

Accepted Article

Title: Intramolecular Borylation via Sequential B-Mes Bond Cleavage for the Divergent Synthesis of B,N,B-doped Benzo[4]helicenes

Authors: Julius Knoeller, Guoyun Meng, Xiang Wang, David Hall, Anton Pershin, David Beljonne, Yoann Olivier, Sabine Laschat, Eli Zysman-Colman, and Suning Wang

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201912340
Angew. Chem. 10.1002/ange.201912340

Link to VoR: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201912340>
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201912340>

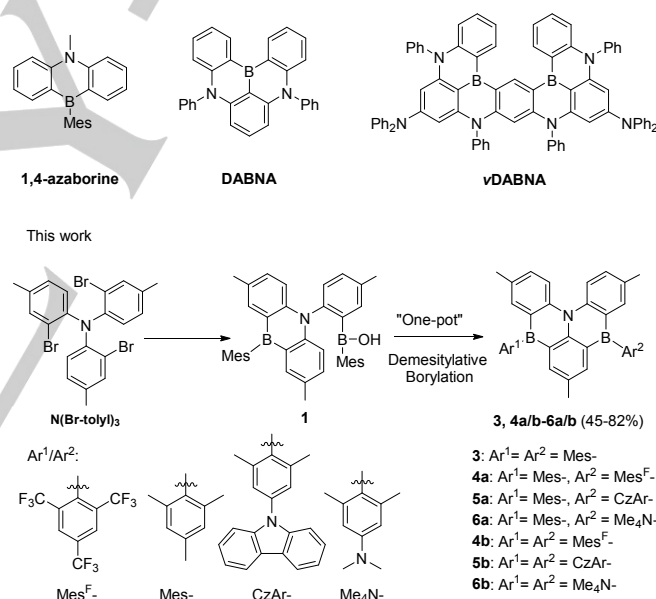
Intramolecular Borylation via Sequential B-Mes Bond Cleavage for the Divergent Synthesis of B,N,B-doped Benzo[4]helicenes

Julius A. Knöller^[a,c], Guoyun Meng^[b], Xiang Wang^[a], David Hall^[d,e], Anton Pershin^[e], David Beljonne^[e], Yoann Olivier^[f], Sabine Laschat^[c], Eli Zysman-Colman^{*[d]}, and Suning Wang^{*[a,b]}

Abstract: New symmetric and unsymmetric B,N,B-doped benzo[4]helicenes **3** - **6a/b** have been achieved in good yields, using a three-step process, starting from N(tolyl)₃ in a highly divergent manner (7 examples). A borinic acid functionalized 1,4-B,N-anthracene **1** was found to display unprecedented reactivity, acting as a convenient and highly effective precursor for selective formation of bromo substituted B,N,B-benzo[4]helicenes **2a/2b** via intramolecular borylation and sequential B-Mes bond cleavage in presence of BBr₃. Subsequent reaction of **2a/2b** with Ar-Li provided a highly effective toolbox for the preparation of symmetrically/unsymmetrically functionalized B,N,B-helicenes. Their high photoluminescence quantum yields along with the small ΔE_{ST} suggest the potential as thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs).

Replacing carbon atoms in the framework of polyaromatic hydrocarbons with boron (B-PAHs) provides a viable strategy for the synthesis of numerous functional materials. Despite their great application potential e.g. in organic optoelectronics, chemical sensing and organocatalysis, systematic investigation of B-PAHs is hampered by complex synthetic methods, especially for implementation of multiple boron centers into one molecule.^[1] Synthesis of B-PAHs typically relies on transmetallation^[1c,2] and/or electrophilic aromatic substitution involving a strong electrophile (BCl₃, BBr₃), also referred to as Friedel Crafts (FC) borylation^[1c,2b,4]. Lewis acids e.g. AlCl₃, in combination with a bulky amine NR₃ can activate the electrophile by formation of borenium ions [R₃N-BX₂]⁺.^[3k] Removal of the HX produced can occur through NR₃ or, most recently, through addition of triarylboranes BAry₃.^[3d,3i] Other methods include Wacker type cyclisations^[4], hydroboration with NHC borenium ions^[5] and construction of the targeted PAH framework around a pre-installed boron center via Yamamoto coupling^[6a] or Scholl reactions^[6b-c]. Pioneering work by Kawashima in the synthesis of 1,4-B,N-doped linear acenes^[2e-d,7h-i] for applications in OLEDs established the growing class of 1,4-azaborines^[7]. Embedding 1,4-azaborine units into the scaffold of benzo[4]helicene (DABNA and vDABNA in Scheme 1) by Hatakeyama et al. led to

the discovery of multi-resonance TADF (MR-TADF) in 2016.^[3h] In contrast to their charge transfer (CT) governed, donor-acceptor analogues^[8], MR-TADF molecules exhibit a narrow $\pi \rightarrow \pi^*$ emission band^[3h], improving the color purity of the corresponding OLEDs significantly. Notably, only a few MR-TADF emitters are known so far and optimization of their photophysical properties relies on early stage introduction of donor units, which greatly hinders a systematic exploration of this new class of emitters.^[3a,3d-e,3h] With the aim to achieve new B,N,B-doped helicenes such as **3** – an inverted DABNA with respect to B and N positions (Scheme 1), we discovered a new and highly effective borylation method using 1,4-B,N-anthracene borinic acid **1** as the precursor, which enabled the synthesis of a series of symmetric and unsymmetric B,N,B-benzo[4]helicenes. The details are presented herein.

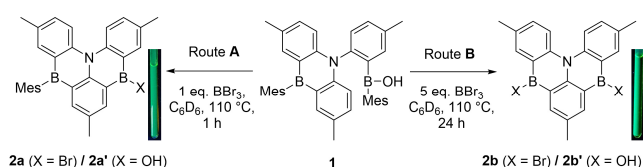


Scheme 1. Selected examples of 1,4-azaborine, B,N-benzo[4]helicene derivatives and the new borylation method for new B,N,B-benzo[4]helicenes.

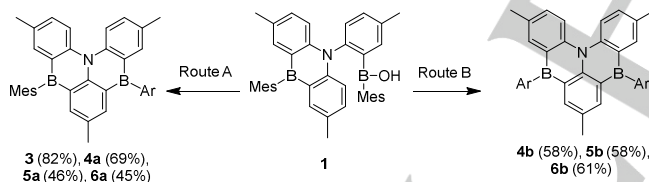
- [a] J. A. Knöller, Dr. X. Wang, Prof. Dr. S. Wang, Department of Chemistry, Queen's University, 90 Bader Lane, Kingston, Ontario, K7L 3N6, Canada, E-mail: sw17@queensu.ca
 [b] G. Meng, Prof. Dr. S. Wang, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, China
 [c] J. A. Knöller, Prof. Dr. S. Laschat, Institute for Organic Chemistry, Stuttgart University, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Germany)
 [d] D. Hall, Prof. Dr. E. Zysman-Colman, Organic Semiconductor Centre, EaStCHEM School of Chemistry, University of St Andrews, St Andrews, UK, KY16 9ST, E-mail: eli.zysman-colman@st-andrews.ac.uk
 [e] A. Pershin, Prof. Dr. D. Beljonne, Laboratory for Chemistry of Novel Materials, University of Mons, 7000, Mons, Belgium.
 [f] Dr. Y. Olivier, Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale & Laboratoire de Physique du Solide, Namur Institute of Structured Matter, Université de Namur, Rue de Bruxelles, 61, 5000 Namur, Belgium.

The borinic acid **1** was prepared from readily available N(Br-tolyl)₃ (Scheme 1) via transmetalation (*t*-BuLi and MesB(OMe)₂ in THF, -78 °C) in 65% yield. The attempted conversion of **1** to **3** via an intramolecular FC borylation surprisingly led to the identification of the ring closed and demethylated borinic acid **2a'** (Scheme 2) upon aqueous workup. To determine whether the B-Mes bond cleavage took place during the reaction or during the workup, the reaction of **1** with 1 equiv. BBr₃ for 1 h (Scheme 2, Route A) was tracked via NMR, which in fact resulted in an unsymmetric, ring-closed B-Br compound **2a** and mesitylene as the main products (cf. supporting information, SI, section S3). Increasing the amount of BBr₃ to 5 equiv. and the reaction time to 24 h

(Scheme 2, Route B) led to the cleavage of the second B-Mes bond in **1** and the selective formation of the symmetric ring closed B-Br compound **2b**. NMR tracking at RT revealed a stepwise reaction where **2a** is formed first, supposedly via a demesitylative borylation and then converted to **2b** via B-Mes bond cleavage and, surprisingly, a full conversion after 54 h (cf. SI, section S3). The role of the Mes groups as protection groups for reactive B moieties is related to a procedure for the preparation of B-functionalized 1,2-azaborines.^[9] To rule out the acid dependency of the two B-Mes bond cleavages, the reaction in the presence of 2.5 equiv. DIPEA (di-isopropylethylamine) to scavenge any HBr formed was tracked by NMR (cf. SI, section S3). Astonishingly, the formation of **2a** still took place, albeit with Mes-BBr₂ as the by-product instead of mesitylene, indicating a complicated reaction mechanism. The conversion of **2a** to **2b** however was inhibited by DIPEA, supporting that the second Mes group likely acts as an intramolecular H⁺ scavenger, in a manner similar to the previously reported reactivity of BAr₃ as an additive in FC borylations.^[3d,3]



Scheme 2. Route A: formation of the unsymmetric ring-closed B-Br compound **2a** and the borinic acid **2a'**, Route B: formation of the symmetric ring-closed B-Br **2b** and the borinic acid **2b'**. The B-Br intermediates **2a** and **2b** were identified via NMR, and further verified by identification of the borinic acids **2a'** and **2b'** via HRMS upon aqueous workup. Insets: photographs showing the characteristic fluorescence colour of **2a** and **2b** (λ_{ex} = 366 nm).



Scheme 3. Route A: Synthesis of **3** and the unsymmetric B,N,B-helicenes **4a** - **6a**: 1) BBr₃ (1 equiv.), toluene, 110 °C, 1 h, 2) Ar-Li (1.2 equiv.), THF or Et₂O, -78 °C to r.t., 12 h. Route B: Synthesis of the symmetric derivatives **4b** - **6b**: 1) BBr₃ (5 equiv.), toluene, 110 °C, 24 h, 2) Ar-Li (2.4 equiv.), THF or Et₂O, -78 °C to r.t., 12 h. Reactions were performed in sealed tubes and volatiles were removed between steps 1) and 2).

After establishing the reaction conditions for selective formation of symmetric and unsymmetric B,N,B-intermediates **2a/b**, compounds **3**, and **4a/b** to **6a/b** were prepared from **1** using Route A and B, respectively (Scheme 3), in a "one pot" manner. For example, after the formation of **2a**, the addition of Mes-Li (Route A) resulted in the isolation of the B,N,B-doped helicene **3** as a yellow solid in an excellent yield of 82%. Replacing Mes-Li with the desired Ar-Li via Route A or B, 3 pairs of B,N,B-helicenes **4a/b** - **6a/b** were isolated in 45% to 69% yields. Notably, during our investigation, **3** was reported by Hatakeyama et al.^[10] prepared by a one-pot transmetalation/ FC

borylation yielding **3** in 27% yield. Our methodology allows not only the preparation of **3** in a much higher overall yield (27% vs. 53%, starting from N(Br-tolyl)₃), but also the symmetric and unsymmetric decoration of the B,N,B-doped backbone in a highly divergent manner.

All B,N,B-benzo[4]helicenes and the precursor **1** are air stable and fully characterized by NMR, HRMS, and except for **5b** and **6a**, by single-crystal X-Ray diffraction analyses (cf. SI, section S9). Compound **3** exhibits helical chirality in the solid state (Figure 1a) with both enantiomers present in the unit cell. The dihedral angle between the peripheral tolyl rings (49.4 °) in **3** is much larger than that of [4]helicene (24.9 °)^[11a-b] and between those of [5]helicene (46.0 °)^[11c] and [6]helicene (58 °)^[11a-b]. Longer B-C bonds (1.523(2) Å - 1.572(1) Å) in **3** compared to the C-C bonds (1.33 Å - 1.44 Å)^[11d] in [4]helicene push the tolyl rings closer, giving rise to the increased distortion. The B-C bonds as well as the N-C bonds are typical single bonds^[3d], rendering the central BNC₄ units non-aromatic, in accordance with slightly positive NICS(0) values of 1.3 and 1.5 (cf. SI, Figure S82). Unsymmetric and symmetric functionalization resulted in similar structural features. Notably, as shown by the structure of **4a** (Figure 1b), the Mes^F derivatives **4a/b** exhibit short B-F contacts, similar to those reported by Jäkle and Marder et al.^[12]

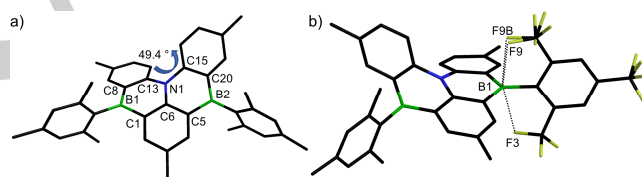


Figure 1. a) Crystal structure of **3** with selected bond lengths [Å]: B1-C1 1.532(2), B1-C8 1.572(1), B1-C22 1.534(1), B2-C5 1.562(1), B2-C15 1.539(2), B2-C31 1.566(1), N1-C6 1.414(1), N1-C13 1.422(1), N1-C20 1.417(1), C1-C6 1.396(1), C5-C6 1.423(1), C8-C13 1.461(1), C15-C20 1.411(1); b) Crystal structure of **4a** showing the rotational disorder of the CF₃ group and the short B-F contacts [Å]: B1-F3 2.655(2), B2-F9 2.551(7), B2-F9B 2.539(5). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Investigation of the photophysical properties of **3** - **6a/b** (Table 1, cf. SI, section S6) revealed only minor influence of the B functionalization on the absorption spectra (λ_{abs} = 458 nm - 461 nm) as shown by **3** and **6b** in Figure 2a. The narrow emission band of **3** (λ_{em} = 482 nm, Φ = 71%) with a small Stokes shift of 1087 cm⁻¹ corresponds to a small geometrical reorganization similar to that predicted for DABNA-1 (Figure 2a).^[13] Functionalization with Mes^F or carbazolyl groups (**4b/5b**) result in similar emission behavior albeit with higher quantum yields of 85% and 81%. The increase of Φ in **4b** can be rationalized by suppressed vibrational modes of the C-F bonds and rigidification through previously mentioned weak B-F interactions. Introduction of the amino donors in **6b** resulted in a weak (Φ = 18%) dual emission (Figure 2a) with a dominating, broad band (λ_{em} = 601 nm) and a minor band at λ_{em} = 481 nm. Computational studies via TD-DFT (cf. SI, section S7) suggest that the narrow absorption bands are π→π* transitions in the B,N,B-backbone and are comprised of the HOMO to LUMO transition for **3** and the HOMO-2 to LUMO transition for **6b** with

high oscillator strengths (Figure 2b). DFT calculations suggest the HOMO of **6b** being localized on the amino donor, resulting in a small oscillator strength ($f = 0.003$) consistent with the absence of the corresponding CT band from the absorption spectrum and the weak, broad emission. The narrow emission bands of **3** and **4b** are consistent with the DFT evaluations whereas the more accurate SCS-CC2^[13] method is required to describe the narrow $\pi \rightarrow \pi^*$ emission of **5b** correctly. The unsymmetric derivatives **4a** - **6a** exhibit similar photophysical properties compared to their symmetric counterparts. Investigation of the solvatochromism supports our assignment of electronic transitions in **3** - **6a/b** (cf. SI, section S6).

Determination of the singlet-triplet energy gap ΔE_{ST} (Table 1) in 1 wt% PMMA film revealed small ΔE_{ST} values ranging between 0.13 eV for **6b** and 0.19 eV for **4b** (Table 1) in agreement to the MR structure of **3** - **5a/b** as visualized by the computed difference density (SCS-CC2)^[13] for **3**, **4b** and **5b** (Figure 2c) and the CT structure (TD-DFT)^[8] of **6a/b** (Figure 2b). Notably, computational analysis of **6b** on SCS-CC2 level predicted a MR structure (Figure 2c) contrary to the observed CT behavior, revealing the limitations of this method (cf. SI, section S8). Most recently, **3** has been employed as an efficient MR-TADF emitter in an OLED.^[10] However, we were not able to demonstrate TADF properties for **4a/b** to **6a/b**, although the determined ΔE_{ST} values and a rare increasing emission intensity with increasing temperature observed for **5a/b** and **6a/b** strongly support TADF properties (cf. SI, section S6). For electrochemical data please refer to SI, section S6.

Table 1. Selected photophysical properties of the symmetric B,N,B-helicenes **3**, **4b** - **6b**.

Cmpd.	λ_{abs} [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	λ_{em} [nm] ^[a]	Φ [%] ^[a]	Stokes shift [cm ⁻¹]	ΔE_{ST} [eV] ^[b]
3	458 (26000)	482	71	1087	0.18
4b	459 (23000)	487	85	1253	0.19
5b	461 (31000)	486	81	1116	0.17
6b	461 (26000)	481, 601	18	902, 5053	0.13

[a] in N₂ saturated CH₂Cl₂ ($c = 2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $\lambda_{ex} = 435$ nm), Φ determined with an integration sphere [b] calculated from the fluorescence/phosphorescence maxima λ_F/λ_P measured at 298 K/ 77K in a 1wt% PMMA film: $\Delta E_{ST} = 1240/\lambda_F - 1240/\lambda_P$.

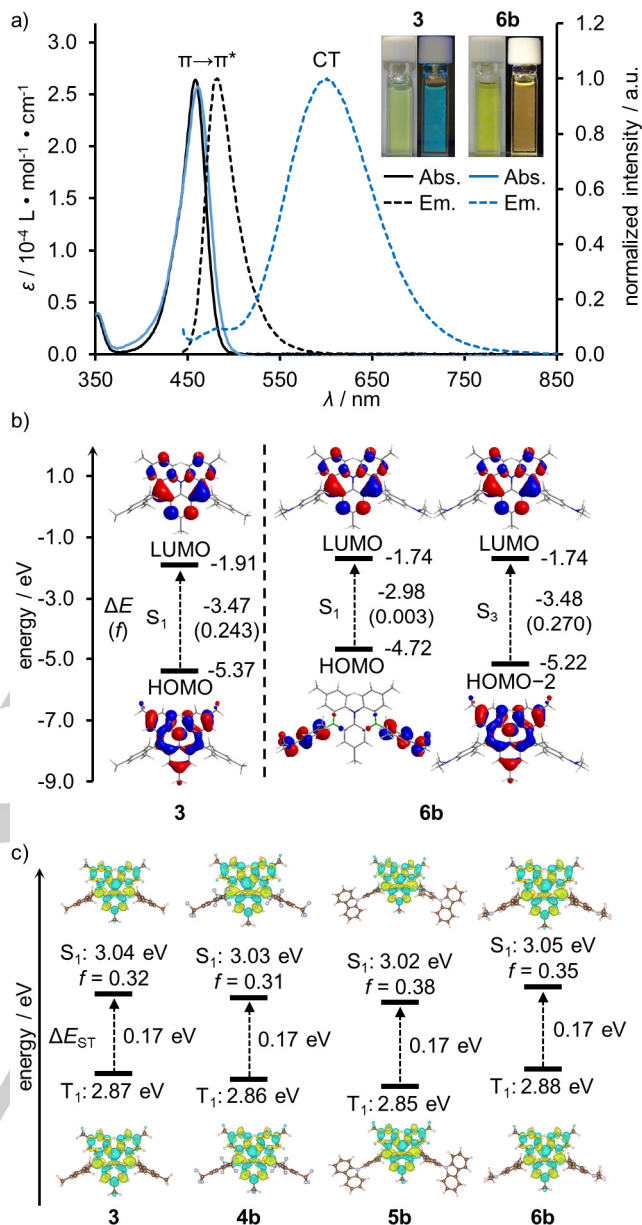


Figure 2. a) UV/Vis absorption/emission spectra of **3** and **6b** in CH₂Cl₂ ($c = 2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $\lambda_{ex} = 435$ nm), insets: photographs showing the corresponding (fluorescence) colour ($\lambda_{ex} = 366$ nm); b) S₁ and S₁/S₃ vertical excitations for **3** and **6b** with excitation energies, oscillator strengths and contributing orbitals (B3LYP/ 6-31G(d), $a = 0.03$); c) S₁/T₁ vertical excitation energies, oscillator strengths and difference density maps for **3**, **4b** - **5b** (SCS-CC2, cc-pVDZ). Blue/ green indicates decrease/ increase of e⁻ density.

In summary, 1,4-B,N-anthracene borinic acid **1** has been found to display a previously unknown reactivity, undergoing an intramolecular borylation and sequential B-Mes bond cleavage to form **2a/b**. This reaction proceeds slowly at RT and accelerates at high T, which could pave the way for new, milder procedures for the preparation of B-doped PAHs with high yields and functional group tolerance. Furthermore, the potential of this B-PAH synthesis has been demonstrated by the successful and highly divergent synthesis of a series of B,N,B-doped

benzo[4]helicenes. These new highly fluorescent compounds are promising candidates for the development of OLED materials displaying high photoluminescence quantum yield and narrow emission. Further investigation of the reaction mechanism and the substrate scope are currently undertaken in our laboratory.

Acknowledgements

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Leverhulme Trust (RPG-2016-47) for financial support. J. A. Knöller thanks the Baden Württemberg Stiftung for a scholarship as well as Queen's and Stuttgart University for enabling this research through the Dual Degree Masters program.

Keywords: synthetic methods • boron • luminescence • B,N,B-benzo[4]helicenes • divergent synthesis

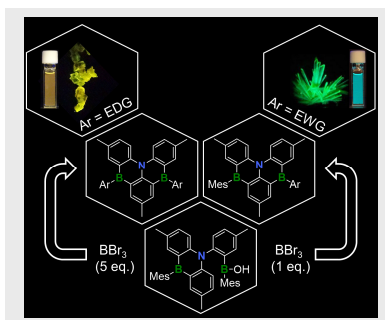
- [1] a) M. Hirai, N. Tanaka, M. Sakai, S. Yamaguchi, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8291–8331; b) S. K. Møllerup, S. Wang, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 77–89; c) E. von Grotthuss, A. John, T. Kaese, M. Wagner, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 37–53; d) L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846–863; e) A. Escande, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6257–6274; f) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [2] a) T. L. Wu, M. J. Huang, C. C. Lin, P. Y. Huang, T. Y. Chou, R. W. Chen-Cheng, H. W. Lin, R. S. Liu, C. H. Cheng, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 235–240; b) A. John, M. Bolte, H. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5588–5592; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5680–5684; c) L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6108–6111; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6224–6227; d) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2007**, 3204–3206; e) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2004–2007.
- [3] a) Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nat. Photonics* **2019**, DOI 10.1038/s41566-019-0476-5; b) G. Meng, X. Chen, X. Wang, N. Wang, T. Peng, S. Wang, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1–14; c) S. Nakatsuka, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13562–13565; d) K. Matsui, S. Oda, K. Yoshiura, K. Nakajima, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1195–1198; e) X. Liang, Z. P. Yan, H. B. Han, Z. G. Wu, Y. X. Zheng, H. Meng, J. L. Zuo, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 11486–11490; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11486–11490; f) D. T. Yang, T. Nakamura, Z. He, X. Wang, A. Wakamiya, T. Peng, S. Wang, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6741–6745; g) S. Nakatsuka, H. Gotoh, K. Kinoshita, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5087–5090; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5169–5172; h) T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777–2781; i) M. Numano, N. Nagami, S. Nakatsuka, T. Katayama, K. Nakajima, S. Tatsumi, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 11574–11577; j) H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581–13585; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13785–13789; k) M. J. Ingleson, *Synlett* **2012**, 23, 1411–1415; l) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614–18617.
- [4] T. Kaehler, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11379–11384.
- [5] a) M. Farrell, C. Mu, D. Bialas, M. Rudolf, K. Menekse, A. Krause, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9096–9104; b) J. M. Farrell, D. Schmidt, V. Grande, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11846–11850; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12008–12012.
- [6] For Yamamoto coupling refer to: a) K. Schickedanz, T. Trageser, M. Bolte, H. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15808–15810; for Scholl reactions refer to: b) C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12206–12210; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12372–12376; c) S. Saito, K. Matsuo, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9130–9133.
- [7] a) M. Ando, M. Sakai, N. Ando, M. Hirai, S. Yamaguchi, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5500–5504; b) Z. X. Giustra, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184–1194; c) G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4353–4368; d) J. Y. Wang, J. Pei, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1139–1146; e) X. Liu, Y. Zhang, B. Li, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8333–8337; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8473–8477; f) S. Xu, F. Haeflner, B. Li, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6795–6799; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6913–6917; g) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177–10180; h) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3833–3836; i) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2009**, 1894–1896.
- [8] a) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238; b) T. T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gigmes, F. Dumur, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 282–308; c) Y. Liu, C. Li, Z. Ren, S. Yan, M. R. Bryce, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020; d) M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 160544.
- [9] A. W. Baggett, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15259–15264.
- [10] S. Oda, B. Kawakami, R. Kawasumi, R. Okita, T. Hatakeyama, *Org. Lett.* **2019**, DOI: 10.1021/acs.orglett.9b03342.
- [11] a) Y. Shen, C. F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463–1535; b) R. H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 649–660; c) V. Bereznaia, M. Roy, N. Vanthuyne, M. Villa, J. V. Naubron, J. Rodriguez, Y. Coquerel, M. Gingras, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18508–18511; d) F. L. Hirshfeld, S. Sandler, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2108–2125.
- [12] a) X. Yin, J. Chen, R. A. Lalancette, T. B. Marder, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9761–9765; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9919–9923; b) Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, M. Meier, J. Brand, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922–5927.
- [13] A. Pershin, D. Hall, V. Lemaire, J. C. Sancho-Garcia, L. Muccioli, E. Zysman-Colman, D. Beljonne, Y. Olivier, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–5.

Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 1:

COMMUNICATION

Borylation: A new and divergent intramolecular borylation method has been found to be highly effective for the synthesis of a variety of symmetrically and unsymmetrically functionalized B,N,B-[4]helicenes with potential applications as TADF emitters in OLEDs.



J. A. Knöller, G. Meng, X. Wang, D. Hall, A. Pershin, D. Beljonne, Y. Olivier, S. Laschat, E. Zysman-Colman*, and S. Wang*

Page No. – Page No.
Intramolecular Borylation via Sequential B-Mes Bond Cleavage for the Divergent Synthesis of B,N,B-doped Benzo[4]helicenes

Layout 2:

COMMUNICATION

((Insert TOC Graphic here))

Author(s), Corresponding Author(s)*

Page No. – Page No.

Title

Text for Table of Contents

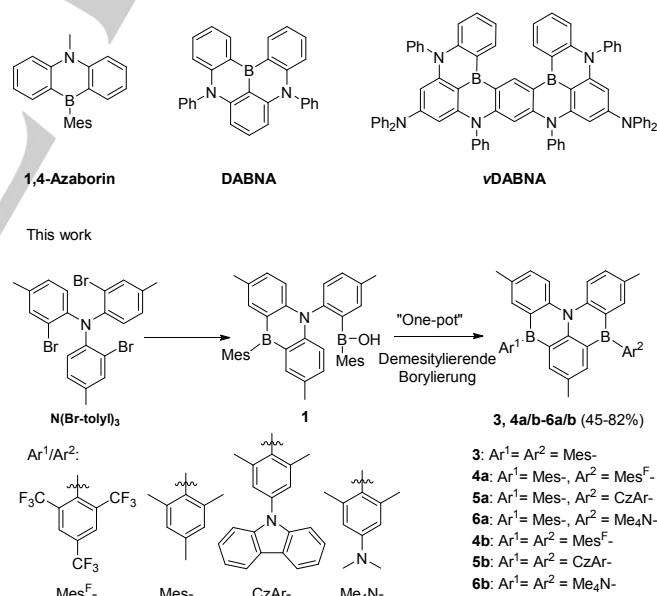
Divergente Synthese von B,N,B-Benzo[4]helicenen durch intramolekulare Borylierung unter sequentieller B-Mes Bindungsspaltung

Julius A. Knöller^[a,c], Guoyun Meng^[b], Xiang Wang^[a], David Hall^[d,e], Anton Pershin^[e], David Beljonne^[e], Yoann Olivier^[f], Sabine Laschat^[c], Eli Zysman-Colman^{*[d]}, and Suning Wang^{*[a,b]}

Abstract: Symmetrisch und unsymmetrisch substituierte B,N,B-benzo[4]helicene konnten in einem dreistufigen Verfahren, ausgehend von N(tolyl)₃ in hohen Ausbeuten dargestellt werden (7 Beispiele). Die unerwartete Reaktivität des Borinsäure funktionalisierten 1,4-B,N-anthracenes **1** gegenüber BBr₃ erlaubte die einfache Darstellung der Bromo-B,N,B-Benzo[4]helicene **2a/b** durch intramolekulare Borylierung und stufenweisen B-Mes Bindungsbruch. Umsetzung der reaktiven Verbindungen **2a/b** mit Ar-Li ermöglichte die hoch divergente Synthese von symmetrisch/unsymmetrisch funktionalisierten B,N,B-Helicenen. Eine Kombination aus hohen Quantenausbeuten und kleinem ΔE_{ST} unterstreicht das Potential der neuen Verbindungen als thermally activated delayed fluorescence (TADF) Emitter für organische Leuchtdioden (OLEDs).

Der Einbau von Boratomen in das Kohlenstoffgerüst von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (B-PAK) ist eine effektive Strategie für die Entwicklung von Funktionsmaterialien. Trotz des großen Anwendungspotentials von B-PAK u.a. in organischer Optoelektronik, Sensorik und Organokatalyse erschwert deren komplizierte Synthese eine systematische Erforschung, speziell beim Einbau mehrerer Boratome in ein Molekül.^[1] Die Synthese von B-PAK erfolgt typischerweise durch Transmetallierung^[1c,2] und/oder elektrophile aromatische Substitution hochreaktiver Elektrophile (BCl₃/BBr₃), auch Friedel Crafts (FC) Borylierung^[1c,2b,4] genannt. Lewisäuren wie z.B. AlCl₃ können, zusammen mit sterisch anspruchsvollen Aminen NR₃, das Elektrophil durch Bildung sogenannter Borenium Ionen [R₃N-BX₂]⁺ aktivieren.^[3k] Eine Entfernung des in FC Borylierungen produzierten HX kann durch NR₃ oder neuerdings auch durch Triarylboran BAr₃ erfolgen.^[3d,3j] Spezifischere Synthesemethoden umfassen Wacker Zyklisierungen^[4], Hydroborierung mit NHC Borenium Ionen^[5] sowie den Aufbau des PAK Gerüsts um ein vorinstalliertes Boratom durch Yamamoto Kupplung^[6a] oder Scholl Reaktionen^[6b-c]. Die Synthese von linearen,

1,4-B,N-acenen^[2e-d,7h-i] für die Anwendung in OLEDs durch Kawashima begründete die Klasse der 1,4-Azaborine^[7]. Neuerdings führte der Einbau des 1,4-B,N-Strukturmotives in das Gerüst von Benzo[4]helicene (DABNA und vDABNA in Schema 1) zur Entdeckung von Multiresonanz TADF (MR-TADF) durch Hatakeyama et al.^[3h]. Im Gegensatz zu ihren charge-transfer (CT) emittierenden Donor-Akzeptor Analoga^[8] besitzen MR-TADF Moleküle eine scharfe π→π* Emission, welche die Farbtreue entsprechender OLEDs signifikant erhöht. Zurzeit sind nur wenige MR-TADF Moleküle bekannt, deren Optimierung auf der frühzeitigen Einführung von Donorgruppen in die Molekülstruktur basiert was eine systematische Erforschung dieser neuen Emittierklasse erschwert.^[3a,3d-e,3h] Mit dem Ziel neuer B,N,B-Helicene wie z.B. **3** – ein invertiertes DABNA in Bezug auf B und N Atome, haben wir eine neue, hoch effiziente Borylierung entdeckt. Ausgehend von der Borinsäure **1** konnten wir so eine Serie von symmetrischen/unsymmetrischen B,N,B-Benzo[4]helicenen herstellen (Schema 1).

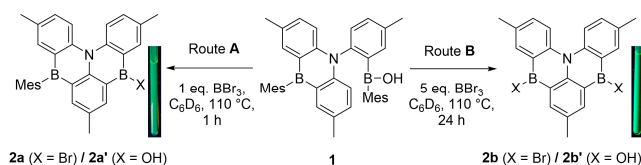


Schema 1. Beispiele für 1,4-Azaborin, B,N-Benzo[4]helicene und die neue Borylierungsmethode für die Darstellung von B,N,B-Benzo[4]helicenen.

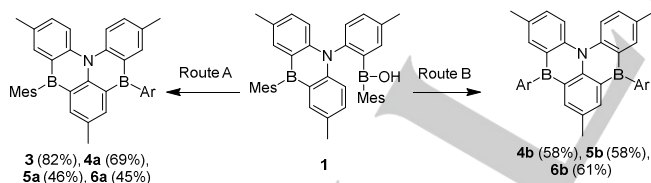
Die Borinsäure **1** wurde durch Transmetallierung (*t*-BuLi und MesB(OMe)₂ in THF, -78 °C) aus N(Br-tolyl)₃ (Schema 1) in 65% Ausbeute dargestellt. Die Umsetzung von **1** zu **3** in einer FC Borylierung führte überraschenderweise zu Identifizierung der demesitylierten Borinsäure **2a'** nach wässriger Aufarbeitung. Um die Spaltung der B-Mes Bindung (während Reaktion oder Aufarbeitung?) zu untersuchen, wurde die

- [a] J. A. Knöller, Dr. X. Wang, Prof. Dr. S. Wang, Department of Chemistry, Queen's University, 90 Bader Lane, Kingston, Ontario, K7L 3N6, Canada, E-mail: sw17@queensu.ca
- [b] G. Meng, Prof. Dr. S. Wang, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, China
- [c] J. A. Knöller, Prof. Dr. S. Laschat, Institute for Organic Chemistry, Stuttgart University, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Germany)
- [d] D. Hall, Prof. Dr. E. Zysman-Colman, Organic Semiconductor Centre, EaStCHEM School of Chemistry, University of St Andrews, St Andrews, UK, KY16 9ST, E-mail: eli.zysman-colman@st-andrews.ac.uk
- [e] A. Pershin, Prof. Dr. D. Beljonne, Laboratory for Chemistry of Novel Materials, University of Mons, 7000, Mons, Belgium.
- [f] Dr. Y. Olivier, Unité de Chimie Physique Théorique et Structurale & Laboratoire de Physique du Solide, Namur Institute of Structured Matter, Université de Namur, Rue de Bruxelles, 61, 5000 Namur, Belgium.

Reaktion von **1** mit 1 equiv. BBr_3 (Schema 2, Route A) via NMR verfolgt. Tatsächlich erfolgte ein selektiver Ringschluss in **1** unter B-Mes Spaltung zu der B-Br Verbindung **2a** unter Freisetzung von Mesitylen (siehe Hintergrundinformationen (SI), Abschnitt S3). Eine Erhöhung der BBr_3 Menge auf 5 equiv. und der Reaktionszeit auf 24 h (Schema 2, Route B) resultierte in der selektiven Bildung der symmetrischen B-Br Verbindung **2b** durch Spaltung der zweiten B-Mes Bindung. Die Rolle der Mes Gruppen als Schutzgruppen für reaktive Borspezies erinnerte dabei entfernt an eine Vorschrift zur B-Funktionalisierung von 1,2-Azaborinen.^[9] Interessanterweise erfolgt die Reaktion auch bei RT unter vollständigem Umsatz von **1** nach 54 h. Dabei wurde zuerst **2a** durch eine demesitylierende Borylierung gebildet und dann weiter zu **2b** umgewandelt. Um den Einfluss von HBr auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurde die Reaktion in Gegenwart von 2.5 equiv. DIPEA (Di-*isopropylethylamin*) per NMR verfolgt. Die Bildung von **2a** fand nun unter Entwicklung von Mes- BBr_2 anstatt Mesitylen statt, was auf einen komplizierten Mechanismus des Ringschlusses hindeutet. Die Umwandlung von **2a** zu **2b** hingegen konnte nicht beobachtet werden, sodass die zweite B-Mes Gruppe, ähnlich zu der bekannten Reaktivität von BAr_3 in FC Borylierungen^[3d,3i], als intramolekulares Abfangreagenz für H^+ zu sehen ist.



Schema 2. Route A: Darstellung der unsymmetrischen B-Br Verbindung **2a** und der Borinsäure **2a'**, Route B: Darstellung der unsymmetrischen B-Br Verbindung **2b** und der Borinsäure **2b'**. Die B-Br Verbindungen **2a/b** wurden via NMR charakterisiert und deren Existenz durch HRMS von **2a'/b'** nach wässriger Aufarbeitung nachgewiesen. Die Fotografien zeigen die Fluoreszenz von **2a/b** ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$).



Schema 3. Route A: Synthese von **3** und den unsymmetrischen B,N,B-Helicenen **4a** - **6a**: 1) BBr_3 (1 equiv.), Toluol, 110°C , 1 h, 2) Ar-Li (1.2 equiv.), THF oder Et_2O , -78°C - RT, 12 h. Route B: Synthese von **3** und den symmetrischen B,N,B-Helicenen **4b** - **6b**: 1) BBr_3 (5 equiv.), Toluol, 110°C , 24 h, 2) Ar-Li (2.4 equiv.), THF oder Et_2O , -78°C - RT, 12 h. Die Reaktionen wurden in geschlossenen Reaktionsgefäßen unter Entfernung aller flüchtigen Verbindungen zwischen den Schritten 1) und 2) durchgeführt.

Nach Etablierung der selektiven Synthese der B,N,B-Intermediate **2a/b** wurden die Derivate **3** sowie **4a/b** - **6a/b** ausgehend von **1** nach Route A/B in einem one-pot Verfahren dargestellt (Schema 3). Beispielsweise konnte **3** durch Zugabe von Mes-Li zu **2a** als gelber Feststoff in einer exzellenten Ausbeute von 82% isoliert werden. Die Verwendung

anderer Organolithiumverbindungen via Route A/B erlaubte die Synthese von 3 Paaren an B,N,B-Helicenen **4a/b** - **6a/b** in 45 bis 69% Ausbeute. Die Synthese von **3** durch Transmetallierung/FC Borylierung in 27% Ausbeute wurde während unserer Untersuchungen von Hatakeyama et al. publiziert.^[10] Im Vergleich erlaubt unsere Methode nicht nur die Darstellung von **3** in deutlich höherer Ausbeute (27% vs. 53% ausgehend von $\text{N}(\text{Br-tolyl})_3$) sondern auch die symmetrische/unsymmetrische Funktionalisierung des B,N,B-Gerüsts mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen.

Alle B,N,B-Benzo[4]helicene und die Vorstufe **1** sind luftstabil und wurden vollständig via NMR, HRMS und, mit Ausnahme von **5b** und **6a** per Einkristallröntgenbeugung (siehe SI, Abschnitt S9) charakterisiert. Die Festkörperstruktur von **3** (Abbildung 1a) zeigt dabei eine helikale Chiralität und kristallisiert mit beiden Enantiomeren in einer Elementarzelle. Der Diederwinkel zwischen den peripheren Tolyringen (49.4°) ist deutlich größer als der von [4]Helicen (24.9°)^[11a-b] und liegt zwischen [5]Helicen (46.0°)^[11c] sowie [6]Helicen (58°)^[11a-b]. Im Vergleich zu den C-C Bindungen (1.33 \AA - 1.44 \AA)^[11d] in [4]Helicen drücken die längeren B-C Bindungen ($1.523(2) \text{ \AA}$ - $1.572(1) \text{ \AA}$) in **3** die Tolyringe näher zusammen, was die Verzerrung erklärt. Die BNC_4 Einheiten in **3** enthalten typische B-C und N-C Einfachbindungen^[3d] womit die BNC_4 Einheiten nicht aromatisch sind, was im Einklang mit positiven NICS(0) Werten von 1.3 und 1.5 steht (siehe SI, Abbildung S82). Symmetrische/unsymmetrische Funktionalisierung resultierte in ähnlichen Festkörperstrukturen. Die Mes^F Derivate **4a/b** zeigten, wie auch ähnliche Verbindungen von Jäkle und Marder et al.^[12], schwache B-F Wechselwirkungen (WW) wie beispielhaft für **4a** dargestellt (Abbildung 1b).

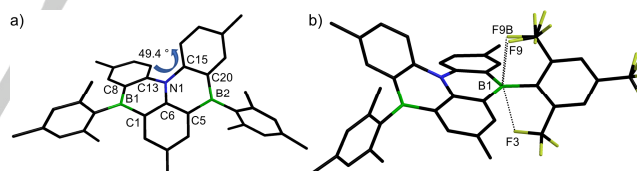


Abbildung 1. a) Kristallstruktur von **3**, ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-C1 1.532(2), B1-C8 1.572(1), B1-C22 1.534(1), B2-C5 1.562(1), B2-C15 1.539(2), B2-C31 1.566(1), N1-C6 1.414(1), N1-C13 1.422(1), N1-C20 1.417(1), C1-C6 1.396(1), C5-C6 1.423(1), C8-C13 1.461(1), C15-C20 1.411(1); b) Kristallstruktur von **4a** mit Fehlordnung der CF_3 Gruppe und kurzen B-F Abständen [Å]: B1-F3 2.655(2), B2-F9 2.551(7), B2-F9B 2.539(5). Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Auch die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von **3** - **6a/b** (Tabelle 1, Details siehe SI, Abschnitt S6) zeigte nur einen geringen Einfluss der B-Funktionalisierung auf die Absorption ($\lambda_{\text{abs}} = 458 \text{ nm}$ - 461 nm) wie beispielhaft für **3** und **6b** gezeigt (Abbildung 2a). Die scharfe Emission von **3** ($\lambda_{\text{em}} = 482 \text{ nm}$, $\Phi = 71\%$) mit einer kleinen Stokesverschiebung (1087 cm^{-1}) deutet dabei auf eine geringe Relaxation der Molekülstruktur ähnlich zu der für DABNA-1 hin.^[13] Funktionalisierung mit Mes^F oder CzAr Gruppen (**4b/5b**) resultierte in ähnlicher Emission jedoch mit höheren Quantenausbeuten von 85% und 81%. Diese kann im Fall von

4b mit den unterdrückten Schwingungsmodi der C-F Bindung und einer Versteifung durch die schon diskutierten B-F WW erklärt werden. Einführung der Amindonoren in **6b** resultierte in einer schwachen Emission ($\Phi = 18\%$) mit einer dominierenden, breiten Bande ($\lambda_{\text{em}} = 601$ nm) und einer weiteren Bande bei $\lambda_{\text{em}} = 481$ nm (Abbildung 2a). Die Absorptionsbanden wurden, basierend auf TD-DFT Rechnungen (siehe SI, Abschnitt S7) als $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge im B,N,B-Gerüst identifiziert. So sind dies beispielsweise HOMO/LUMO bzw. HOMO-2/LUMO Übergänge in **3** oder **6b** mit großen Oszillatorstärken (Abbildung 2b). Das HOMO in **6b** ist auf dem Amindonor lokalisiert, was in einer kleinen Oszillatorstärke ($f = 0.003$) resultiert. Der entsprechende CT Übergang ist im Absorptionsspektrum nicht zu beobachten und im Einklang mit der schwachen, breiten Emission. Die scharfen Emissionsbanden von **3** und **4b** entsprechen den DFT-Rechnungen wohingegen die genauere SCS-CC2 Methode für die korrekte Beschreibung der $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge in **5b** benötigt wird. Unsymmetrische Funktionalisierung in **4a** - **6a** resultierte in ähnlichen photophysikalischen Eigenschaften wie für die jeweiligen symmetrischen Partner. Unsere Messungen der Solvatochromie bestätigen die Elektronenstrukturen von **3** - **6a/b** (siehe SI, Abschnitt 6).

Bestimmung der Singlet-Triplet Energielücken ΔE_{ST} (Tabelle 1) in PMMA (1 wt%) resultierte in kleinen Werten zwischen 0.13 eV für **6b** und 0.19 eV für **4b** (Tabelle 1). Dies kann für **3** - **5a/b** durch den MR Effekt, wie durch die berechnete Elektronendifferenzdichte (SCS-CC2)^[13] in Abbildung 2c visualisiert, erklärt werden. In **6a/b** sorgt die CT Struktur (Abbildung 2b) für den niedrigen ΔE_{ST} .^[8] Gegenätzlich zu experimentell beobachteten CT Verhalten sagte die SCS-CC2 Methode eine MR Struktur für **6a/b** voraus (Abbildung 2c) was die Grenzen dieser neuen theoretischen Methode aufweist (siehe SI, Abschnitt S8). Derivat **3** wurde kürzlich als effizienter MR-TADF Emitter in einer OLED verwendet.^[10] Obwohl wir keine TADF Eigenschaften für **4a/b** - **6a/b** nachweisen konnten, unterstreichen die niedrigen ΔE_{ST} Werte sowie eine erhöhte Emission mit erhöhter Temperatur für **5a/b** - **6a/b** deren Potential als TADF Emitter. Elektrochemische Untersuchungen finden sich in der SI, Abschnitt S6.

Tabelle 1. Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der B,N,B-Helicene **3**, **4b** - **6b**.

Verb.	λ_{abs} [nm] ^[a] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	λ_{em} [nm] ^[a]	Φ [%] ^[a]	Stokes shift [cm ⁻¹]	ΔE_{ST} [eV] ^[b]
3	458 (26000)	482	71	1087	0.18
4b	459 (23000)	487	85	1253	0.19
5b	461 (31000)	486	81	1116	0.17
6b	461 (26000)	481, 601	18	902, 5053	0.13

[a] in N₂ gesättigtem CH₂Cl₂ ($c = 2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $\lambda_{\text{ex}} = 435$ nm), Φ bestimmt mit einer Integrationssphäre [b] berechnet aus Fluoreszenz/ Phosphoreszenz Maxima $\lambda_{\text{F}}/ \lambda_{\text{P}}$ gemessen bei 298 K/ 77K in einer 1wt% PMMA Matrix: $\Delta E_{\text{ST}} = 1240/\lambda_{\text{F}} - 1240/\lambda_{\text{P}}$.

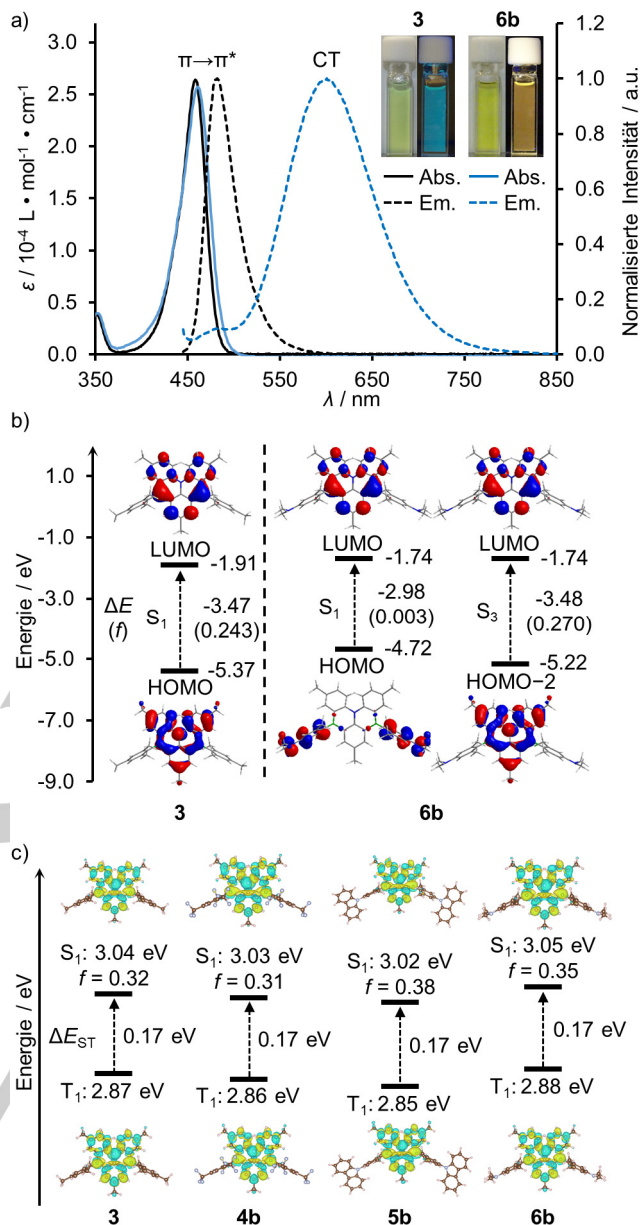


Abbildung 2. a) UV/Vis Absorptions/Emissionsspektren von **3** und **6b** in CH₂Cl₂ ($c = 2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $\lambda_{\text{ex}} = 435$ nm), Fotografien zeigen die jeweilige (Fluoreszenz) Farbe ($\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm); b) Vertikale Elektronenübergänge S₁ und S₁/S₃ in **3** und **6b** mit Energien, Oszillatorstärken und beteiligten Orbitalen (B3LYP/ 6-31G(d), $a = 0.03$); c) S₁/ T₁ vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Elektronendifferenzdichte für **3**, **4b** - **6b** (SCS-CC2, cc-pVDZ). Blau/ grün zeigt Zuwachs/ Verringerung der e⁻ Dichte.

1,4-B,N-Anthraceneborinsäure **1** zeigte eine zuvor unbekannte Reaktivität gegenüber BBr₃ und konnte durch intramolekulare Borylierung sowie sequentiellen B-Mes Bindungsbruch in die synthetisch wertvollen Intermediate **2a/b** überführt werden. Die Reaktion verläuft bereits langsam bei RT, was bei der Entwicklung neuartiger und milder Synthesemethoden für B-PAKs mit hohen Ausbeuten und einer größeren Toleranz funktioneller Gruppen helfen kann. Das Potential dieser Synthese wurde durch die hochdivergente Darstellung einer

Reihe von B,N,B-Benzo[4]helicenen demonstriert. Diese lumineszierenden Verbindungen sind aufgrund ihrer hohen Quantenausbeuten sowie ihrer scharfen Emission vielversprechend für die Entwicklung von OLED Materialien. Weiterführende Untersuchungen bezüglich möglicher Substrate/ Reaktionsmechanismen werden momentan in unserem Labor durchgeführt.

Acknowledgements

Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und dem Leverhulme Trust (RPG-2016-47) für finanzielle Unterstützung. J. A. Knöller dankt der Baden Württemberg Stiftung für ein Stipendium und Queen's University sowie der Universität Stuttgart für die Ermöglichung dieser Forschung durch den Doppelmasterstudiengang.

Keywords: Synthetische Methoden • Bor • Lumineszenz • B,N,B-Benzo[4]helicene • Divergente Synthese

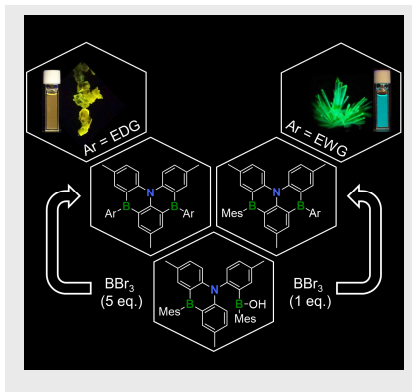
- [1] a) M. Hirai, N. Tanaka, M. Sakai, S. Yamaguchi, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8291–8331; b) S. K. Møllerup, S. Wang, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 77–89; c) E. von Grotthuss, A. John, T. Kaese, M. Wagner, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 37–53; d) L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846–863; e) A. Escande, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6257–6274; f) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [2] a) T. L. Wu, M. J. Huang, C. C. Lin, P. Y. Huang, T. Y. Chou, R. W. Chen-Cheng, H. W. Lin, R. S. Liu, C. H. Cheng, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 235–240; b) A. John, M. Bolte, H. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5588–5592; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5680–5684; c) L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6108–6111; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6224–6227; d) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2007**, 3204–3206; e) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2004–2007.
- [3] a) Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nat. Photonics* **2019**, DOI 10.1038/s41566-019-0476-5; b) G. Meng, X. Chen, X. Wang, N. Wang, T. Peng, S. Wang, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1–14; c) S. Nakatsuka, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13562–13565; d) K. Matsui, S. Oda, K. Yoshiura, K. Nakajima, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1195–1198; e) X. Liang, Z. P. Yan, H. B. Han, Z. G. Wu, Y. X. Zheng, H. Meng, J. L. Zuo, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 11486–11490; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11486–11490; f) D. T. Yang, T. Nakamura, Z. He, X. Wang, A. Wakamiya, T. Peng, S. Wang, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6741–6745; g) S. Nakatsuka, H. Gotoh, K. Kinoshita, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5087–5090; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5169–5172; h) T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777–2781; i) M. Numano, N. Nagami, S. Nakatsuka, T. Katayama, K. Nakajima, S. Tatsumi, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 11574–11577; j) H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581–13585; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13785–13789; k) M. J. Ingleson, *Synlett* **2012**, 23, 1411–1415; l) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614–18617.
- [4] T. Kaehler, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11379–11384.
- [5] a) M. Farrell, C. Mu, D. Bialas, M. Rudolf, K. Menekse, A. Krause, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9096–9104; b) J. M. Farrell, D. Schmidt, V. Grande, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11846–11850; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12008–12012.
- [6] For Yamamoto coupling refer to: a) K. Schickedanz, T. Trageser, M. Bolte, H. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15808–15810; for Scholl reactions refer to: b) C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12206–12210; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12372–12376; c) S. Saito, K. Matsuo, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9130–9133.
- [7] a) M. Ando, M. Sakai, N. Ando, M. Hirai, S. Yamaguchi, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5500–5504; b) Z. X. Giustra, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184–1194; c) G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 4353–4368; d) J. Y. Wang, J. Pei, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1139–1146; e) X. Liu, Y. Zhang, B. Li, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8333–8337; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8473–8477; f) S. Xu, F. Haeflner, B. Li, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6795–6799; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6913–6917; g) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177–10180; h) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3833–3836; i) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2009**, 1894–1896;
- [8] a) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238; b) T. T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gigmes, F. Dumur, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 282–308; c) Y. Liu, C. Li, Z. Ren, S. Yan, M. R. Bryce, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18020; d) M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 160544.
- [9] A. W. Baggett, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15259–15264.
- [10] S. Oda, B. Kawakami, R. Kawasumi, R. Okita, T. Hatakeyama, *Org. Lett.* **2019**, DOI: 10.1021/acs.orglett.9b03342.
- [11] a) Y. Shen, C. F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463–1535; b) R. H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 649–660; c) V. Berezhnaia, M. Roy, N. Vanthuyne, M. Villa, J. V. Naubron, J. Rodriguez, Y. Coquerel, M. Gingras, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18508–18511; d) F. L. Hirshfeld, S. Sandler, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2108–2125.
- [12] a) X. Yin, J. Chen, R. A. Lalancette, T. B. Marder, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9761–9765; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9919–9923; b) Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, M. Meier, J. Brand, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922–5927.
- [13] A. Pershin, D. Hall, V. Lemaire, J. C. Sancho-Garcia, L. Muccioli, E. Zysman-Colman, D. Beljonne, Y. Olivier, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–5.

Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 1:

COMMUNICATION

Borylierung: Eine neuartige und divergente Borylierung erlaubt die effiziente Synthese von symmetrischen/ unsymmetrischen B,N,B-[4]Helicenen mit potentieller Anwendung als TADF Emitter in OLEDs.



J. A. Knöller, G. Meng, X. Wang, D. Hall, A. Pershin, D. Beljonne, Y. Olivier, S. Laschat, E. Zysman-Colman*, and S. Wang*

Page No. – Page No.
Divergente Synthese von
B,N,B-Benzo[4]helicenen durch
intramolekulare Borylierung unter
sequentieller B-Mes
Bindungsspaltung

Layout 2:

COMMUNICATION

((Insert TOC Graphic here))

Author(s), Corresponding Author(s)*

Page No. – Page No.

Title

Text for Table of Contents