

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

XCI *. TRIS(*t*-BUTYL)BORAN: DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

HEINRICH NÖTH* und TILMAN TAEGER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München D8 München 2, Meiserstr. 1,
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. August 1977)

Summary

Alkylation of $B(OCH_3)_3$ or $B(SCH_3)_3$ by *t*-butyllithium proceeds stepwise with tris(*t*-butyl)borane as the final product. Intermediates can be isolated only in the case of $B(SCH_3)_3$. Isomerisation of the new trisorganylborane to *i*-butylboranes occurs at $T > 130^\circ C$ by a first order process. The adduct $[(CH_3)_3C]_2BH \cdot py$ is formed in refluxing pyridine. Moreover, tris(*t*-butyl)borane adds 1 mol of NH_3 and $LiCH_3$. However, with $LiC(CH_3)_3$ the hydroborate $Li[HB(C(CH_3)_3)_3]$ is formed. Some physical data of the new borane are discussed.

Zusammenfassung

Die Alkylierung von $B(OCH_3)_3$ und $B(SCH_3)_3$ durch *t*-Butyllithium erfolgt schrittweise und führt zum Tris(*t*-butyl)boran als Endprodukt, wobei nur im Falle von $B(SCH_3)_3$ Zwischenprodukte isolierbar sind. Die Isomerisierung des neuen Tris(organyl)borans zu *i*-Butylboranen erfolgt ab $130^\circ C$ in einer Reaktion 1. Ordnung. In siedendem Pyridin entsteht $[(CH_3)_3C]_2BH \cdot py$; Ammoniak und $LiCH_3$ werden von Tris(*t*-butyl)boran im Molverhältnis 1 : 1 addiert. $LiC(CH_3)_3$ hingegen führt zu $Li[HB(C(CH_3)_3)_3]$. Einige physikalische Eigenschaften des neuen Borans werden diskutiert.

Einleitung

Tris(*t*-butyl)boran wird in der Literatur zwar mehrmals erwähnt, jedoch wurde dieses Organoboran noch nicht charakterisiert [2–6]. Eingehende Untersuchungen von McCusker et al. [4,6] zeigen, dass bei der Alkylierung von Borhalogen-

* XC. Mitteilung siehe Ref. 1.

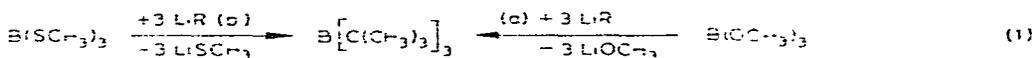
iden mit *t*-Butylmagnesiumhalogeniden eine Isomerisierung der *t*-Butylgruppe erfolgt und bei dieser Reaktion somit kein $B[C(CH_3)_3]_3$ isolierbar ist. Als Ursache wird die sterische Überladung im $B[C(CH_3)_3]_3$ -Molekül angesehen, der durch Dehydroborierung-Hydroborierungs-Isomerisierung zum *iso*-Produkt begegnet wird [6]. Dieser Schritt erfolgt offenbar bevorzugt beim Einführen der dritten *t*-Butylgruppe.

Molekülmodellen zufolge sollte Tris(*t*-butyl)boran existenzfähig sein, allerdings scheint danach eine Rotation um die B—C- und C—C-Bindungen nur im Sinne eines Synchronprozesses möglich zu sein. Ein Einfrieren dieser Molekülbewegung könnte ¹H-NMR-spektroskopisch sichtbar werden. Zudem war eine ausserordentlich geringe Lewis-Acidität zu erwarten. Auch aus diesem Grunde untersuchen wir *t*-Butylborane und berichten hier über eine einfache Synthese von $B[C(CH_3)_3]_3$.

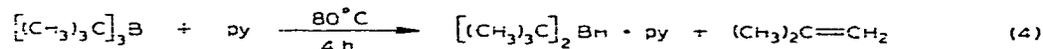
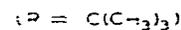
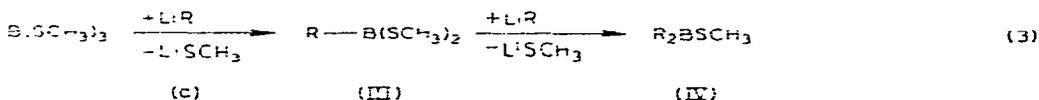
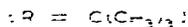
Darstellung

I erhält man nach Gl. 1 aus $B(SCH_3)_3$ oder $B(OR)_3$ und *t*-Butyllithium in Hexan oder Pentan. Bei Verwendung von $B(OCH_3)_3$ wird reines I in hoher Ausbeute erhalten.

Das Verfahren nach Gl. 1a entspricht der H.C. Brown'schen Methode zur Überprüfung von Lithiumalkylen auf Isomeren-Reinheit und der Darstellung von Alkyl(*t*-butyl)boranen [7,8]. Diese Reaktion lässt sich auf Tris(alkylthio)borane gemäss Gl. 1b übertragen oder auf cyclische Bor-Schwefel-Verbindungen. Nach Gl. 2 erhielten wir Methyl-bis(*t*-butyl)boran (II).



(1)



Zudem lässt sich zeigen, dass Reaktion 1b gemäss Gl. 3 schrittweise durchführbar ist, d.h. dass sich die Alkylierungsgeschwindigkeiten in der Reihe $B(SCH_3)_3$

> III > IV soweit voneinander unterscheiden, dass III und IV, letzteres allerdings nicht völlig frei von III und I, in guter Ausbeute isolierbar sind. Die Labilität der B—S-Bindung machen III und IV als Ausgangsstufen für weitere t-Butyl-boran-Synthesen interessant.

Eigenschaften

Die farblosen, leicht sublimierbaren Kristalle von I zerfließen an Luft. Sie werden dabei oxidiert ohne sich zu entzünden. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sich I gut, nicht jedoch in Methanol und Wasser. Methylamin und Pyridin lösen I gleichfalls, ohne jedoch stabile Addukte zu bilden. Ammoniak reagiert exotherm zum kristallinen $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$.

Thermisch ist I mehrere Stunden bei 100°C stabil. Erhitzen auf $>130^\circ\text{C}$ in Chlorbenzol im geschlossenen System überführt I in t-Butyl(isobutyl)borane und Tris(isobutyl)boran [9]. Figur 1 entnimmt man, dass die Isomerisierung in eine Reaktion 1. Ordnung einmündet.

In Pyridin zersetzt sich I unter Dehydroborierung zum Bis(t-butyl)boran-Pyridin gemäss Gl. 4. Die Darstellung des als Intermediat anzunehmenden freien Bis(t-butyl)borans gelang bisher über die Vakuum-Pyrolyse von I noch nicht. Ebenso wenig entsteht $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BH}$ oder dessen Dimeres aus I und Diboran in THF bis 70°C . Hierdurch unterscheidet sich I von den einfachen Trialkylboranen [10]. Es ist naheliegend, die sterische Abschirmung des Bor-Atoms durch die sperrigen t-Butylgruppen für das Ausbleiben der Komproportionierung verantwortlich zu machen. Aber trotz der beträchtlichen B-Spannung, die durch die $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen ausgeübt wird, wird der acide Charakter des Bors in I nicht völlig unterdrückt, da das kleine, basische NH_3 -Molekül ebenso wie das isoelektronische CH_3^- noch addiert wird. Selbst mit $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ reagiert I noch, jedoch erwies sich das Reaktionsprodukt auf Grund des Dubletts im ^{11}B -NMR-Spektrum als Tris(t-butyl)hydridoborat.

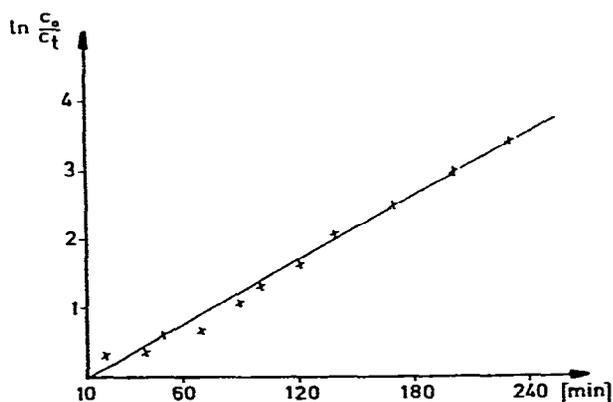


Fig. 1. Geschwindigkeit der Isomerisierung von I bei 134°C in Chlorbenzol nach 55% Isomerisierung.

Spektroskopische Untersuchungen

Dass bei den Umsetzungen nach Gl. 1a, b reines I erhalten wird, beweist das ^1H -NMR-Spektrum. Es zeigt ein einziges scharfes Signal, folglich sind alle 27 Protonen magnetisch äquivalent. Bei -65°C liess sich keine merkliche Signalverbreiterung oder Aufspaltung des Signals feststellen, so dass in der Zeitskala des NMR-Experiments kein Einfrieren der Rotation um die B—C- bzw. C—C-Bindungen erkennbar ist. Bestätigt wird I durch die in beiden im Verhältnis 1 : 3 stehenden Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1). Zudem belegt das einzige, symmetrische ^{11}B -NMR-Signal, das für Trialkylborane bei relativ hohem Feld liegt, das Vorliegen einer einheitlichen Verbindung. Eine vergleichbare Abschirmung des Boratoms beobachteten Kramer und Brown [7] in dem sterisch anspruchsvollen *t*-Butyl(bis-cyclohexyl)boran ($\delta^{11}\text{B}$ 83 ppm). Erfolgt jedoch sterische Entlastung, etwa durch Ersatz einer $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - gegen eine CH_3 -Gruppe, II, so verschiebt sich das ^{11}B -NMR-Signal in den für Trialkylborane typischen Bereich von 85–88 ppm. Damit verbunden ist eine etwas bessere Abschirmung der *t*-Butylprotonen.

Beim Übergang von I zu IV wird die Abschirmung des Bors durch die CH_3S -Gruppe erwartungsgemäss verbessert. Dennoch ist der ^{11}B -Kern in IV weniger abgeschirmt als in $\text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$ [11] ($\Delta^{11}\text{B}$ 3 ppm). Analoges gilt, wenn auch fast an der Grenze der Messgenauigkeit, für III [12,13] ($\Delta^{11}\text{B} \sim 1$ ppm). Vermutlich ist hierfür eine schlechtere BS- π -Bindung verantwortlich.

Der relativ guten Abschirmung des Boratoms in I im Vergleich mit $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ steht eine wesentlich leichtere Ionisierung zur Seite. So liegt das 1. Ionisierungspotential im He(I)-Photoelektronenspektrum von I bei 9.33 eV (Jahn-Teller-Aufspaltung 0.35 eV) und damit um 1.54 eV niedriger als in $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (1. IP bei 10.99 eV, Jahn-Teller-Aufspaltung 0.6 eV [14–16]). In beiden Fällen erfolgt die Ionisierung aus einem BC- σ -Orbital der Symmetrie e' . Dieses ist in I im Ver-

TABELLE 1

KERNRESONANZ (in CH_2Cl_2 positive Vorzeichen feldab vom Standard) UND He(I)-PE-DATEN EINIGER *t*-BUTYLBORANE

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})^a$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})^b$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})^c$ (ppm)	$\delta(^{14}\text{N})^d$ (ppm)	Ionisierungspotentiale (eV)
$\text{B}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (I)	82	1.13	$\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$ 30.3 $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 31.5		9.15, 9.50; 10.36, 11.0, 12.10, 14.20 $^{\text{g}}$ 9.15, 9.73, 10.50, 11.20 f
$\text{H}_3\text{C}-\text{B}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (II)	85	1.03(6) 0.73(1)			
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ (III)	68	2.28(2) 1.10(3)			
$\text{CH}_3\text{S}-\text{B}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (IV)	77				9.2, 9.50, 9.75, 11.4, 12.6 $^{\text{g}}$
$\text{H}_3\text{N} \cdot \text{B}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	-2.5	3.0(1) 0.95(9)	$\underline{\text{C}}-\text{CH}_3$ 25.6 $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ 33.1	-378	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HB}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	10.6 e	0.93			

a Standard: externes $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. b Standard: int. TMS (in Klammern: Flächenverhältnis). c Standard: CDCl_3 (intern). d Standard: extern, wss. NaNO_3 -Lsg. e In Pyridin gemessen, $^1\text{J}(\text{BH})$ 105 Hz, Dublett.

f Massenspektrometrisch bestimmte Auftrittspotentiale (Fehler: ± 0.1 eV). g Werte des He(I)-PE-Spektrums.

gleich mit $B(CH_3)_3$ induktiv destabilisiert. Die massenspektrometrisch bestimmten Auftretspotentiale stimmen gut mit den PE-Daten überein. Für den massenspektrometrischen Zerfall von I ist das fehlende Molekül-Ion charakteristisch (auch bei 10 eV) sowie eine hohe Intensität des $B[C(CH_3)_3]_2^+$ -Ions. Bei anderen Trialkylboranen findet man das M^+ -Ion nur mit geringer bis sehr geringer Intensität [17,18]. Die sehr gute Stabilisierung des *t*-Butylradikals und die Ladungsstabilisierung des $B[C(CH_3)_3]_2^+$ -Ions erklären diesen Befund zwanglos*.

Experimentelles

Die Untersuchungen erfolgten unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. $B(OCH_3)_3$ [19], $B(SCH_3)_3$ [20] und $(CH_3)_2B_2S_3$ [21] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. *t*-Butyllithium der Hans Heinrich Hütte stand als Pentanlösung zur Verfügung.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren dienten die Kernresonanzspektrometer HA-100 und A-60 von Varian bzw. FX-100 von Bruker. Massenspektren wurden mit einem Varian CH7-Gerät registriert, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 325. Das PS16-Gerät der selben Firma diente zur Aufnahme von He(I)-Photoelektronenspektren.

t-Butyl-bis(methylthio)boran

Eine Lösung von 21.6 g (142 mmol) $B(SCH_3)_3$ in 50 ml Pentan wurde unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 95.5 ml einer 1.57 M $LiC(CH_3)_3$ -Lösung in Pentan versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion filtrierte man von Unlöslichem ab. Nach Einengen des Filtrats (10 Torr, 20°C) wurden nach zweimaliger Destillation durch eine 50 cm Drehbandkolonne zwei Fraktionen erhalten vom Sdp. 74–76°C/15 Torr (4.61 g) und Sdp. 77°C/15 Torr (7.0 g, 31%). Gef.: C, 45.22; H, 9.29. $C_6H_{15}BS_2$ (162.1) ber. C, 44.45; H, 9.33%. Molmasse: Gef. 162 (^{11}B , ^{32}S , massenspektrometr.)

Di(*t*-butyl)methylthioboran

Zu 11.2 g (74 mmol) $B(SCH_3)_3$ in 10 ml Pentan tropften unter Rühren bei Raumtemperatur 100 ml einer 1.47 M $LiC(CH_3)_3$ -Lösung. Nach Abklingen der exothermen Reaktion hielt man die gebildete Suspension 30 min unter Rückfluss. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats über eine 50 cm Drehbandkolonne lieferte 3 Fraktionen bei 11 Torr: 69–72°C, 72–73°C, 73–74°C, deren Redestillation bei 45 Torr [$(CH_3)_3C$] $_2BSCH_3$ bei 104°C ergab. Gesamtausbeute: 10.6 g (95%). Gemäss 1H -NMR-Untersuchung enthielten auch mehrmals redestillierte bzw. kondensierte Proben bis zu 5% $B[C(CH_3)_3]_3$ und $(CH_3)_3CB(SCH_3)_2$. Auf eine Elementaranalyse wurde daher verzichtet.

Tris(*t*-butyl)boran

(a) Aus $B(SCH_3)_3$. 6.04 g (40 mmol) $B(SCH_3)_3$ wurden unter kräftigem Rühren in 80 ml einer 1.57 M $LiC(CH_3)_3$ -Lösung in Pentan so schnell zugetropft, dass

* Über die massenspektrometrische Fragmentierung von I und anderer Trialkylborane berichten wir ausführlich an anderer Stelle.

- 5 M.H. Abraham und A.G. Davies, *J. Chem. Soc.*, (1959) 429.
- 6 P.A. McCusker, J.V. Mana und G.F. Hennion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1924.
- 7 G.W. Kramer und H.C. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 1.
- 8 L. Miginiac und J. Blais, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1970) 349.
- 9 A.G. Davies, D.G. Hase und R.F.M. White, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1040.
- 10 T. Onak, *Organoborane Chemistry*, Academic Press, New York, 1975.
- 11 H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 167.
- 12 H. Nöth und U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3104.
- 13 J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3807.
- 14 J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 416.
- 15 H.-O. Berger, J. Kroner und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2266.
- 16 W. Fuss und H. Bock, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 1613.
- 17 D. Henneberg, H. Damen und R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, 640 (1961) 52.
- 18 D.J. Pasto und P.E. Timony, *Org. Mass. Spectrom.*, 10 (1975) 222.
- 19 H.I. Schliesinger, H.C. Brown, D.C. Mayfield und J.R. Gilberth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 213.
- 20 J. Goubeau und H. Wittmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 270 (1952) 16.
- 21 M. Schmidt und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 687.