

DOI: 10.1002/ange.200603130

Metallvermittelte Diborierung von Alkinen mit [2]Borametalloarenophanen unter stöchiometrischen, homogen- und heterogenkatalytischen Bedingungen***Holger Braunschweig,* Thomas Kupfer, Matthias Lutz, Krzysztof Radacki, Fabian Seeler und Rainer Sigratz**Professor Manfred Christl zum 65. Geburtstag gewidmet*

Borverbindungen zählen zu den nützlichsten Reagentien für die Funktionalisierung ungesättigter organischer Substrate,^[1] und viele der so erhaltenen borylierten organischen Spezies sind von großer Bedeutung für zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese oder den Materialwissenschaften.^[2] Während der vergangenen 15 Jahre wurde eine Vielzahl übergangsmetallkatalysierter Syntheseverfahren für spezielle Organoborane entwickelt.^[3] Detaillierte Kenntnisse über Boryl- und Bis(boryl)komplexe, die gewöhnlich als Schlüsselintermediate auftreten, haben dazu beigetragen, diese homogenkatalysierten Reaktionen als Standardmethoden zu etablieren.^[4] Zwar ist die Hydroborierung die am besten bekannte dieser Reaktionen, aber bei der 1993 erstmals beschriebenen metallvermittelten Diborierung^[5] handelt es sich gleichfalls um eine vielfältig anwendbare Methode. Dabei

[*] Prof. H. Braunschweig, T. Kupfer, Dr. M. Lutz, Dr. K. Radacki, F. Seeler, R. Sigratz
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische 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 von der DFG unterstützt; T.K. dankt dem FCI für ein Promotionsstipendium. Wir danken der BASF AG für eine großzügige Chemikalienspende.



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

werden Diborane(4) an organische Substrate wie Alkine, Alkene, Diene oder α,β -ungesättigte Ketone addiert.^[3f,g] Der Mechanismus dieser homogenen Katalyse umfasst die oxidative Addition eines Diborans(4) an ein niedervalentes Metallzentrum, üblicherweise Pt^0 , unter Bildung eines *cis*-Bis(boryl)komplexes.^[4-6]

Genaue Kenntnisse über katalytisch wirksame Spezies ermöglichen die gezielte Entwicklung hoch selektiver Katalysatoren, die im Allgemeinen als der größte Vorteil der homogenen Katalyse angesehen wird.^[7] Dennoch beläuft sich der Anteil heterogenkatalytischer Verfahren an industriellen Prozessen auf rund 80%, da die Trennung von Katalysator und Produkten leichter ist und Heterogenkatalysatoren oft hinsichtlich ihrer Handhabung und Lebensdauer von Vorteil sind.^[8]

Im Zusammenhang mit unseren aktuellen Studien an [2]Borametalloarenophanen^[9] haben wir eine ausgeprägte Reaktivität der verbrückenden B-B-Bindung in Bezug auf die oxidative Addition an Pt^0 -Zentren beobachtet. Wir haben deshalb vermutet, dass die schwach gespannten, aber thermisch stabilen [2]Borametalloarenophane als geeignete Diboran(4)-Vorstufen für die Diborierung von Alkinen dienen können. Hier berichten wir über die metallvermittelte Insertion von Alkinen in die B-B-Brücken von [2]Borametalloarenophanen mit Chrom- und Eisenzentren. Diese Reaktion gelang unter homogen- wie heterogenkatalytischen Bedingungen. Sie stellt unseres Wissens die erste heterogenkatalysierte Diborierung eines ungesättigten organischen Substrats dar.

Die [2]Borametalloarenophane **1** und **2** wurden nach bekannten Vorschriften erhalten^[9c,10] und mit stöchiometrischen Mengen $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$ zu den [3]Boraplatinakomplexen **3** bzw. **4** umgesetzt (Schema 1).

Die oxidative Addition der Bor-Bor-Bindung an das Platinzentrum führt erwartungsgemäß^[9a] zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanzen (**3**: $\delta = 61.6$ ppm; **4**: $\delta = 62.2$ ppm) gegenüber denen der Ausgangs-

verbindungen (**1**: $\delta = 44.4$ ppm; **2**: $\delta = 46.3$ ppm). Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind breite Signale zu erkennen (**3**: $\delta = 11.35$ ppm; **4**: $\delta = 11.50$ ppm), welche die typischen ^{195}Pt -Satelliten ($J_{\text{P,Pt}} = 1127.6$ Hz (**3**), $J_{\text{P,Pt}} = 1154.6$ Hz (**4**)) und Halbwertsbreiten von rund 50 Hz aufweisen.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **3** und **4** (Abbildung 1)^[11] zeigen strukturelle Einzelheiten, die denen

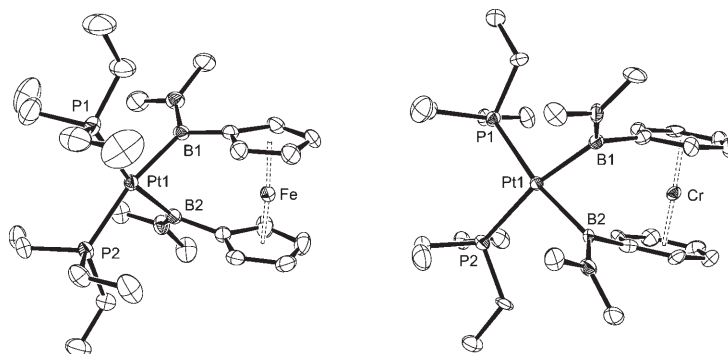
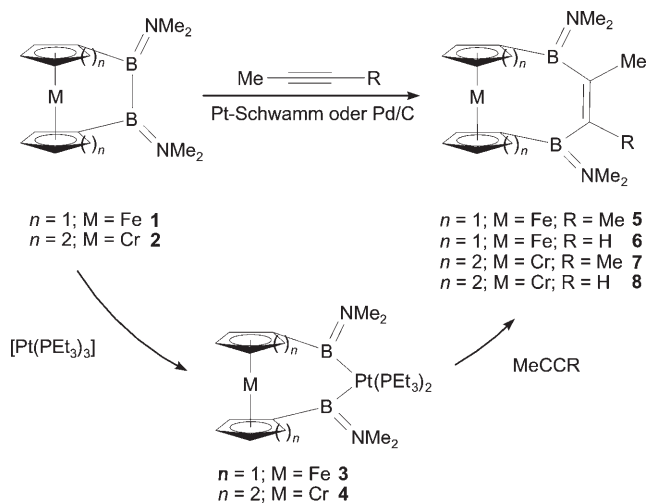


Abbildung 1. Strukturen von **3** (links) und **4** (rechts) im Kristall.

verwandter Komplexe entsprechen. So führt der Einschub des $\{\text{Pt}(\text{PET}_3)_2\}$ -Fragments in die B-B-Bindung zu einer deutlichen Abnahme der Spannung, was durch die im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen (**1**: $\alpha = 12.8^\circ$; **2**: $\alpha = 10.1^\circ$)^[9c] verkleinerten Kippwinkel $\alpha = 5.0^\circ$ (**3**) bzw. 4.2° (**4**) und eine nahezu parallele Ausrichtung der carbocyclischen Liganden zum Ausdruck kommt. Die Platinzentren sind verzerrt quadratisch-planar koordiniert und weisen Abstände und Bindungswinkel im erwarteten Bereich auf (**3**: Pt1-B1 2.116(3), Pt1-B2 2.109(3), Pt1-P1 2.3402(7), Pt1-P2 2.3322(7); B1-Pt1-B2 75.42(11), P1-Pt1-P2 100.75(3) – **4**: Pt1-B1 2.109(7), Pt1-B2 2.108(8); Pt1-P1 2.3319(17), Pt1-P2 2.3445(16); B1-Pt1-B2 76.1(3), P1-Pt1-P2 97.48(7)).^[4a,9a,12,13]

Um die vermutete Eignung der [2]Borametalloarenophane zur platinvermittelten Alkininsertion in die B-B-Bindung zu bestätigen, wurden die Verbindungen **3** und **4** isoliert und mit einem zehnfachen Überschuss Propin oder 2-Butin umgesetzt, was nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan die neuen *ansa*-Bis(boryl)alkene **5–8** lieferte. ^1H -NMR-Spektren von Lösungen dieser Produkte zeigen die charakteristischen Signale für den Me- (**5**, **7**) oder H-Substituenten (**6**, **8**) der verbrückenden $-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{R})$ -Einheit (**5**: $\delta = 1.91$ ppm (6H); **7**: $\delta = 1.96$ ppm (6H); **6**: $\delta = 2.14$ (3H), 6.44 ppm (1H); **8**: $\delta = 2.18$ (3H), 6.48 ppm (1H)). Bei **6** und **8** führt der Einbau des unsymmetrischen Propins zu vier Signalen für die Aminomethylgruppen in den ^1H -NMR-Spektren (**6**: $\delta = 2.61, 2.65, 2.68, 2.69$ ppm; **8**: $\delta = 2.66, 2.67, 2.70, 2.74$ ppm), während zwei entsprechende Resonanzen für **5** und **7** (**5**: $\delta = 2.63, 2.68$ ppm; **7**: $\delta = 2.65, 2.74$ ppm) darauf hindeuten, dass diese Komplexe in Lösung C_2 -symmetrisch sind. Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen für **5** ($\delta = 40.6$ ppm), **6** ($\delta = 40.5$ ppm), **7** ($\delta = 43.3$ ppm) und **8** ($\delta = 41.8, 43.1$ ppm) entsprechen denen der Ausgangsverbindungen **1** ($\delta = 44.4$ ppm) und **2** ($\delta = 46.3$ ppm). Obwohl auch **6** zwei chemisch nichtäquivalente Borkerne aufweist, sind die zu er-



Schema 1. Oxidative Spaltung der Bor-Bor-Bindung und Bildung der *ansa*-Bis(boryl)alkene.

wartenden zwei Signale nur für **8** zu beobachten.^[14] Aufgrund des Quadrupolmoments der benachbarten Boratome sind die ¹³C-NMR-Signale für die olefinischen Atome der Brücke verbreitert, sie konnten jedoch zweifelsfrei über zweidimensionale ¹³C, ¹H-NMR-Spektren mit langreichweitigen Kopplungen zugeordnet werden konnten (**5**: $\delta = 143.8$ ppm; **7**: $\delta = 144.3$ ppm; **6**: 139.3, 156.0 ppm; **8**: 139.1, 155.6 ppm).

Weiterhin wurde eine Röntgenstrukturanalyse für **7** durchgeführt (Abbildung 2).^[11] Die Methylgruppen der Bis-

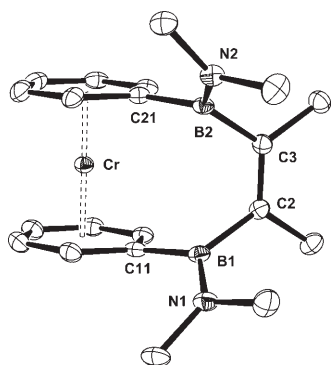


Abbildung 2. Struktur von **7** im Kristall.

(boryl)alken-Einheit sind mit Torsionswinkeln B1-C2-C3-B2 = -2.13° , C11-B1-C2-C3 = 78.12° und C21-B2-C3-C2 = -72.94° in *cis*-Stellung angeordnet. Weitere relevante Strukturdaten umfassen die B-C-Abstände (1.587(2), 1.581(2) Å) sowie den C-C-Abstand (1.351(2) Å), die im erwarteten Bereich für B-C-Einfach- bzw. C-C-Doppelbindungen liegen.^[12d,15] Während in **3** und **4** immer noch eine geringe Molekülspannung vorhanden ist, führt der Einbau der B-C=C-B-Brücke zur parallelen Anordnung der carbocyclischen Liganden in **7** (Kippwinkel $\alpha = 2.03(9)^\circ$).

In nachfolgenden Experimenten wurden die [2]Borame-talloarenophane **1** und **2** mit Propin oder 2-Butin in Gegenwart katalytischer Mengen [Pt(PEt₃)₃] oder eines fein verteilten Gruppe-10-Metalls umgesetzt (Tabelle 1). Typischerweise wurde ein verschleißbares Rohr mit dem *ansa*-Komplex, einem zehnfachen Überschuss Alkin und 5 Mol-% [Pt(PEt₃)₃] oder 6 Mol-% frisch hergestelltem

Pt-Schwamm befüllt und auf 80–100 °C erwärmt. Der Verlauf der Reaktion wurde mit Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt, und die erhaltenen Daten belegen den allmählichen Verbrauch der Ausgangsstoffe sowie die Bildung der Produkte **5–8**. Es sollte erwähnt werden, dass die NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf lösliche Neben- oder Zersetzungsprodukte enthalten. Die Reaktionszeiten waren von den Bedingungen (homogene oder heterogene Katalyse) sowie den organischen Substraten abhängig und betrugen 1–2 d für [Pt(PEt₃)₃] und 4–8 d für Pt-Metall. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Pentan wurden die reinen Produkte **5–8** in sehr guten Ausbeuten bis 95 % erhalten.

Entsprechende Experimente wurden außerdem mit kommerziell erhältlicher Pd-Aktivkohle unter ansonsten identischen Bedingungen ausgeführt. Die Reaktionszeiten waren mit 6–16 d länger als für Pt-Metall, doch die Produkte wurden wiederum in sehr hohen Ausbeuten und, wie Multikern-NMR-Experimente zeigten, ohne lösliche Nebenprodukte gebildet. Es sollte auch erwähnt werden, dass die [2]Boraarenophane **1** und **2** in Kontrollexperimenten ohne Pt und Pd unter ansonsten identischen Bedingungen nicht mit Propin oder 2-Butin reagierten.

Wir haben hier über erste Ergebnisse zur heterogenkatalysierten Diborierung von Alkenen in Gegenwart von fein verteiltem Pt oder Pd berichtet. Im Vergleich zu seinem leichteren Homologen zeichnet sich Pt durch eine höhere Reaktivität bei der Borylierung von Propin und 2-Butin aus.

Experimentelles

Alle experimentellen Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 2. August 2006

Online veröffentlicht am 8. November 2006

Stichwörter: Bor · Diborierungen · Heterogene Katalyse · Palladium · Platin

Tabelle 1: Vergleich der Reaktionsbedingungen für die Bildung der *ansa*-Bis(boryl)alkene **5–8**.

Katalysator	stöchiometrisch ^[a]		katalytisch ^[b]					
	3	4	[Pt(PEt ₃) ₃]		Pt		Pd	
<i>ansa</i> -Verbindung	3	4	1	2	1	2	1	2
Mol-% Katalysator ^[c]	–	–	5	5	6	6	6	6
mmol Propin	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
mmol 2-Butin	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
T [°C] ^[d]	[d]	[d]	80	80	100	100	100	100
t [d] (CH ₃ CCH)	[d]	[d]	1	1	5	4	6	8
t [d] (CH ₃ CCCH ₃)	[d]	[d]	2	2	8	7	14	16
Ausbeute ^[e] [%](CH ₃ CCH)	52	57	68	83	95	92	91	93
Ausbeute ^[e] [%](CH ₃ CCCH ₃)	58	51	75	80	89	87	90	93

[a] Für die stöchiometrischen Versuche wurden 0.17 mmol des entsprechenden [3]Boraplatinakomplexes eingesetzt. [b] Für die katalytischen Versuche wurden 0.17 mmol des entsprechenden *ansa*-Komplexes eingesetzt. [c] Bedingungen für Propin und 1-Butin. [d] Spontane Reaktion. [e] Ausbeuten an isoliertem Produkt nach Aufarbeitung.

[1] Übersichten: a) D. E. Kaufmann, D. S. Matteson, *Science of Synthesis, Boron Compounds*, Thieme, Stuttgart, **2005**; b) H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 675–683.

[2] a) A. Suzuki, N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483; b) F. Jäkle, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15, 293–307; c) D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2927–2931; d) H. Braunschweig, D. Rais, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8036–8038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7826–7828.

[3] a) A.-M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 609–631; b) H. C. Brown, B. Singaram, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 287–293; c) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179–1191; d) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, 53,

- 4957–5026; e) H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2547–2550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2441–2444; f) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; g) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402; h) T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 271–280; i) L.-B. Han, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 395–402.
- [4] a) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [5] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [6] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [7] a) J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6614–6641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456–6482; b) K. C. Gupta, H. K. Abdulkadir, S. Chand, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1398–1411; c) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**; d) M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126–135; e) F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.
- [8] *Catalysis from A to Z—A Concise Encyclopedia* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, zit. Lit.
- [9] a) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651; b) H. Braunschweig, M. Groß, M. Kraft, M. O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3282–3283; c) H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, C. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [10] M. Herberhold, U. Doerfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [11] Alle experimentellen Einzelheiten zu den Strukturösungen finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-616570 (**3**), CCDC-616569 (**4**) und CCDC-616568 (**7**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] a) N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037; b) D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694; c) C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404; d) G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [13] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720; c) C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165; d) R. L. Thomas, F. E. S. Souza, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1650–1656.
- [14] Zwei getrennte Signale konnten nur bei 161 MHz beobachtet werden. Bei kleineren Feldstärken zeigten die Verbindungen lediglich eine breite Resonanz in den ^{11}B -NMR-Spektren (**8**: 43.6 ppm).
- [15] a) N. Metzler, H. Nöth, M. Thomann, *Organometallics* **1993**, *12*, 2423–2425; b) G. Desurmont, R. Klein, S. Uhlenbrock, E. Laloë, L. Deloux, D. M. Giolando, Y. W. Kim, S. Pereira, M. Srebnik, *Organometallics* **1996**, *15*, 3323–3328.