

Erste Synthese eines Benzodihydroborets

Wolfgang Schacht und Dieter Kaufmann*

*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Juli 1987)

Abstract

The alkali metal mediated 1,4-cyclization of [2-(bromomethyl)phenyl]boranes, which yields *B*-alkyl- and dialkylamino substituted dihydrobenzoboretes, has been investigated. The unknown starting materials for the cyclizations are made by selective monoalkylation or -amination of the [2-(bromomethyl)phenyl]dichloroborane (**5**) with tetramethylstannane (giving **6a**), *t*-butyllithium (giving the isobutylborane **6b**), and diisopropylamine (giving **6c**). Only **6c** cyclizes, either to the dihydrobenzoborete **7** (with lithium) or its dimer tetrahydrodibenzo[*b,f*][1,5]diborocine **9** (with potassium). The bora-*o*-quinodimethane derivative **8**, being a valence isomer of **7**, could not be trapped. Reaction of **7** with the electrophile boron trichloride yields the ring-opening product **10**, with hydrogen chloride a cyclic dichloroborate **12**.

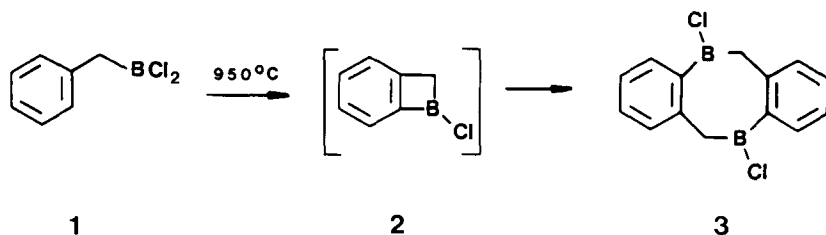
Zusammenfassung

Die alkalimetallunterstützte 1,4-Cyclisierung von [2-(Brommethyl)phenyl]chlorboranen zur Darstellung von *B*-alkyl- und dialkylaminosubstituierten Dihydrobenzoboreten wurde untersucht. Die Darstellung der unbekannten Cyclisierungsprodukte gelingt durch selektive *B*-Monoalkylierung bzw. -aminierung des [2-(Brommethyl)phenyl]dichlorborans (**5**) mit Tetramethylstannan (zu **6a**), *t*-Butyllithium (zu dem Isobutylboron **6b**) und Diisopropylamin (zu **6c**). Nur im Falle von **6c** gelingt eine Cyclisierung, entweder zu dem Dihydrobenzoboret **7** (mit Lithium) oder seinem Dimeren Tetrahydrodibenzo[*b,f*][1,5]diborocin **9** (mit Kalium). Das mit **7** valenzisomere Bora-*o*-chinodimethanderivat **8** konnte nicht abgefangen werden. Umsetzung von **7** mit dem Elektrophil Bortrichlorid führt zu dem Ringöffnungsprodukt **10**, mit Chlorwasserstoff zur Bildung des cyclischen Dichlorborats **12**.

Einleitung

Während in den letzten Jahren eine Reihe aliphatischer Boravierringsysteme synthetisiert werden konnte [1], ist bis heute kein arenkondensiertes Derivat be-

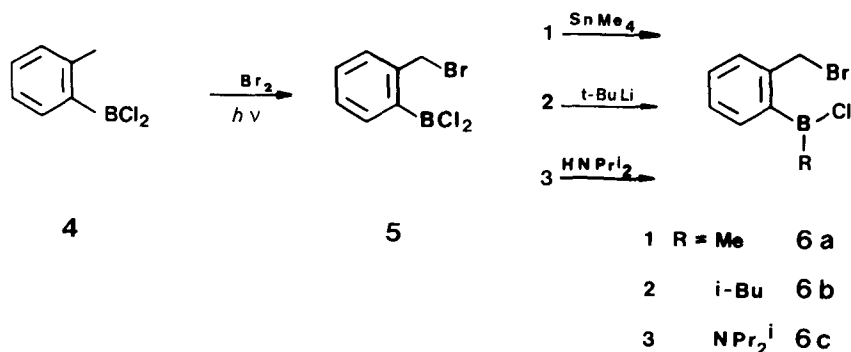
kannt. Zwar hat sich die Blitzvakuumpyrolyse von Chlororganylboranen als vielseitige Methode zur Darstellung benzoanellierter Borafünf- und -sechsringsysteme erwiesen [2]; Benzodihydroborete lassen sich jedoch wegen zu hoher thermischer Stabilität der Chlor-2-tolylborane nicht analog durch Blitzvakuumpyrolyse gewinnen; die Pyrolyse des Benzylidichlorborans (1) führt erst bei 950 °C ausschliesslich zu einem Dimeren des *B*-Chlordihydrobenzoborets (2), dem 1,5-Dichlortetrahydrodibenzo[*b,f*][1,5]diborocin (3) [2].



Offenbar ist das lediglich chloersubstituierte Benzodihydroboret 2 bereits bei tiefen Temperaturen zu instabil für eine Identifizierung. Aus diesem Grund war die Synthese kinetisch und/oder elektronisch stabilisierter, *B*-alkyl- und -dialkylaminosubstituierter Benzodihydroborete durch eine metallunterstützte 1,4-Cyclisierung geplant.

Ergebnisse und Diskussion

Geeignete Cyclisierungsprodukte waren durch Derivatisierung des [2-(Brommethyl)phenyl]dichlorborans (5) [3], leicht herstellbar durch Photobromierung von Dichlor-2-tolylboran (4) [2], zugänglich. Die selektive *B*-Monomethylierung von 5 zu 6a gelang durch Umsetzung mit Tetramethylstannan mit 76% Ausbeute. Bei dem Versuch einer Butylierung durch Umsetzung mit *t*-Butyllithium bei –78 °C trat jedoch Umlagerung unter Bildung des Isobutylborans 6b auf. Durch Untersuchung des Rohproduktes konnte sichergestellt werden, dass diese Umlagerung nicht erst bei der destillativen Aufarbeitung, sondern bereits während der Reaktion eingetreten war. Eine derartige Umlagerung ist literaturbekannt [4].

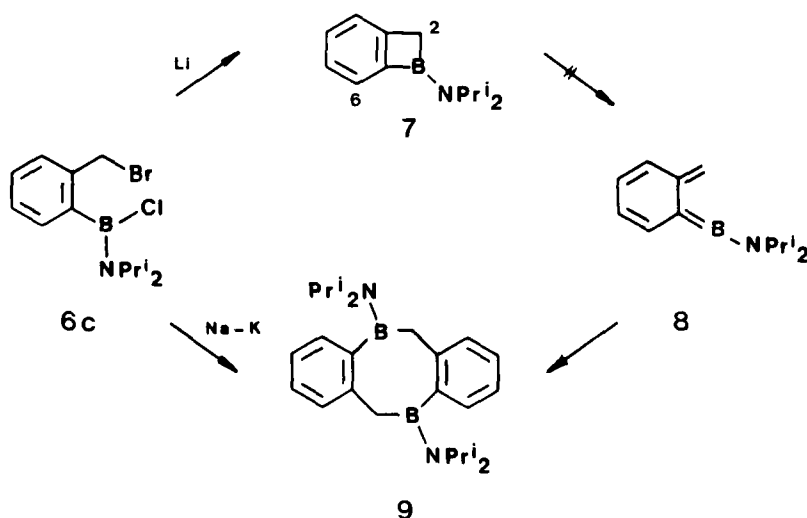


Die Einführung einer Diisopropylaminogruppe erschien zur Stabilisierung besonders geeignet; sie hatte bereits die Isolierung eines hoch reaktiven, cyclischen Borans erlaubt [5]. Alle Versuche zur Synthese von **6c** nach einer Standardmethode zur Darstellung von Aminoboranen [6] mit Triethylamin als Chlorwasserstoffabfänger lieferten **6c** mit maximal 53% Ausbeute. Als Konkurrenzreaktion trat offenbar Quaternisierung des Triethylamins durch die Benzylbromid-Einheit ein. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6c** spiegelt den hohen sterischen Anspruch der Diisopropylaminogruppe wieder. An Stelle eines Singulett für die Benzylprotonen, das bei den Alkylderivaten **6a** und **6b** erhalten wurde, spaltete das Signal im Falle von **6c** zu einem AB-System auf, bedingt durch die Aufhebung der freien Rotation der Brommethylgruppe.

Über den Kupplungsmechanismus von Halogenkohlenwasserstoffen und Halogenboranen mit Alkalimetallen liegen keine systematischen Untersuchungen vor. Als optimales Reaktionsmedium hatte sich bei unseren lithium-unterstützten Syntheseversuchen zu Benzoboriren-Derivaten [7] ein 1/2-Volumen-Gemisch aus Ether und n-Hexan erwiesen.

Die Behandlung einer Lösung von **6a** mit Lithiumsuspension bei Raumtemperatur führte zur Bildung eines elastischen Polymeren, ein Dihydroboret war nicht nachweisbar. Bei einem Cyclisierungsversuch des Isobutylborans **6b** mit Lithiumsuspension fiel dagegen kein unlösliches Polymer sondern lediglich Lithiumchlorid aus. Eine nach der Aufarbeitung erhaltene, flüchtige Fraktion erwies sich jedoch nach ^1H -NMR- und Massenspektrum als komplexes Gemisch. Intermolekulare Cyclisierungsreaktionen unter Bildung eines Diborocins waren ebenfalls nicht nachweisbar.

Die erste metallunterstützte 1,4-Kupplung von **6c** wurde durch Behandlung mit Kalium in siedendem Benzol versucht. Es trat vollständige Enthalo-genierung auf. Aus dem vorwiegend polymeren Rohprodukt konnte mit 9% Ausbeute ein luftempfindliches Dimer isoliert werden, dem an Hand der spektroskopischen Daten die Konstitution des Diborocins **9** zukommt. Im Gegensatz zu dem 1,5-Dichlorderivat **3**



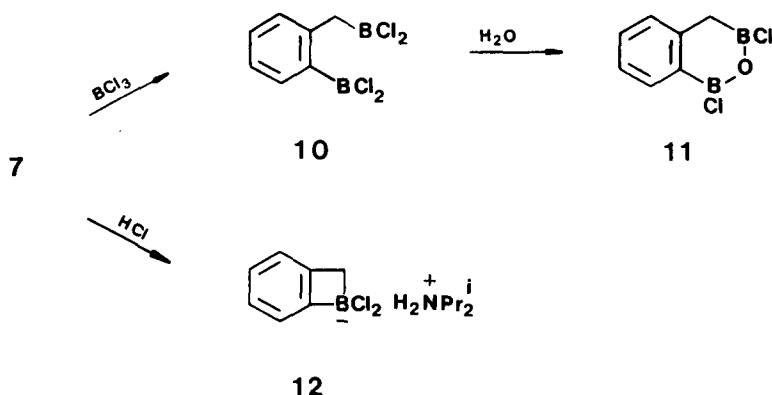
koaleszieren die Benzylprotonen-Signale von **9** bis 100 °C nicht (in Toluol-*d*₈), was auf eine relativ starre Konformation, bedingt durch starke (BN)- π -Bindungen und die voluminösen Dialkylaminogruppen, hindeutet.

Die Bildung von **9** ist entweder durch eine intramolekulare Reaktion zweier kaliumorganischer Verbindungen oder eine Dimerisierung von primär gebildetem **7** denkbar. Auch durch Umsetzung von **6c** mit Natrium–Kalium-Legierung bei Raumtemperatur war ein Nachweis von **7** oder einem Isomer weder spektroskopisch noch indirekt durch eine Abfangreaktion mit 2-Butin möglich. In der Wahl des Abfängers war man sehr eingeengt, um nicht bereits Reaktionen mit den hochreaktiven Edukten stattfinden zu lassen. Erst bei der Umsetzung von **6c** mit einer Kaliumsuspension in Toluol bei –78 °C zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes das Auftreten einer neuen Substanz (10%), die sich abkondensieren und bei –78 °C als Feststoff gewinnen liess, der beim langsamen Aufwärmen auf etwa 10 °C schmolz und sich innerhalb weniger Minuten unter Bildung eines unlöslichen, elastischen Polymeren verfestigte. Durch Kondensation in auf –78 °C gekühltes Deuteriochloroform wurde eine stabile Lösung des Borans erhalten, das an Hand des ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-NMR- und Massenspektrums eindeutig als Dihydroboret **7** identifiziert werden konnte. Die 1,4-Kupplung von **6c** mit Lithiumsusension in einem Ether/Hexan-Gemisch führte dagegen bereits bei Raumtemperatur ausschliesslich zu **7**.

Der unerwartet intensive Molekülionenpeak im Massenspektrum von **7** spricht für die Stabilität des Systems. Als Hauptfragmentierung wird die Abspaltung einer Isopropylgruppe ebenfalls unter Erhalt des Vierringes beobachtet. Im ¹³C-NMR-Spektrum wird nicht nur für das Methylen-C-Atom und das borständige aromatische C-Atom ein verbreitertes Signal erhalten, sondern auch für das dritte Boret-Kohlenstoffatom. Dies könnte auf eine 1,3-Wechselwirkung hindeuten, deren Nachweis erstmalig Berndt bei nicht-anellierten Dihydroboreteten gelang [1a]. Die ¹¹B-NMR chemische Verschiebung von 41.1 ppm ähnelt der einer entsprechenden offenkettigen Verbindung wie dem Methyl(dimethylamino)phenylboran mit 42.7 ppm [8].

Die einheitliche Bildung von **7** spricht für einen Reaktionsverlauf über die Benzyllithium-Verbindung. Eine während des Ablaufs der Polymerisation von **7** durchgeführte Extraktion des fest/flüssig-Gemisches mit Benzol zeigte im ¹H-NMR-Spektrum lediglich die Signale des Borets. Signale des Dimeren **9** oder höherer Oligomeren konnten nicht nachgewiesen werden. Die Chloroform- oder Benzollösungen der luftempfindlichen Substanz erwiesen sich dagegen als thermisch ausgesprochen stabil: selbst einstündiges Erhitzen auf 125 °C bewirkte keine Veränderung. Nicht einmal durch Blitzvakuumpyrolysen bis 700 °C gelang die Dimerisierung über ein intermediär gebildetes Bora-*o*-chinodimethanderivat **8**. Alle Versuche, **7** oder sein möglicherweise im Gleichgewicht vorliegendes Valenzisomer **8** mit den Cyclophilen 2-Butin, Tetracyanethylen, 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion oder *p*-Toluolsulfonylisocyanat umzusetzen, schlugen bisher fehl.

Elektrophile Reagenzien sollten wegen der gespannten B–C-Bindung schnell unter Bildung entsprechender Benzyl-Ringöffnungsprodukte reagieren. Umsetzung mit Chlorwasserstoff führte jedoch zur Bildung eines Diisopropylammoniumsalzes des Dichlorbenzodihydroboretkomplexes (**12**). Die Boratbildung ist energetisch günstig, da sich bei der Umhybridisierung des Boratoms die Spannung des Vierringes deutlich verringern dürfte. Die Umsetzung von Aminoboranen mit Trihalo-



genboranen ist zur Darstellung der entsprechenden Halogendiorganylbore erfolgreich eingesetzt worden [9]. Die exotherme Umsetzung von 7 mit überschüssigem Bortrichlorid führte jedoch nicht zur Bildung von 3. Statt dessen trat Ringöffnung zu dem empfindlichen Dichlor[2-(dichloroboryl)benzyl]boran (**10**) auf, das sich durch partielle Hydrolyse zu dem cyclischen Boronsäureanhydrid-dichlorid **11** stabilisieren liess.

Experimenteller Teil

^1H -NMR: Bruker WH 270; Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta = 7.26$ für CHCl_3 bzw. 7.15 für C_6HD_5 . ^{13}C -NMR: Bruker WM 400; $\delta = 77.0$ für CDCl_3 . ^{11}B -NMR: Bruker AM 360; $\delta = 0.0$ für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O-BF}_3$. MS: Varian MAT CH 7 und Varian MAT 311A (Hochauflösung).

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt.

Synthese der Cyclisierungsedukte

[2-(Brommethyl)phenyl]chlormethylboran (**6a**). Eine Lösung von 4.02 g (16.0 mmol) [2-(Brommethyl)phenyl]dichlorboran (**5**) in 15 ml Tetrachlormethan wurde bei -45°C mit 2.86 g (16.0 mmol) Tetramethylstannan versetzt. Nach Entfernen des Kühlbads wurde noch 14 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel bei 14 Torr entfernt und das Chlortrimethylstannan bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr abkondensiert. Die anschliessende Destillation des Rückstandes lieferte 2.80 g (76%) **6a**, farblose Flüssigkeit, Sdp. $53^\circ\text{C}/0.001$ Torr. ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ 1.45 (s, 3H), 4.78 (s, 2H), 7.37 (m, 3H), 7.66 (d, 1H). ^{11}B -NMR (CDCl_3): δ 70.7. MS (70 eV): m/z (%) = 230 (M^+ , 6), 215 (21), 170 (36), 151 (100), 135 (39), 123 (71), 89 (33). Gef.: C, 229.9660 (MS); $\text{C}_8\text{H}_9\text{BBrCl}$ ber.: 229.9669.

[2-(Brommethyl)phenyl]chlor(2-methylpropyl)boran (**6b**). Zu einer Lösung von 13.6 g (54.2 mmol) **5** in 200 ml *n*-Hexan wurden bei -78°C innerhalb von 2 h 40 ml 1.35 M *t*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (54.2 mmol) gegeben. Anschliessend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann filtriert und destilliert. Nach einem geringen Vorlauf wurden 6.1 g (41%) **6b** erhalten, Sdp. $87\text{--}90^\circ\text{C}/0.001$ Torr.

^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ 1.00 (d, 6H), 1.76 (d, 2H), 2.33 (non, 1H), 4.76 (s, 2H), 7.34 (m, 3H), 7.52 (d, 1H). ^{11}B -NMR (C_6D_6): δ 70.2. MS (70 eV): m/z (%) = 272 (M^+ , 1), 217 (100), 137 (56).

Gef.: 274.0165 (MS); $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BBrCl}$ ber.: 274.0119.

[2-(Brommethyl)phenyl]chlor(diisopropylamino)boran (**6c**). Eine Lösung von 13.6 g (54.2 mmol) **5** in 200 ml n-Hexan wurde bei -78°C mit einer Lösung von 5.46 g (54.1 mmol) Diisopropylamin im gleichen Volumen n-Hexan innerhalb von 0.5 h versetzt. Nach Entfernen des Kühlbads wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann wieder auf -78°C abgekühlt und eine Lösung von 5.46 g (54.1 mmol) Triethylamin im gleichen Volumen n-Hexan zugesetzt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wurde filtriert, der Filterkuchen mit 40 ml n-Hexan gewaschen, das Lösungsmittel bei 14 Torr abgezogen und der Rückstand destilliert. Nach einem geringen Edukt-Vorlauf wurde 9.1 g (53%) **6c** erhalten, farblose Flüssigkeit, Sdp. $94\text{--}96^\circ\text{C}/0.005$ Torr. ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ 0.97 (d, 3H), 1.04 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.41 (d, 3H), 3.42 (sept, 1H), 3.57 (sept, 1H), 4.36 und 4.56 (AB-System, 2J 10.6 Hz, 2H), 7.04–7.21 (m, 3H), 7.27 (d, 1H). ^{11}B -NMR (CDCl_3): δ 37.6. MS (70 eV): m/z (%) = 315 (M^+ , 12), 300 (73), 178 (83), 171 (67), 137 (53), 91 (67), 43 (100).

Gef.: 315.0562 (MS); $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BBrClN}$ ber.: 315.0561.

Alkalimetallunterstützte Cyclisierungen von **6c**

1-(Diisopropylamino)dihydrobenzoboret (**7**). 1.84 g (5.82 mmol) **6c** wurden in 120 ml eines 1/2-Volumengemisches aus Ether und n-Hexan mit 155 mg (22.1 mmol) Lithiumsuspension 3 d bei Raumtemp. kräftig gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 1 Torr abgezogen, dann alles Flüchtige bei 10^{-3} Torr in einen Kolben umkondensiert, der 2 ml auf -78°C gekühltes CDCl_3 enthält. Es wurde so eine Lösung von 0.35 g (30%) des reinen **7** erhalten. ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ 1.41 (d, 6H), 1.52 (d, 6H), 2.46 (br. s, 2H), 3.83 (sept, 1H), 3.86 (sept, 1H), 7.30–7.54 (m, 4H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 155.4 (br., 2a-C), 146.0 (br., 6a-C), 130.6, 128.0, 126.0, 124.4, 48.7, 47.8, 23.9 (4C), 22.5 (br., 2-C). ^{11}B -NMR (CDCl_3): δ 41.1. MS (70 eV): m/z (%) = 201 (M^+ , 71), 186 (41), 158 (62), 144 (100), 117 (43), 101 (36), 43 (40).

Gef.: 201.1673 (MS); $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BN}$ ber.: 201.1689.

1,5-Bis(diisopropylamino)tetrahydrodibenzo[b,f][1,5]diborocin (**9**). 0.90 g (2.8 mmol) **6c** wurden mit 0.22 g Na/K-Legierung (5.6 mmol K) in 50 ml Benzol 16 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde filtriert und das Lösungsmittel bei 10^{-3} Torr abgezogen. Es verblieb ein amorpher Schaum, der pulverisiert und mit 20 ml n-Hexan gerührt wurde. Nach Filtration der Mischung wurde das Filtrat auf 2 ml eingeeengt, der bei -30°C ausfallende Feststoff noch einmal bei dieser Temperatur umkristallisiert und im Vakuum getrocknet, Ausb. 50 mg (9%) **9**, farblose Kristalle, Schmp. 147°C . ^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): δ 1.05 (d, 6H), 1.09 (d, 6H), 1.42 (d, 12H), 2.50 und 2.75 (AB-System, 2J 21.0 Hz, 4H), 3.68 (sept, 4H), 6.68 (d, 2H), 6.78 (m, 6H). ^{11}B -NMR (C_6D_6): δ 46.4. MS (70 eV): m/z (%) = 402 (M^+ , 28), 387 (27), 186 (18), 57 (70), 43 (100).

Gef.: C, 77.80; H, 10.12; N, 6.82. $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2$ (402.24) ber.: C, 77.64; H, 10.02; N, 6.96%.

Umsetzung von **7** mit

Chlorwasserstoff. Durch eine Lösung von 40 mg **7** in 1 ml CDCl_3 wurde bei Raumtemp. so lange ein schwacher Chlorwasserstoffstrom geleitet, bis laut ^1H -

NMR-Spektrum die Umsetzung vollständig war. Nachdem das Lösungsmittel bei 10^{-3} Torr entfernt worden war, verblieb das *N,N*-(Diisopropylammonium)-*B,B*-dichlorboratobenzocyclobuten (**12**) als hochviskose, glasartige Masse. ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ 1.30 (d, 12H), 2.46 (s, 2H), 3.38 (sept, 2H), 6.64 (br. s, 2H), 7.07 (d, 1H), 7.18 (t, 2H), 7.28 (d, 1H). ^{11}B -NMR (CDCl_3): δ 9.0. MS (70 eV): unspezifisch.

Bortrichlorid. Eine Lösung von 0.10 g (0.50 mmol) **7** in 1.5 ml CDCl_3 wurde bei Raumtemp. mit einer Lösung von 120 mg (1.0 mmol) Bortrichlorid in 1 ml CDCl_3 versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Laut ^1H -NMR-Spektrum hatte sich ein komplexes Gemisch gebildet. Nach vorsichtiger, partieller Hydrolyse konnten durch Extraktion des bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr nicht flüchtigen Anteils mit n-Hexan und Rekrystallisation aus n-Hexan 30 mg (30%) 1,3-Dichlor-1,3-dibora-2-oxa-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**11**) erhalten werden, farblose Kristalle, Schmp. 50°C . ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ 2.98 (s, 2H), 7.27 (d, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.57 (t, 1H), 8.08 (d, 1H). ^{11}B -NMR (C_6D_6): δ 43.7, 48.6. MS (70 eV): m/z (%) 198 (M^+ , 54), 162 (61), 136 (100).

Gef.: 197.9963 (MS); $\text{C}_7\text{H}_6\text{B}_2\text{Cl}_2\text{O}$ ber.: 197.9982.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

Literatur

- (a) R. Wehrmann, H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 369; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 369; (b) M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 371; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 371; (c) R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 372; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 372; (d) P.v.R. Schleyer, P.H.M. Budzelaar, D. Cremer und E. Kraka, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 374; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 374; (e) R. Wehrmann, H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 810; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 826.
- W. Schacht und D. Kaufmann, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1331.
- M. Francois, *C.R. Acad. Sci., Ser. C.*, 262 (1966) 1092.
- G.F. Hennion, P.A. McCusker und A.J. Rutkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 617.
- G.E. Herberich und H. Ohst, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4303.
- R. Köster in Houben-Weyl, Müller (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie*, bd. 13/3b, Thieme, Stuttgart, 1983, S. 26ff.
- D. Kaufmann und W. Schacht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1075.
- U. Höbel, H. Nöth und H. Prigge, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 325.