

Additionen von Stickstoffbasen an cyclische Organoborsäureester

Von M. WIEBER und W. KÜNZEL

Inhaltsübersicht. Durch Umsetzung von Bortribromid, Phenylbordichlorid und Methylbordibromid mit Diolen und Dithiolen erhält man in guten Ausbeuten 2-Bromo- bzw. 2-Organo- 1,3,2-diheteroborolane, -borinane und -borole. Diese Verbindungen und vergleichsweise synthetisierte offenkettige Organoborsäureester und Thioester werden mit Pyridin, 2-Picolin, 4-Picolin und 2,4,6-Collidin umgesetzt und die dabei auftretende Wärmetönung (ΔH) calorimetrisch gemessen. Aus den dabei gefundenen Werten wird versucht, auf die LEWIS-Acidität des Boratoms in den verschiedenen Verbindungen zu schließen.

Additive-Reactions of Nitrogen Bases to Cyclic Esters of Organoboric Acids

Abstract. The reaction of BBr_3 , $C_6H_5BCl_2$ and CH_3BBr_2 with Diols respectively Dithiols yields 2-Bromo- and 2-Organo-1,3,2-diheteroborolanes, -borinanes and -boroles. These compounds and also non cyclic esters and thioesters of organoboric acids are reacted with pyridine, 2-picoline, 4-picoline and 2,4,6-collidine and thereby the enthalpie (ΔH) is measured. From these values it is tried to conclude on LEWIS acidity of the boron atom in the different compounds.

Umsetzung von Organobordihalogeniden mit 1,2- und 1,3-Diolen und -Dithiolen

Die Reaktion von Bortrihalogeniden mit 1,2- und 1,3-Diolen und -Dithiolen im Verhältnis 1:1 führt zu 2-Halogeno-1,3,2-dihetero-borolanen, -borinanen und -borolen¹⁻³). Entsprechend wurden einige Aryldihalogenborane in eine derartige Reaktion eingesetzt⁴⁾⁵) und man erhielt die 2-aryl-substituierten Heterocyklen. Diese letztere Verbindungsklasse wurde auch

1) H. STEINBERG, "Organoboron Chemistry" Interscience Publ., John Wiley New York, Bd. I, S. 561.

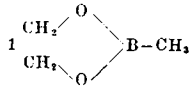
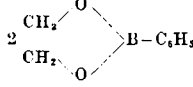
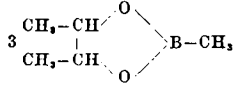
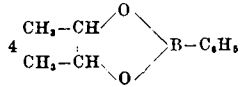
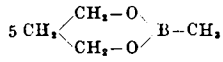
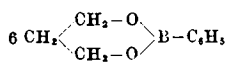
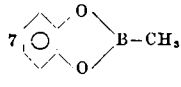
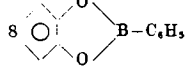
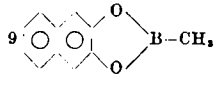
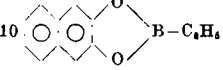
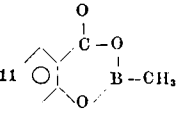
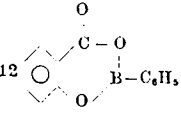
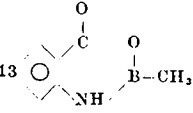
2) S. G. SHORE, J. L. CHRIST, B. LOCKMAN, J. R. LONG u. A. D. COON, J. chem. Soc. [London], Dalton **1972**, 1123.

3) W. GERRARD, M. F. LAPPERT u. B. A. MOUNTFIELD, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1529.

4) M. J. S. DEWAR, V. B. KUBBA u. R. PETTIT, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3076.

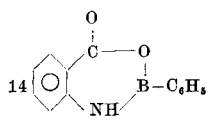
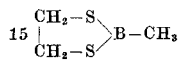
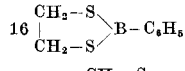
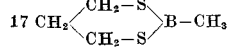
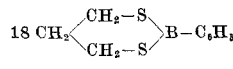
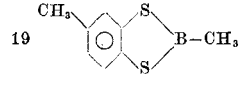
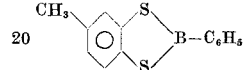
5) A. FINCH u. J. PEARN, Tetrahedron [London] **20**, 173 (1964).

Tabelle 1 Umsetzungen 1 bis 20

Subst.	Organoborsäureester			CH_2	CH	H-arom.	Schmp. °C
	Lit.	Ausb. %	$^1\text{H-NMR}^*)$ B-CH_3				
1 	*)	40	21 3 H/s	253 4 H/s			
2 	*)	91		250 4 H/s		440 5 H/m	
3 		42	8 3 H/s	CH 230 1 H/m 260 1 H/m	68 6 H/m		
4 	*)	81		CH 240 1 H/m 267 1 H/m	75 6 H/m	440 5 H/m	
5 		60	32 3 H/s	119 2 H/qui 239 4 H/t			
6 	*)	88		116 2 H/qui 240 4 H/t		440 5 H/m	
7 	*)	80	45 3 H/s			420 4 H/m	
8 	*)*)	51				450 m	110
9 		89	51 3 H/s			440 6 H/m	98
10 		71				440 m	219
11 		79	44 3 H/s			440 4 H/m	150
12 		43				450 m	150
13 		76	unlös. in CDCl_3 u. ä.			440 4 H/m	179

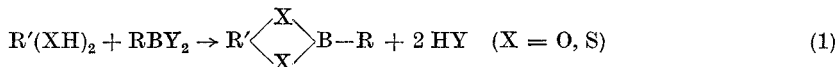
Sdp. °C/Torr	Pyridin-		4-Picolin-		2-Picolin-		2,4,6-Collidin-Addukte					
	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ
73-75/760												
72-74/10 ⁻¹												
57/50												
52-54/10 ⁻²												
45/20												
86/10 ⁻¹												
165/760	6,0	65	32	6,1	80	25						
	8,5	95		8,4	105							
	12,5	167	28	12,8	105	22	1,8	40	33	1,1	40	35
	11,9	136		14,0	85							
	18,3	85	16	15,4	144	13	8,5	120	14	5,1	135	14
	15,6	130		15,4	135							
	2,2	n. isol.		3,5	n. isol.		1,9	n. isol.		1,3	n. isol.	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Subst.	Organoborsäureester			CH ₂	CH ₃	H-arom.	Schmp. °C
	Lit.	Ausb. %	¹ H-NMR*) B-CH ₃				
14 	9)	55				450 m	227
15 	9)	82	64 3 H/s	202 4 H/s			
16 	9)	87		194 4 H/s		445 5 H/m	
17 		82	57 3 H/s	138 6 H/m 174			
18 	9)	70		140 6 H/m 172		450 5 H/m	
19 		90	81 3 H/s		149 3 H/s	450 3 H/m	
20 		95			138 3 H/s	450 8 H/m	109

bevorzugt durch Veresterung von Arylborsäuren mit Diolen dargestellt⁶⁻⁸⁾. Entsprechende Alkylverbindungen gewann man bisher mit Hilfe von zwei relativ komplizierten Verfahren, nämlich der Reaktion von Diolen mit Trialkylborverbindungen, die unter Alkanabspaltung abläuft⁹⁾, oder durch Umsetzung der Halogenderivate mit Lithiumorganylen²⁾⁹⁾¹⁰⁾.

Um vergleichbare Bildungsbedingungen für die in Tab.1 und 3 aufgeführten cyclischen Borsäureester zu erhalten, werden alle Verbindungen nach ein und demselben Verfahren dargestellt



Das entsprechende Diol oder Dithiol $R'(XH)_2$ wird mit dem Bortribromid bzw. Organobordihalogenid (RBY_2) in CH_2Cl_2 -Lösung zur Reaktion gebracht, und man erhält unter Halogenwasserstoffabspaltung in guten Aus-

6) M. PAILER u. W. FENZL, Mh. Chem. **92**, 1294 (1961).

7) A. FINCH, P. J. GARDNER, P. M. McNAMARA u. G. R. WELLUM, J. chem. Soc. [London], Sect. A **1970**, 3339.

8) R. A. BOWIE u. O. C. MUSGRAVE, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3945.

9) D. ULMSCHNEIDER u. J. GOUBEAU, Chem. Ber. **90**, 2733 (1957).

10) A. FINCH, P. J. GARDNER, J. C. LOCKHART u. E. J. PEARN, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1428.

Sdp. °C/Torr	Pyridin-			4-Picolin-			2-Picolin-			2,4,6-Collidin-Addukte			
	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ	Kcal/ Mol	Zers. °C	B-CH ₃ δ	B-CH ₃ δ
55/10 ⁻¹	9,0	65	47		8,9	40							
86/10 ⁻¹	12,3	65			12,6	60							
40/10 ⁻¹	6,1	87	27		5,9	51							
110/10 ⁻¹	6,7	40			9,5	45							
55/10 ⁻¹													

beuten die aufgeführten Verbindungen. Als Organobordihalogenide werden Phenylbordichlorid sowie Methylbordibromid eingesetzt, letzteres deshalb, weil es von allen Methylbordihalogeniden am einfachsten darzustellen¹¹⁾ und auch zu handhaben ist. Zu Vergleichszwecken wurden auch die in Tab.2 aufgeführten nicht cyclischen Organoborsäureester und -thioester unter denselben Reaktionsbedingungen durch Umsetzung von Phenylbordichlorid bzw. Methylbordibromid mit den entsprechenden Alkoholen und Thiolen synthetisiert.

Akzeptorverhalten der Verbindungen 1—32 gegenüber Pyridin, 4-Picolin, 2-Picolin und 2,4,6-Collodin

Bisher sind vorwiegend Enthalpie (ΔH)-Messungen für die Bildung von 1:1-Donor-Akzeptorkomplexen offenkettiger Boranderivate wie beispielsweise B Hal₃¹²⁾ mit Aminen durchgeführt worden. Ferner existieren einige Enthalpiemessungen für die Reaktion cyclischer Orthoborsäureester mit Benzylamin und Pyrrolidin¹³⁾.

¹¹⁾ H. NÖTH u. P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 (1963).

¹²⁾ H. C. BROWN u. R. R. HOLMES, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2173 (1956).

¹³⁾ A. J. HUBERT, B. HARGITAY u. J. DALE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 931.

Es erscheint deshalb sinnvoll, die synthetisierten cyclischen Organoborsäureester der Tab.1 und zum Vergleich auch die nichtcyclischen Ester und Thioester der Tab.2 mit Pyridinbasen umzusetzen. Diese Basen sind vor

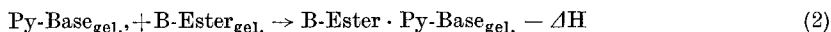
Tabelle 2 Umsetzungen nichtzyklischer Ester (21 bis 27)

Substanz	Ausb. %	¹ H-NMR*)				Schmp. °C	Sdp. °C	Pyridin- Addukt Kcal/Mol
		B-CH ₃	CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅			
21 CH ₃ B(OC ₆ H ₅) ₂	40	20 3 H/s			420 10 H/m		87-90/0,1	4,1
22 C ₆ H ₅ B(OC ₆ H ₅) ₂	70				450 m	30		4,4
23 CH ₃ B(SC ₆ H ₅) ₂	73	40 3 H/s			435 10 H/m		120/0,1	12,1
24 C ₆ H ₅ B(SC ₆ H ₅) ₂	60				450 m	48		9,7
25 CH ₃ B(SC ₆ H ₅) ₂	80	53 3 H/s	165 4 H/q	79 6 H/t			65/20	10,9
26 C ₆ H ₅ B(SC ₆ H ₅) ₂	85		178 4 H/q	77 6 H/t	440 5 H/m		110/20	9,9
27 C ₆ H ₅ B(OCH ₃) ₂	91			225 6 H/s	450 5 H/s		85/20	—

*) H-NMR-Spektren in CDCl₃-Lösung, TMS int. chem. Verschiebung δ in Hz links von TMS. Varian T 60 (60 MHz).

allem deshalb interessant, weil sie als relativ schwache LEWIS-Donatoren gegenüber dem Bor-Akzeptor¹⁴⁾ auch gleichzeitig über sterische Wechselwirkungen beim Übergang von Pyridin zum Collidin Auskunft geben.

Einen Überblick über die für die Reaktion im Lösungsmittel Chloroform nach der Gleichung



gefundenen ΔH -Werte geben Tab.1—3.

Die bei exothermer Wärmetönung entstehenden stabilen Addukte wurden anschließend an die calorimetrische Messung durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Analysen und z. T. ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

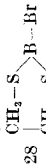
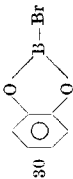
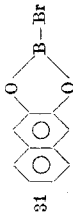
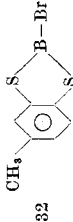
Diskussion der Ergebnisse

Verb. 1—6 zeigen erwartungsgemäß nach (2) keine Reaktion, was auf die Rückbindung der freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Sauerstoffatome zurückgeführt wird¹⁵⁾. Bei den Substanzen 7—13 wird diese Rückbindung entweder durch das ankondensierte aromatische System³⁾ bzw. die Carboxylgruppe vermindert, so daß im Falle von Pyridin und 4-Picolin recht stabile Komplexe entstehen. Im Falle 2-Picolin und 2,4,6-Collidin geben sich sterische Hinderungen durch die kleineren ΔH -Werte der Methylborverbindungen bzw. $\Delta H = 0$ für die Phenylverbindungen zu erkennen. Verb. 13 und 14 zeigen erstaunlicherweise nur geringe bzw. keine Akzeptoreigenschaften gegenüber den aufgeführten Basen; hier scheint

¹⁴⁾ Siehe ¹⁾, S. 126.

¹⁵⁾ H. C. BROWN u. E. A. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2808 (1951); s. a.¹⁴⁾.

Tabelle 3 Umsetzungen 28 bis 32

Subst.	Lit.	Ausb. %	Schmp. °C	Sdp. °C/ Torr	Addukte mit Pyridin Kcal/Mol Zers. °C	4-Picolin Kcal/Mol Zers. °C	2-Picolin Kcal/Mol Zers. °C	2,4,6-Collidin Kcal/Mol Zers. °C
 28	2)	75		52/0,1	23,1	23,2	20,1	16
 29		75		107/1	25,5	23,8	24,4	21
 30	2)	80	52		25,4	27,6	23,5	21,6
 31		50	150		25,8	22,4	22,4	18,4
 32		45	34		23,7	23,0	23,9	23,2

die starke innermolekulare Donorwirkung des N-Atoms den Einfluß der Carboxylgruppe zu kompensieren. Die schwefelhaltigen Heterocyclen 15–19 zeigen wegen der fehlenden π -Bindung zwischen Schwefel und Bor¹⁶⁾ ähnliches Verhalten wie 7–12, liefern aber auf Grund der geringen Elektronegativität des Schwefels im Vergleich zum Sauerstoffatom etwas geringere ΔH -Werte. Phenyl- und Methylverbindung unterscheiden sich dabei nur geringfügig. Der Unterschied zwischen Fünf- und Sechsring ist nach HUBERT¹³⁾ auf Ringspannung zurückzuführen. Verbindung 19 und 20 sollten eigentlich wegen des elektronenziehenden ankondensierten Benzolkerns die stärksten LEWIS-Säuren darstellen. Daß dies nicht der Fall ist, kann nur so erklärt werden, daß hier ein dem Benzo-1,3-dithiolium-Kation, für das aromatischer Charakter angenommen wird¹⁷⁾, isosteres und isoelektronisches System vorliegt, wofür auch UV-Spektren von DEWAR⁴⁾ sprechen. Die ΔH -Werte der Verbindungen 21–27 (Tab. 2) sind ihren entsprechenden cyclischen Verbindungen (21, 22 mit 7, 8; 25, 26 mit 15, 16 und mit 27 mit 1) durchaus vergleichbar. Ausnahmen stellen nur 23 und 24 dar, die aus den geschilderten Ursachen nicht mit 19 und 20 verglichen werden können.

Die Verbindungen der Tab. 3 zeigen, daß bei der Donor-Akzeptor-Komplexbildung die Erhöhung der LEWIS-Acidität des Bors durch das Brom den dominierenden Faktor darstellt, welchem die vorher genannten Einflüsse untergeordnet sind.

Experimentelles

1. Darstellung der Organoborsäure- und der Bromborsäureester. 0,05 Mol des Alkohols oder Thiols werden in etwa 100 ml trockenem Methylenchlorid gelöst bzw. aufgeschlämmt. Eine äquimolare Menge (bei Cyclenbildung 0,05 Mol; bei Darstellung der offenkettigen Verb. 0,025 Mol) CH_3BBr_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ bzw. BBr_3 , gelöst in weiteren 100 ml CH_2Cl_2 , werden unter Rühren zugetropft. Durch die Reaktionslösung leitet man langsam einen trockenen Stickstoffstrom. Nach beendetem Zutropfen (1–2 Stdn.) wird noch 1 Std. unter Rückfluß gekocht, dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird fraktioniert bzw. umkristallisiert oder sublimiert. Dabei fallen die in den Tab. 1–3 aufgeführten Ester in hoher Reinheit an. Die Identifizierung erfolgt durch ^1H -NMR-Spektren, C, H-Analysen und Molekulargewichtsbestimmung kryoskop. in Benzol. Letzteres stimmt mit der üblichen Fehlerbreite für die monomeren Verbindungen gut überein.

2. Calorimetrische Messungen und Isolierung der Addukte. Die calorimetrischen Messungen erfolgen ähnlich denen, die bei Borverbindungen schon beschrieben sind¹²⁾¹³⁾. Als Calorimetergefäß diente ein mit einem Kunststoffdeckel verschlossenes DEWAR-Gefäß. In dieses werden etwa 150 g frisch getrocknetes und von Verunreinigungen befreites Chloroform¹⁸⁾¹⁹⁾ eingewogen. Diese Menge ist so bemessen, daß a) der Temperatur-

¹⁶⁾ H. VAHRENKAMP, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **28**, 167, 181 (1971).

¹⁷⁾ K. HIRAI, Tetrahedron [London] **27**, 4003 (1971).

¹⁸⁾ G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. **67**, 741 (1955).

¹⁹⁾ G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. **68**, 752 (1956).

anstieg am BECKMANN-Thermometer, das in die magn. gerührte Lösung taucht, bei der Komplexbildung etwa 2–3°C ausmacht und b) das Addukt in Lösung verbleibt. Im Chloroform werden etwa 5 mMol Akzeptor gelöst und in einer Glasampulle, die in die Lösung taucht, die äquivalente Menge N-Base eingewogen. Nach etwa 2 Stdn. ist Temperatúrausgleich eingetreten. Nach einer 20min. Gangbeobachtung des Thermometers wird die Glasampulle zerstoßen und der Temperaturgang weitere 20 min verfolgt. Die Eichung des Calorimeters erfolgt durch ein fest eingebautes elektr. Heizelement. Die Lösungswärme der N-Base im Chloroform wird gesondert bestimmt. Der maximale Gesamtfehler wird zu etwa 3% abgeschätzt²⁰⁾. Die Addukte, die bei exothermen Verlauf der Reaktion durch Einengen der Reaktionslösung als farblose kristalline Substanzen erhalten wurden, weisen die geforderte analytische Zusammensetzung auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1973.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER und Dr. W. KÜNZEL
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Würzburg
BRD-87 Würzburg, Landwehr

²⁰⁾ V. GUTMANN, F. MAIRINGER u. H. WINKLER, *Mh. Chem.* **96**, 574 (1964).