

Eine allgemeine, einfache und schonende Synthesemethode für Fluororganylborane

Gerd Bir, 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 13. August 1987)

Abstract

The fluorination of a number of alkyl- and arylchloro- and bromoboranes succeeds upon transhalogenation with lithium or potassium fluoride under mild reaction conditions in good yields.

Zusammenfassung

Die Fluorierung einer Reihe von Alkyl- und Arylchlor- und bromboranen gelingt über eine Transhalogenierung mit Lithium- oder Kaliumfluorid bereits unter schonenden Bedingungen mit guten Ausbeuten.

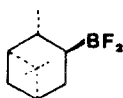
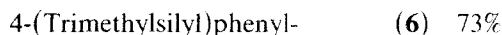
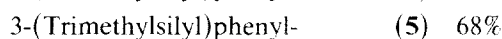
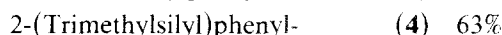
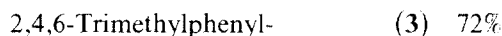
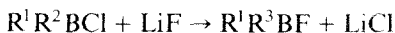
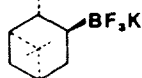
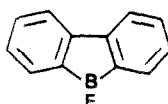
Einleitung

Die Transhalogenierung von Chlor- und Bromorganylboranen ist die wichtigste Synthesemethode für die entsprechenden Fluorborane. Als Fluorierungsmittel werden häufig Antimon(III)-, Titan(IV)- und Bor(III)-fluorid, seltener Arsen(III)-, Calcium- oder Kupfer(II)-fluorid verwendet [1]. Bei unseren Untersuchungen über silylierte Arylhalogenborane [2] und über optisch aktive Halogenorganylborane, die sich von natürlich vorkommenden Terpenen ableiten [3], waren wir auf eine schonende Fluorierungsmethode angewiesen, um die Lewis-Säure-empfindlichen Organylreste während der Fluorierung nicht umzulagern oder zu zerstören.

Ergebnisse und Diskussion

Alkalimetallfluoride haben gegenüber den bisher verwendeten Fluorierungsreagenzien eine Reihe von Vorteilen: Luft- und Hydrolysebeständigkeit, geringe Lewis-Acidität und nicht zuletzt Preiswürdigkeit. Sie sind bisher nicht gezielt [4] zur Fluorierung von Halogenorganylboranen herangezogen worden.

Die ersten Fluorierungsversuche wurden mit den drei stellungsisomeren [(Dichlorboryl)phenyl]trimethylsilanen **4–6** [2] durchgeführt. Sie gelangen glatt durch Umsetzung mit einer Suspension von Lithiumchlorid in Diethylether bei 0 °C. Die zuerst trübe Mischung wurde nach einigen Minuten klar, wahrscheinlich unter Boratbildung, worauf wenig später Lithiumchlorid grobkristallin ausfiel. Die Aufarbeitung ist einfach. Nach Abziehen der flüssigen Phase mit einer Spritze oder Filtration wurden die Fluorborane destillativ gereinigt. Eine Abspaltung oder Wanderung der Trimethylsilylgruppe trat nicht auf. Diese Fluorierungsmethode ist nicht auf silylierte Aryldichlorborane beschränkt. Das 2-Tolyl- (**2**) und das 2,4,6-(Trimethylphenyl)dichlorboran (**3**) liessen sich derart ebenfalls problemlos mit Ausbeuten um 70% fluorieren. Bei relativ niedrigem Siedepunkt der Produkte wie im Falle des Stammsystems Difluorphenylboran (**1**) [5] und bei mehrfach borylierten Aromaten wie dem 1,4-Bis(difluorboryl)benzol (**7**) [6] gelang es bei kleinen Ansätzen nicht, die Produkte vollständig etherfrei zu gewinnen. Diese Transhalogenierungsmethode ist nicht auf Arylchlorborane beschränkt. Auch die Fluorierung des aliphatischen Dichlorooctylborans zu dem Difluorboran (**8**) [7] oder des Chlordicyclopentylborans zu dem Dicyclopentylfluorboran (**9**) gelang mit guten Ausbeuten.

**10****11****12**

Da die eingesetzten Bromborane Diethylether spalten, musste bei dieser Verbindungsklasse ein anderes Lösungsmittel verwendet werden. Acetonitril ist bei Raumtemperatur stabil gegenüber Bromboranen [8], die Löslichkeit von Kaliumfluorid ist mit 2.4 mg/100 g Acetonitril bei 25 °C [9] allerdings zu gering für eine zügige

Umsetzung. Kaliumfluorid zeigt jedoch in diesem Lösungsmittel ein anormales Löslichkeitsverhalten: das Lösungsoptimum liegt zwischen -15 und -20°C . Bei -15°C konnten leicht 2.6 g Kaliumfluorid in 100 g Acetonitril gelöst werden. Aus diesem Grund wurden die Fluorierungen ebenfalls bei dieser Temperatur durchgeführt. Bereits nach wenigen Minuten fiel jeweils ein Niederschlag von Kaliumbromid aus. Die Fluorierung von 5-Brom-5*H*-dibenzoborol zu **12** [10] gelang so problemlos. Auch das Dimethylsulfid-geschützte, alicyclische (1*S*)-Isopinocampheylidibromboran konnte mit 2.2 Moläquivalenten Kaliumfluorid zu dem bei Raumtemperatur zersetzlichen Difluorboran **10** transhalogeniert werden. Beim Einsatz eines Kaliumfluorid-Überschusses entstand mit guter Ausbeute das unbegrenzt lagerfähige, relativ luftstabile Kalium-(1*S*)-isopinocampheyltrifluorborat (**11**), aus dem das Difluorboran **10** durch Umsetzung mit Trifluorboran-Diethylether bei Bedarf wieder vollständig freigesetzt werden kann.

Damit dürfte die Fluorierung mit Lithium- und Kaliumfluorid den bisher bekannten Transhalogenierungsmethoden häufig überlegen sein.

Experimenteller Teil

^1H -NMR: Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta = 7.26$ für CHCl_3 bzw. 1.93 für CHD_2CN . ^{11}B -NMR: Bruker WH 90 und AM 360; $\delta = 0$ für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. ^{19}F -NMR: Bruker WM 360; $\delta = 0$ für CFCl_3 . MS: Varian MAT CH 7 und Varian MAT 311A (Hochauflösung).

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinst-Stickstoff durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Fluorierung von Chlororganylboranen mit Lithiumchlorid

Zu einer 0°C kalten Suspension von 0.57 g (22 mmol) bei $120^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Lithiumfluorid in 40 ml Diethylether wurden 10 mmol des entsprechenden Dichlor- bzw. 20 mmol des entsprechenden Monochlororganylborans getropft. Zunächst löste sich ein Teil des Lithiumfluorids, nach wenigen min. kam es jedoch zur Ausfällung eines Salzes. Es wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt, danach filtriert und i. Vak. destilliert.

Difluor(2-methylphenyl)boran (2), farblose Flüssigkeit, umkondensiert bei $20^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2.54 (s, 3H), 7.27 (m, 2H), 7.48 (t, 1H), 7.87 (d, 1H). ^{11}B -NMR (C_6H_6): δ 22.8. MS (70 eV): m/z (%) 140 (M^+ , 40), 139 (32), 138 (11), 137 (5), 91 (94), 31 (100).

Gef.: 140.0615 (MS); $\text{C}_7\text{H}_7\text{BF}_2$ ber.: 140.0609.

Difluor(2,4,6-trimethylphenyl)boran (3), farblose Flüssigkeit, umkondensiert bei $20^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2.20 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 6.78 (s, 2H). ^{11}B -NMR (CDCl_3): δ 25.7.

Gef.: 168.0910 (MS); $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BF}_2$ ber.: 168.0922.

1,4-Bis(difluorboryl)benzol (7). ^{11}B -NMR (CDCl_3): δ 18.9. MS (70 eV): m/z (%) 174 (M^+ , 48), 173 (24), 172 (4), 126 (72), 125 (25), 106 (100), 105 (31), 49 (100).

Dicyclopentylfluorboran (9), farblose Flüssigkeit, Sdp. $48^{\circ}\text{C}/0.7$ Torr. ^{11}B -NMR (CDCl_3): δ 56.3 MS (70 eV): m/z (%) 168 (M^+ , 2), 68 (100).

Gef.: 168.1480 (MS); $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BF}$ ber.: 168.1486.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Fluorierung von Bromorganylboranen mit Kaliumfluorid

Eine magnetisch gerührte Lösung von 4.44 mmol des Dibrom- bzw. 8.88 mmol des Monobromdiorganylborans in 25 ml Acetonitril wurde bei -15°C mit 9.78 mmol bei $120^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Kaliumfluorid versetzt. Die anfänglich klare Lösung trübte sich nach etwa 5 min durch eine Fällung von Kaliumbromid. Nach 2 h liess man den Reaktionsansatz auf Raumtemp. erwärmen und weitere 12 h rühren. Das Kaliumbromid wurde abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der Rückstand gereinigt.

646 mg (78%) *Difluor-(1S)-isopinocampheylboran (10)*, farblose, stark rauchende Flüssigkeit (bei -25°C Feststoff), umkondensiert bei $20^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 0.78 (d, 1H), 1.08 (s, 3H), 1.13 (d, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.44 (mc, 1H), 1.84 (dd, 1H), 1.89–2.02 (m, 2H), 2.11 (mc, 1H), 2.23 (t, 1H), 2.38 (mc, 1H). $^{11}\text{B-NMR}$ (CH_3CN): δ 20.7. $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -115.2 . MS (70 eV, 150°C): m/z (%) 186 (M^+ , 2), 171 (13), 143 (60), 130 (43), 129 (40), 115 (32), 95 (18), 83 (88), 81 (41), 69 (77), 55 (81), 43 (24), 41 (100).

1.18 g (73%) *5-Fluor-5H-dibenzoborol (12)*. $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): δ 46.5.

Kalium-(1S)-isopinocampheyltrifluorborat (11). Zu einer Lösung von 1105 mg (2.98 mmol) Dibrom-(1S)-isopinocampheyltribromboran-Dimethylsulfid in 70 ml Acetonitril gab man bei -15°C unter magnetischem Rühren 830 mg (14.3 mmol) wasserfreies Kaliumfluorid. Nach etwa 5 min trübte sich die anfänglich klare Lösung und Kaliumbromid fiel aus. Man belass den Ansatz 2 h bei -15°C , liess dann auf Raumtemp. erwärmen und weitere 14 h rühren. Das Kaliumbromid sowie überschüssiges Kaliumfluorid, welches beim Erwärmen auf Raumtemp. ebenfalls ausfällt, wurden abfiltriert, und das Filtrat wurde anschliessend i. Vak. auf etwa 1/3 eingeeengt. Dabei setzte eine geringe Nachfällung ein. Nach nochmaliger Filtration engte man vollständig ein, wusch den weissen Rückstand zweimal mit je 10 ml Dichlormethan und trocknete bei 0.005 Torr. Ausb. 645 mg (89%) **11**, weisser, pulveriger Feststoff, schwer löslich in Benzol und Chloroform. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ 0.50 (mc, 1H), 0.90 (d, 1H), 0.98 (d, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.60–1.73 (m, 2H), 1.73–1.86 (m, 2H), 2.16 (mc, 1H). Die Resonanz des 17. Protons liegt etwa bei 1.9 ppm und ist teilweise verdeckt durch das NMR-Signal des Lösungsmittels. $^{11}\text{B-NMR}$ (CH_3CN): δ 5.6. $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -146.2 .

Bei Zugabe einer äquimolaren Menge an Trifluorboran-Diethylether zu der $^1\text{H-NMR}$ -Probe von **11** fiel Kaliumtetrafluorborat aus, und das Signal des zum Bor α -ständigen Protons verschob sich von δ 0.50 nach 1.84. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei 20.7 ppm bestätigte das Vorliegen von **11** und damit die quantitative Entkomplexierung.

Dank

Die Autoren danken Frau S. Müller für ihre experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 R. Köster in Houben, Weyl, Müller (Hrsg.), Methoden der organischen Chemie, Bd. 13/3a, Thieme, Stuttgart, 1982, S. 378ff.
- 2 D. Kaufmann, Chem. Ber., 120 (1987) 901.

- 3 G. Bir und D. Kaufmann, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 777.
- 4 I.S. Antonov, E.B. Kazakova, Z.V. Zaitseva und A.I. Gorbunov, *UdSSR P.* 185917 (1966); *C.A.* 66 (1967) 115786.
- 5 P.A. McCusker und H.S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5185.
- 6 M.L. Bowers und C.L. Hill, *Inorg. Chim. Acta*, 72 (1983) 149.
- 7 R. Köster und M.A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 169.
- 8 J.M. Miller und M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 899.
- 9 Th. Pavlopoulos und H. Strehlow, *Z. Phys. Chem.*, 202 (1954) 474.
- 10 C. Summerford und K. Wade, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2010.