

CYCLISCHE CHIRALE TRIARYLBORANE MIT EINER B←N-BINDUNG

LEOPOLD HORNER*, ULRICH KAPS und GUIDO SIMONS

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20,
D 6500 Mainz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Oktober 1984)

Summary

The reaction of *ortho*-lithiated *N,N*-dimethyl-1-arylethyl-amines with triphenylboron leads, with elimination of phenyllithium, to (*R*)-(–)-2,2,3-trimethyl-1,1-diphenyl-1*H*-2-azonia-1-borata-indene (**1**), 2,3-dihydro-1,1,2-trimethyl-3,3-diphenyl-1*H*-2-azonia-3-borata-benz[e]indene (**2**) and 2,3-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,1-diphenyl-1*H*-2-azonia-1-borata-benz[e]indene (**3**) with a strong B←N bond. **1**, **2** and **3** are stable against oxygen, water and alcohols. Triarylboron compounds sensitive to the same reagents are formed by the reaction of triphenylboron with some aryllithium compounds substituted with electron-donating groups.

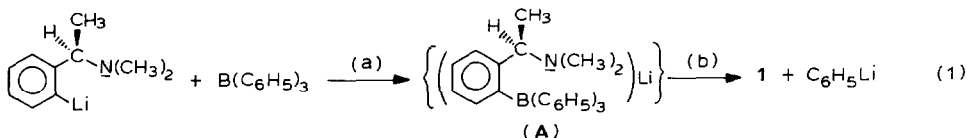
Zusammenfassung

Die Reaktion *ortho*-lithierter *N,N*-Dimethyl-1-arylethyl-amine mit Triphenylbor führt unter Abspaltung von Phenyl-lithium zu (*R*)-(–)-2,2,3-Trimethyl-1,1-diphenyl-1*H*-2-azonia-1-boratainden (**1**), 2,3-Dihydro-1,2,2-trimethyl-3,3-diphenyl-1*H*-2-azonia-3-borata-benz[e]inden (**2**) und 2,3-Dihydro-2,2,3-trimethyl-1,1-diphenyl-1*H*-2-azonia-1-borata-benz[e]inden (**3**) mit einer starken B←N-Bindung. Die Verbindungen **1**, **2** und **3** sind gegenüber Sauerstoff, Wasser und Alkoholen stabil. Mit den gleichen Verbindungen reagieren jedoch Triarylborverbindungen die man bei der Umsetzung von Triphenylbor mit Aryllithiumverbindungen mit elektronenspendenden Substituenten erhält.

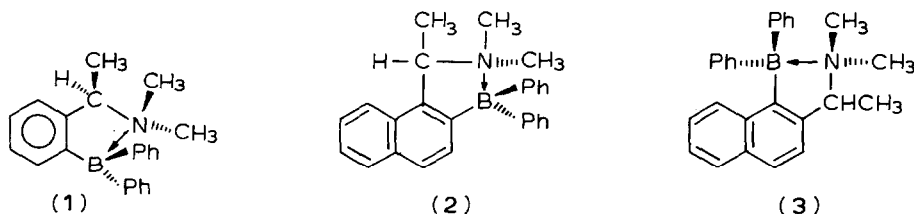
Alkylarylether [1,2,5], *N,N*-Dialkylarylamine [2,3,5], *N,N*-Dimethylbenzylamine [2–4] und Alkylarylthioether [6] werden mit Butyllithium/Tetramethylethyldiamin (BuLi/TMEDA) in hohen Ausbeuten *ortho*-lithiert. Aus diesen nicht isolierten Zwischenverbindungen können tertiäre Phosphine, Arsine und Stibine mit OR-, NR₂-, CHR-NR₂ und SR-Gruppen in *ortho*-Stellung hergestellt werden. Die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen mit chelatisierungsfähigen Liganden in *ortho*-Stellung wurden in Rh^I-Komplexe übergeführt und auf ihre Fähigkeit untersucht, Wasserstoff homogen-katalytisch stereoselektiv auf prochirale C–C-Doppelbindungen zu übertragen [7–10]. Zur Vertiefung und Ausweitung unserer Kenntnis über das chemische Verhalten *ortho*-lithierter *N,N*-dialkylierter Benzylamine

haben wir schliesslich auch *ortho*-lithiiertes *N,N*-Dimethyl-1-phenylethylamin mit Triphenylbor umgesetzt [11].

Beim Zusammengeben der Komponenten scheidet sich sofort eine borhaltige Verbindung aus, die überraschenderweise nicht das Borat **A** ist. Alle Eigenschaften sprechen dafür, dass sich das Primärprodukt **A** durch Abspaltung von Phenyl-lithium stabilisiert hat und das Boran **1** mit einer $B \leftarrow N$ -Donator-Acceptorbeziehung nach Gl. 1 entstanden ist.



In analoger Weise sind die Verbindungen **2** und **3** zugänglich.



Konstitutionsbeweis für die Verbindungen **1**, **2** und **3**

Für die angegebene Struktur der Verbindungen **1–3** spricht eine Reihe spektroskopischer und analytischer Daten.

Verbindung **1**

Molgewicht: osmometrisch 317 ± 14 , massenspektrometrisch (FD-MS) 314 als Doppelsignal (Borisotope). Im ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) treten bei 20°C folgende Signale auf: $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$: δ 1.33 (d, 3J 7 Hz; 3H, CHCH_3), 1.82 und 2.58 (6H, 2CH_3 von $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.21 (q, 3J 7 Hz; 1H CHCH_3); 7.09–8.03 (m, 14H) Aromaten H.

Die für die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe gefundenen intensitätsgleichen Signale für zwei nicht äquivalente Methylprotonensignale sprechen für eine starke $B \leftarrow N$ -Bindungsbeziehung, die auch bei 55 und 150°C nicht aufgebrochen wird.

^1H -NMR bei 55°C : (CDCl_3): δ 1.33 (d, 3J 7 Hz; 3H, CHCH_3); 1.93 und 2.58 (d, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.24 (q, 3J 7 Hz; 1H, CHCH_3); 7.04–7.89 (m; 14H) Aromaten-H.

^1H -NMR bei 150°C : ($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$): δ 1.34 (d, 3J 7 Hz; 3H, CHCH_3); 1.96 und 2.60 (d, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.23 (q, 3J 7 Hz; 1H, CHCH_3); 7.16–7.96 (m; 14H) Aromaten-H.

Auch das ^{11}B -NMR-Spektrum steht mit der Struktur **1** in bester Übereinstimmung. Man erhält einen breiten Peak bei 6.4 ppm gegenüber Et_2OBF_3 als Standard. Ein vierfach koordiniertes Boratom sollte sich durch einen scharfen Peak zu erkennen geben.

Die Stärke der koordinativen $B \leftarrow N$ -Bindung kommt auch in den chemischen und physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck. Die Verbindung **1** reagiert nicht mit Methyljodid, ist sauerstoffstabil und verändert sich nicht in Berührung mit Wasser und Alkohol. Mit Aryllithium-Verbindungen, z.B. *o*-lithiiertem *N,N*-Dimethyl-1-

phenylethylamin, *o*-lithiiertem Dimethylanilin und *o*-lithiiertem Anisol, reagiert die Verbindung **1** nicht.

Bei der Reaktion nach Gl. 1 wird das Asymmetriezentrum nicht berührt. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ beträgt für die aus D-(+)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethylamin erhaltene Verbindung **1** -173° ; für das Enantiomere wird $[\alpha]_D^{20}$ zu $+179^\circ$ gefunden. Die NMR-Daten für (-)-**1** sind praktisch identisch mit den für (+)-**1** gefundenen Werten.

Verbindung 2

Im FD-Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei 364 als charakteristisches Triplett. Im ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) unterscheidet sich die Lage der beiden Methylgruppen am Stickstoff um 0.76 ppm. CDCl_3 : δ 1.58 (d, 3J 7 Hz; 3H, CHCH_3); 2.04 und 2.80 (d, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.47 (q, J 7 Hz; 1H, CHCH_3); 7.1–8.0 (m, 16H) Aromaten-H. ^{11}B -NMR: δ +7.0 ppm gegen Et_2OBF_3 als breiter Peak. Für die Lithiierung in 2-Stellung (und nicht in 8-Stellung) des Naphthalins spricht das IR-Spektrum von **2**. Die Absorption bei 740 cm^{-1} steht in Übereinstimmung mit der Substitution im gleichen Ring.

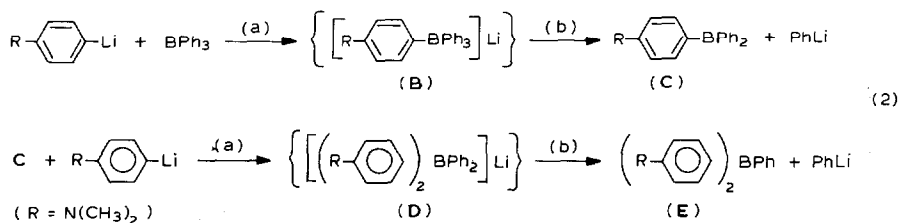
Verbindung 3

Im FD-Massenspektrum liegt der Molekülpeak bei 364. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) in CDCl_3 : δ 1.58 (d, 3J 7 Hz; 3H, CHCH_3); 2.04 und 2.80 (d, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.46 (q, J 7 Hz; 1H, CHCH_3); 7.1–8.0 (m, 16H) Aromaten-H. ^{11}B -NMR: +6.65 ppm (br) gegen Et_2OBF_3 als Standard. IR: Die Absorption bei 740 cm^{-1} spricht für die Lithiierung in 1-Stellung des Naphthalinringes.

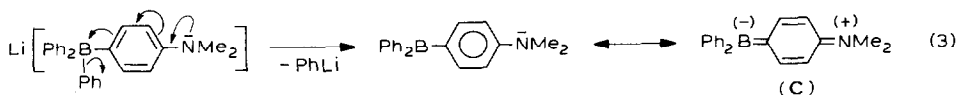
Das stärkste Argument für die angegebene Strukturformel **3** ist wie bei den Verbindungen **1** und **2** die unterschiedliche Lage der Signale für die beiden Methylgruppen am Stickstoffatom.

Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Im Reaktionsverlauf nach Gl. 1 entspricht der Reaktionsschritt (a) der Erfahrung; die Eliminierung nach (b) ist plausibel, war aber nicht voraussehbar. Verantwortlich für den Reaktionsverlauf nach (b) ist sicher die räumlich günstige Position der nukleophilen Aminogruppe zum Bor, die zum Aufbau einer überraschend stabilen $\text{B} \leftarrow \text{N}$ -Beziehung führt. Im Zusammenhang mit dem Studium der Umsetzung von Triphenylbor mit Aryllithium-Verbindungen, die elektronenspendende Substituenten besitzen, haben wir 4-Dimethylaminophenyl-lithium auf Triphenylbor einwirken lassen. Es entsteht hierbei nach Gl. 2 über das unter unseren Versuchsbedingungen nicht isolierbare Borat **B** die gegen Sauerstoff, Chloroform und Alkohol sehr empfindlichen Verbindungen **C** und **E**, die nicht isoliert, aber spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. (MS: Molekülpeak für **C**: 285, für **E**: 328; ^{11}B in C_6D_6 (daher keine Zersetzung) δ_1 +45; δ_2 +7.5 ppm



Wir nehmen an, dass der Eliminierungsschritt (b) gefördert wird durch eine bei den Triphenylmethanfarbstoffen wohlbekannte elektronische Stabilisierung zwischen Elektronenacceptor und Elektronendonator nach Gl. 3.



Die überlegene Nukleophilie von 4-Dimethylaminophenyl-lithium äussert sich in einer nochmaligen Umsetzung mit C zu einem unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht isolierbaren Borat D, das sich erneut durch Eliminierung von Phenyl-lithium zu E stabilisiert.

Einige weitere orientierende Umsetzungen

Die folgenden Versuche von *ortho*-lithiierten Arylverbindungen mit Triphenylbor wurden in der Absicht durchgeführt, die Grenzen der Gültigkeit des Synthesepinzips (Gl. 2) kennenzulernen.

ortho-Lithiiertes Dimethylanilin liefert mit Triphenylbor einen farblosen Niederschlag, der mit Wasser und Alkohol reagiert, sich in Chloroform löst, aber darin in unbekannter Weise zersetzt.

Für eine Umsetzung analog Gl. 2 sprechen folgende spektroskopische Befunde: FD-MS, Molekülpeak bei 285. Das ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ist nicht auswertbar, da sich in diesem Lösungsmittel Folgeprodukte unbekannter Struktur rasch bilden. C_6D_6 ist sicher ein geeigneteres Reaktionsmedium. Im ^{11}B -NMR-Spektrum treten zwei breite Absorptionsbereiche bei +49 und +2.9 ppm auf. Mehrere schmale Peaks sind vierfach koordinierten Borverbindungen zuzuordnen.

ortho-Lithiiertes Anisol bildet mit Triphenylbor in Toluol sofort einen farblosen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen bei Berührung mit Luft unter Rauchbildung zersetzt. Auch mit lithiiertem *N,N*-Dimethylbenzylamin und Triphenylbor entsteht unter Standardbedingungen ein schleimiger Niederschlag, der aber mit Wasser, Alkoholen, Chloroform und Luftsauerstoff reagiert. Die strukturelle Aufklärung der in diesem Kapitel genannten Verbindungen erfordert den Einsatz subtilerer experimenteller Methoden.

Experimenteller Teil

Folgende Geräte wurden verwendet: ^1H -NMR: Bruker WH-90; ^{11}B -NMR: Bruker WP 80 DS, 25.6 MHz FD-Massenspektren: Varian MAT 711-Massenspektrometer Molgewichte: Dampfdruckosmometer Knauer, Nr. 11.00 mit elektronischem Digitalmeter Nr. 06.00.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

(a) Lithiierung

Jeweils 65 mmol des *N,N*-dialkylierten Amins (bzw. Anisols) werden in einem mit Rückflusskühler, Einspritzseptum und Magnetrührer ausgerüstetem Rundkolben unter Argon in 50 ml trockenem *n*-Hexan gelöst. Nach dem Erwärmen auf 42°C

werden mittels einer Injektionsspritze 50 ml (65 mmol) einer käuflichen n-Butyllithium-Lösung durch das Septum eingebracht. Unter heftigem Rühren gibt man nach 10 min 10 ml frisch destilliertes Tetramethylethylendiamin zu. Der Reaktionsverlauf wird durch Einspritzen kleiner Proben des Reaktionsgemisches in Ethylenbromid und anschließende Gaschromatographie kontrolliert.

(b) Umsetzung der lithiierten Verbindungen mit Triphenylbor

In eine Lösung von 15.4 g (63 mmol) Triphenylbor in 80 ml absol. Toluol drückt man unter Argon als Schutzgas die nach (a) lithiierten Verbindungen unter starkem Rühren über. Unter starkem Erwärmen fallen die Reaktionsprodukte sofort aus. Unter Ausschluss von Luft saugt man den Niederschlag über eine Glassfritte ab, wäscht mehrmals mit absol. Toluol und trocknet in einem vorher mit Argon gefüllten Exsikator i.V. Die gegenüber Sauerstoff, Wasser und Alkohol stabilen Verbindungen **1**, **2** und **3** werden aus Ethanol umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

(R)-(-)-2,2,3-Trimethyl-1,1-diphenyl-1H-2-azonia-1-boratainden (1). Ausbeute 60%, Schmp. 188°C. $[\alpha]_D^{20}$ (Chloroform) -173° . Gef.: C, 84.25; H, 7.82; N, 4.34. $C_{22}H_{24}BN$ (312.3) ber.: C, 84.36; H, 7.72; N, 4.47%.

Leicht lösl. in Chloroform, Acetonitril, Benzol, warmen Essigsäureethylester; mässig lösl. in: 2-Propanol, Aceton, n-Butanol; schwer löslich in Toluol; unlöslich: Wasser, Methanol, Ethanol.

2,3-Dihydro-1,2,2-trimethyl-3,3-diphenyl-1H-2-azonia-3-borata-benz[e]inden (2). Die farblose Verbindung ist stabil gegen Wasser, Ethanol und Luft. Ausb. 20%, Schmp. ca. 260°C (Zers.). Gef.: C, 83.24; H, 6.99; N, 3.71. $C_{26}H_{26}BN$ (363.3) ber.: C, 85.96; H, 7.21; N, 3.86%.

2,3-Dihydro-2,2,3-trimethyl-1,1-diphenyl-1H-2-azonia-1-borata-benz[e]inden (3). Ausbeute der farblosen Verbindung 20%, Schmp. 264°C (Zers.). Gef.: C, 83.04; H, 7.07; N, 3.67. $C_{26}H_{26}BN$ (363.3) ber.: C, 85.96; H, 7.21; N, 3.86%.

Umsetzung von p-Dimethylaminophenyl-lithium mit Triphenylbor nach Gl. 2

Bei der Einwirkung äquivalenter Mengen Triphenylbor und p-Dimethylaminophenyl-lithium in Toluol fällt ein farbloser Niederschlag aus, der mit Deuterochloroform, Alkoholen und Luft unter Braunfärbung reagiert. Im MS erscheint im Reaktionsgemisch der Molekülpeak bei 285. Der Peak bei 328 kann der Verbindung $C_6H_5B[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ zugeordnet werden. Im ^{11}B -NMR (Deuterobenzol) des Reaktionsgemisches sind zwei Signale bei +45 und +7.5 ppm zu erkennen. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt die Aromatenprotonen zwischen 7.5 und 6.2 ppm an. Einen Hauptpeak bei 2.5 ppm ordnen wir den N-Methylgruppen zu. Eine Reihe anderer kleinerer Signale stammt wohl von Zersetzungsprodukten.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 L. Horner und G. Simons, Phosphorus and Sulfur, 14 (1983) 169.
- 2 L. Horner und G. Simons, Phosphorus and Sulfur, 14 (1983) 253.

- 3 L. Horner und G. Simons, Phosphorus and Sulfur, 15 (1983) 165.
- 4 L. Horner und G. Simons, Phosphorus and Sulfur, 19 (1984) 65.
- 5 L. Horner und G. Simons, Phosphorus and Sulfur, 19 (1984) 77.
- 6 L. Horner, A.J. Lawson und G. Simons, Phosphorus and Sulfur, 12 (1982) 353.
- 7 L. Horner und G. Simons, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 497.
- 8 L. Horner und G. Simons, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 504.
- 9 L. Horner und G. Simons, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 512.
- 10 L. Horner und Kh. Dickerhof, Phosphorus and Sulfur, 15 (1983) 331.
- 11 G. Simons, Dissertation Mainz 1982.