASSCF(8,8)/cc-pVQZ-Niveau. Die Bandenlagen sind mit einem Faktor von 0.91 skaliert. Die Zuordnung ist vorläufig und erfolgte aufgrund von Bandenlage und -intensität.

UB3LYP/6-311++G(d,p)-DFT- ebenso wie (8/8)CASSCF- und CASPT2/cc-pVQZ-Ab-initio-Rechnungen ergeben, dass die niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände von **2b** beinahe entartet sind. Diesen Rechnungen zufolge hat **2b** einen Singulett-Grundzustand, der um $\Delta E_{\text{ST}} = -0.1$, -1.5 bzw. $-0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter dem niedrigsten Triplettzustand liegt. Der Singulett-Grundzustand des unsubstituierten *p*-Didehydrobenzols **2a**^[14] resultiert aus der Through-bond-Stabilisierung des aus der antisymmetrischen Kombination der nichtbindenden Atomorbitale (AOs) gebildeten Molekülorbitals (MO) gegenüber der symmetrischen Kombination.^[26] Die Fluorsubstituenten in **2b** hingegen stabilisieren das aus der symmetrischen Kombination der nichtbindenden AOs gebildete MO stärker als die antisymmetrische Kombination. Daher sind diese nichtbindenden MOs im fluorierten Derivat **2b** beinahe entartet und liegen energetisch deutlich näher zusammen als in *p*-Didehydrobenzol **2a**, wodurch die gerin-

gere Singulett-Triplett-Aufspaltung ΔE_{ST} von **2b** verglichen mit **2a** verursacht wird.

Da die für den Singulett- und den Triplettzustand von **2b** berechneten IR-Spektren sowohl auf dem UB3LYP- als auch auf dem CASSCF-Niveau beinahe identisch sind, kann der Grundzustand von **2b** nicht anhand der IR-Daten bestimmt werden. Die experimentelle Bestimmung des Grundzustandes wird erst möglich sein, wenn es gelingt, ESR-Spektren in Neonmatrices bei 3 K zu messen.

Experimentelles

Die Matrixexperimente wurden mit Standardtechniken mit einem Sumitomo-Heavy-Industries-RDK-408D-closed-cycle-Kryostaten durchgeführt. Die Matrices wurden durch Coabscheidung eines großen Überschusses Neon (Messer-Griesheim, 99.9999%) und der zu isolierenden Substanz auf einem kalten CsI-Fenster erhalten. Argonmatrices für die ESR-Spektroskopie wurden auf einem Saphirstab bei 15 K abgeschieden. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-Equinox-55-FTIR-Spektrometer mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} im Bereich von 400 – 4000 cm^{-1} gemessen. Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-Elexsys-E500-Spektrometer aufgenommen. Die Bestrahlungsversuche wurden mit einer Gräntzel-Hg-Niederdrucklampe (254 nm) und einer Osram-HBO-500W/2-Hg-Hochdrucklampe in einem Oriel-Gehäuse mit Quarzoptik und dichroitischem Spiegel (260–320 nm) durchgeführt. 1,4-Diodotetrafluorobenzol (Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die DFT- und CASSCF-Rechnungen wurden mit dem Gaussian-98-Programmpaket durchgeführt,^[27] die CASPT2-Rechnungen mit MOLCAS.^[28]

Eingegangen am 8. Dezember 2000 [Z 16242]

- [1] T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4082–4090.
- [2] K. C. Nicolaou, W. M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387–1416.
- [3] M. F. Semmelhack, J. J. Gallagher, T. Minami, T. Date, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11618–11619.
- [4] M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13–26.
- [5] K.-I. Iida, M. Hirama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8875–8876.
- [6] R. Unno, H. Michishita, H. Inagaki, Y. Suzuki, Y. Baba, T. Jomori, M. Moku, T. Nishikawa, M. Isobe, *Bioorg. Med. Chem.* **1997**, *5*, 903–919.
- [7] A. Evenzahav, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1835–1841.
- [8] K. K. Wang, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207–222.
- [9] M. Schmittel, M. Strittmatter, W. A. Schenk, M. Hagel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1015–1020.
- [10] T. Kaneko, M. Takahashi, M. Hirama, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1347–1349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1267–1268.
- [11] G. B. Jones, J. M. Wright, G. W. Plourde II, G. Hynd, R. S. Huber, J. E. Mathews, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1937–1944.
- [12] P. G. Wentholt, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6401–6412.
- [13] P. G. Wentholt, J. Hu, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11865–11871.
- [14] P. G. Wentholt, R. R. Squires, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5279–5290.
- [15] R. Marquardt, A. Balster, W. Sander, E. Kraka, D. Cremer, J. G. Radziszewski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1001–1005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 955–958.
- [16] a) H. H. Wenk, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 57–60; b) H. H. Wenk, W. Sander, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1837–1844.
- [17] E. Kraka, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 333–340.
- [18] S. G. Wierschke, J. J. Nash, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11958–11967.
- [19] P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4184–4190.
- [20] C. J. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6261–6269.
- [21] J. Graefenstein, A. M. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748–1761.
- [22] W. Sander, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 669–676.

- [23] W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765–1779.
 [24] E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8245–8264.
 [25] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
 [26] R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Mehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499–1509.
 [27] Gaussian 98 (Revision A.3), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
 [28] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, MOLCAS, Version4, University of Lund, **1997**.
 [29] Dieser Basissatz stammt aus der *Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database* der Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, Pacific Northwest Laboratory, PO Box 999, Richland, Washington 99352 (USA).

Terminale Borylenkomplexe als Quelle für das Borylen B–N(SiMe₃)₂: alternative Synthese und Struktur von [(OC)₅Cr=B=N(SiMe₃)₂]^{**}

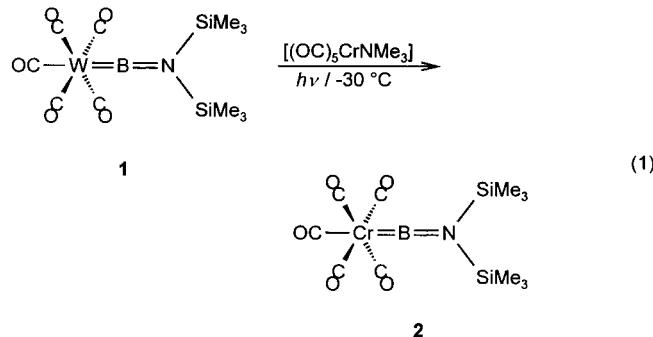
Holger Braunschweig,* Miriam Colling, Carsten Kollann, Hans G. Stammler und Beate Neumann

Die Bildung hypovalenter Borylene B–R – die Boranaloga der Carbene CR₂ – erfordert gewöhnlich drastische Reaktionsbedingungen: Die klassische Methode verläuft über die Reduktion von Trihalogenboranen bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C;^[1] alternativ dazu kann das Silylborylen B–SiPh₃ photochemisch bei –196 °C aus RB(SiPh₃)₂ (R = Me, 2,4,6-Me₃C₆H₂ (Mes)) in Kohlenwasserstoff-Matrizes gewonnen werden.^[2] In kondensierter Phase jedoch kann die reduktive^[3] bzw. photochemische Bildung^[4] von Spezies des Typs B–R lediglich aus der Art entsprechender Abfangprodukte gefolgert werden, einen direkten Beleg für das intermediäre Auftreten von Borylenen gibt es hier nicht – vor

allem das System MeBBr₂/2C₈K als eine Quelle für B–Me erscheint fragwürdig.^[5]

Bereits 1973 wurde erkannt, dass Borylenkomplexe als eine überaus nützliche Quelle für Borylene dienen können, besonders in solchen Fällen, wo die Verwendung gasförmiger Spezies versagt.^[1b] Seit 1995 berichteten wir mehrfach über verbrückte^[6] sowie terminale Borylenkomplexe^[7] des Typs [L_xM–B(R)–ML_x] bzw. [L_xM=BR]. Diese Verbindungen zeigen, dass es möglich ist, Borylene B–R in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls zu stabilisieren. Über verwandte Borylenkomplexe, allerdings mit Bor in höheren Koordinationszahlen, wurde ebenfalls in jüngerer Vergangenheit berichtet.^[8] Da die Synthese solcher Borylenkomplexe im Wesentlichen auf Salzeliminierungen beschränkt ist,^[6, 7, 8b] haben wir begonnen, Verbindungen des Typs [L_xM=BR] als mögliche Borylenquelle zu untersuchen, denn die Übertragung von B–R auf andere Metallzentren könnte eine alternative Syntheseroute für diese neuartige Substanzklasse eröffnen.

In einem einleitenden Experiment haben wir die photochemisch induzierte Übertragung des Aminoborylens BN(SiMe₃)₂ von [(OC)₅W=B=N(SiMe₃)₂] **1**^[7] auf [Cr(CO)₆] untersucht, da der erwartete Chromborylenkomplex [(OC)₅Cr=B=N(SiMe₃)₂] **2** bereits auf anderem Weg hergestellt werden konnte, und bekannt war, dass **2** unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil ist.^[7] **1** wurde bei –30 °C in Toluol in Gegenwart von drei Äquivalenten [Cr(CO)₆] bestrahlt. Nach 12 h zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zwei Signale bei δ = 86.6 (**1**) und 92.3 (**2**) in einem Verhältnis von 1:1, was die Bildung von **2** in 50% Ausbeute belegt. Längere Bestrahlungszeiten führten zu keiner deutlichen Veränderung des ¹¹B-NMR-Spektrums – eine vollständigere Umsetzung wurde offensichtlich durch die schlechte Löslichkeit von [Cr(CO)₆] in Toluol bei –30 °C verhindert. NMR-spektroskopische Untersuchungen entsprechender Reaktionen in THF gaben keine Anhaltspunkte für einen Intermetall-Borylentransfer, was möglicherweise auf Einschubreaktionen des Borylens in die C–O-Bindung des Lösungsmittels zurückgeführt werden kann.^[2] Die Photolyse von **1** in Gegenwart eines 1.5fachen Überschusses des besser löslichen [(OC)₅CrNMe₃] in Toluol bei –30 °C lieferte jedoch nach 12 h **2** in nahezu quantitativer Ausbeute gemäß Gleichung (1) (>95% laut ¹¹B-NMR-Spektrum).



Die Struktur von **2** in Lösung wurde durch IR- und NMR-spektroskopische Daten belegt, die denen einer unabhängig hergestellten Probe entsprechen.^[7] Da bis jetzt keine Struk-

[*] Dr. H. Braunschweig
 Department of Chemistry
 Imperial College
 London SW7 2AY (Großbritannien)
 Fax: (+44) 20-7594-5900
 E-mail: h.braunschweig@ic.ac.uk
 M. Colling, Dr. C. Kollann
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 52056 Aachen (Deutschland)
 Dr. H. G. Stammler, B. Neumann
 Universität Bielefeld
 Fakultät für Chemie, Anorganische Chemie III
 33615 Bielefeld (Deutschland)
 [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.