

Lithiierung von 2-Methylbenzoxazol: organometallische Derivate eines neuen dreizähligen Liganden

Susanna Kersch und Bernd Wrackmeyer*

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251,
 D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Februar 1987)

Abstract

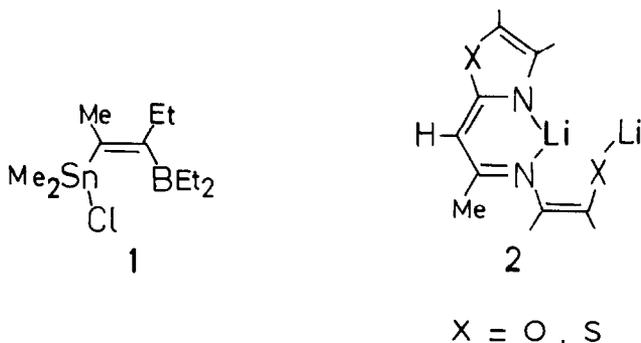
2-Methylbenzoxazole can be lithiated at the methyl group to give a dimer (**6**) which reacts with various-element halides (PhBCl_2 , Ph_2SnCl_2 , Me_2SiCl_2) to give the new chelate complexes (**7**). Reaction of **6** with two equivalents of (*E*)-2-(chloro)dimethylstannyl-3-diethylboryl-2-pentene yields a new polycyclic compound (**8**) which contains five-coordinate tin (a chiral centre), and four-coordinate boron. No dimer corresponding to **6** was obtained when 2-methylbenzothiazole was lithiated. The new compounds have been characterized by ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn NMR spectroscopy and by elemental analyses.

Zusammenfassung

2-Methylbenzoxazol lässt sich an der Methylgruppe lithieren, wobei Dimerisation zu **6** eintritt. Das Dimer reagiert mit verschiedenen Elementhalogeniden (PhBCl_2 , Ph_2SnCl_2 , Me_2SiCl_2) zu neuen Chelatkomplexen (**7**). Die Reaktion von **6** mit zwei Äquivalenten (*E*)-2-chlorodimethylstannyl-3-diethylboryl-2-penten führt zu einer neuen polycyclischen Verbindung (**8**), die fünffach koordiniertes Zinn als chirales Zentrum und vierfach koordiniertes Bor enthält. Die Lithiierung von 2-Methylbenzothiazol ergibt kein Dimeres analog zu **6**. Die neuen Verbindungen sind mittels ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{119}Sn NMR und Elementaranalysen charakterisiert.

Die von Heteroatomen unterstützte Lithiierung substituierter Kohlenwasserstoffe hat den Zugang zu zahlreichen nützlichen Vorstufen für die organische und organometallische Synthese ermöglicht [1]. Wir haben kürzlich zeigen können, dass die Umsetzungen von C-lithiierten Azolen mit dem Organozinnchlorid **1** neue heterocyclische Systeme ergeben [2,3]. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir uns mit der Lithiierung von 2-Methylazolinen beschäftigt. Von solchen Methylithium-De-

rierten war berichtet worden, dass bei unterschiedlichen Bedingungen Umlagerungen und/oder Dimerisierung zu **2** erfolgt [4–6], oder, dass bei Erwärmen auf Raumtemperatur Zersetzung eintritt [7]. Eine der möglichen Grenzstrukturen der Dimeren zeigt **2** [4–6,8].



Sieht man von dem indirekten Nachweis für Verbindungen des Typs **2** mittels Hydrolyse ab [4–6,8], wurde das synthetische Potential von **2** kaum untersucht. Wir berichten hier über die Lithiierung von 2-Methylbenzoxazol (**3**). In der Literatur findet sich nur ein Hinweis, dass nach der Lithiierung von **3** bei -78 bis -10°C schliesslich die dimere Dilithium-Verbindung analog zum Typ **2** auftritt [8]. Die Verbindungen **2** sind dreizählige Liganden, die nach Umsetzung mit Metallhalogeniden neuen Komplexe geben können.

Ergebnisse und Diskussion

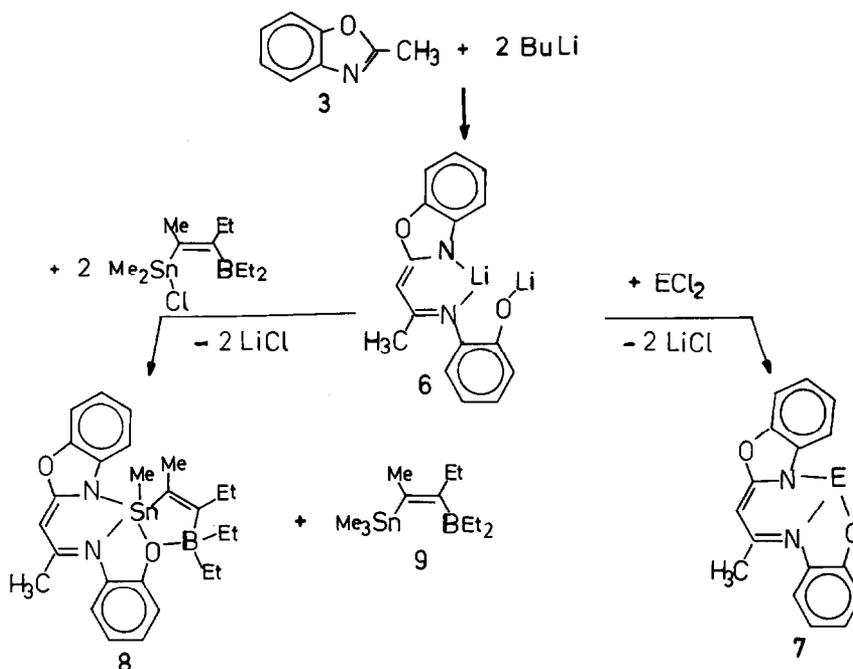
Reaktionen

Die Reaktion von 2-Methylbenzoxazol (**3**) mit *n*-Butyllithium in Hexan/THF oder Hexan/Ether führt bereits bei -78°C überwiegend ($>75\%$) zu der dimeren Dilithium-Verbindung **6** (analog zu **2**). Dies folgt aus der Charakterisierung der Produkte **7**, wenn **6** mit Phenyldichlorboran, Diphenyldichlorstannan oder Dimethyldichlorsilan reagiert (Schema 1). Die gleichen Produkte **7** erhält man, wenn die Reaktionslösung nach der Lithiierung auf -10°C oder Raumtemperatur erwärmt wird, bevor die Umsetzung mit den Elementhalogeniden erfolgt. Die Reaktion von **6** mit **1** ergibt dagegen zwei Produkte (**8**, **9**) deren Entstehung mit einem Sn-Methylgruppen-Austausch zu erklären ist (Schema 1).

Die Verbindungen **7a**, **b** und **8** sind gelb bis orange gefärbte Feststoffe, die gut löslich sind in Ether, Hexan, Benzol, Toluol, Dichlormethan. Sie kristallisieren langsam aus konzentrierten Lösungen in einem Gemisch Benzol/Pentan (1/1), Verbindung **7c** wurde noch nicht rein erhalten.

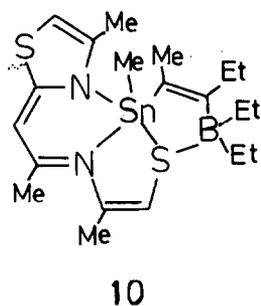
Die Gegenwart zweier elektrophiler Zentren in *cis*-Stellung an der C=C Doppelbindung in **1** bedingt in **8** eine strukturelle Besonderheit im Vergleich zu **7**: In **8** besteht zusätzlich eine koordinative O–B Bindung, die dem System eine relativ hohe konformative Stabilität verleiht (vgl. NMR Diskussion).

Kontrollversuche ergaben in Übereinstimmung mit [7], dass die Lithiierung von 2-Methylbenzothiazol (**4**) kein Dimeres analog zu **2** liefert. Dies folgt aus der Umsetzung des Lithiierungsproduktes mit Me_3SiCl . Wie beschrieben [5] ergibt die Lithiierung von 2,4-Dimethylthiazol (**5**) nach Erwärmen auf RT hauptsächlich ein



Schema 1. E = PhB (7a), Ph₂Sn (7b), Me₂Si (7c).

Dimeres analog zu 2, welches mit dem Zinnhalogenid 1 nach Schema 1 reagiert und die Verbindungen 10 und 9 liefert. Die saubere Trennung von 10 und 9 gelang bisher nicht. Jedoch kann 10 aufgrund seiner NMR Daten (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹¹⁹Sn) leicht von 9 [9] unterschieden und identifiziert werden.

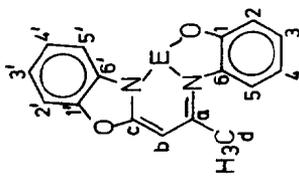


NMR Spektroskopie

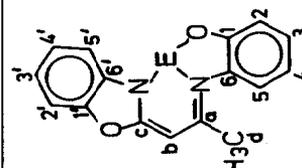
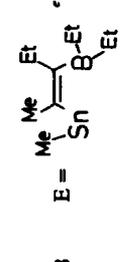
Charakteristische NMR Daten für 7, 8 sind in Tab. 1 und für 10 in Tab. 2 enthalten. Eine vollständige Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Resonanzen war auch bei Einsatz von 2D-NMR Techniken (¹H-¹H COSY und ¹H-¹³C-Shift Korrelation) und ¹H-NOE-Differenzspektren schwierig [10,11]. Lediglich in 8 gelang die Zuordnung aller 26 ¹³C Resonanzen (vgl. Fig. 1). Zusätzlich stützen sich die Strukturvorschläge für 7 und 8, 10 auf die Resonanzen der Heterokerne ¹¹B, ²⁹Si und ¹¹⁹Sn, sowie auf die Kopplungskonstanten ⁿJ(¹¹⁹Sn¹H), ⁿJ(¹¹⁹Sn¹³C). Die chemischen

(Fortsetzung s. S. 31)

Tabelle 1

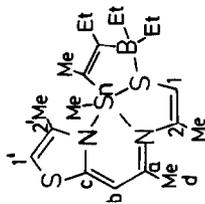
NMR Daten ^{a,b} organometallischer Derivate von **6**: **7a**, **b**, **c**, **8**

	$\delta(^{13}\text{C}) (\delta(^1\text{H}))$											
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1')	(2')	(3')	(4')	(5')	(6')
7a E = BC ₆ H ₅	155.4	114.3 (7.65)	124.4 (7.30)	118.9 (6.81)	117.0 (7.08)	135.2	149.0	110.8 (7.43)	125.9 (7.28)	126.0 (7.35)	112.9 (7.06)	134.1
7b E = Sn(C ₆ H ₅) ₂ ^c	157.9	115.8 (7.33)	124.0	122.5	118.0	139.6	147.0	110.2	124.9	126.0	115.4	138.7
7c E = Si(CH ₃) ₂ ^d	155.3	116.0	124.2	120.7	117.4	136.3	148.2	110.5	125.1	125.5	114.5	133.2
8 E =	149.9	120.4 (7.42)	125.6 (6.93)	120.7 (6.74)	123.8 (6.72)	136.0	147.1	110.4 (6.97)	124.1 (6.80)	125.1 (6.87)	113.5 (6.76)	137.6

	Sonstige in E				$\delta(X)$ in E				
	$\delta(^{13}\text{C})$ ($\delta(^1\text{H})$)	(a)	(b)	(c)		(d)			
 7a E = BC_6H_5	161.4	80.9 (5.49)	162.4	23.3 (2.54)	131.2 (o) (7.33)	127.8 (m) (7.15)	127.7 (p) (7.15)	7.3 (^{11}B)	
7b E = $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^c	166.8 [8.3]	81.9 [13.1] (5.23)	167.6	23.9 [18.6] (1.83)	139.6 (i) [951.5]	136.5 (o) [54.0]	129.1 (m) [84.0]	130.4 (p) [16.4]	-273.0 (^{119}Sn)
7c E = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ^d	162.3	84.4	163.8	22.9	4.0 [88.7] (0.66)			-59.8 (^{29}Si)	
 8 E = $\text{Sn}(\text{Me})(\text{Et})_2$ ^e	167.2	81.8 [12.0] (5.00)	165.6 [8.8]	23.5 [13.6] (1.88)	-1.2 (SnMe) [523.2] (0.53) [73.2]	125.5 (SnC=) [958.0]	180.4 (BC=) [152.4]	-150.4 (^{119}Sn) 11.7 (^{11}B)	

^a 7a in CD_2Cl_2 , 7b , c , 8 in C_6D_6 , alle Proben ca. 5–10%, bei 27–28 °C; δ -Werte bezogen auf internes TMS (^1H), externes $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B), externes TMS (^{13}C , $\delta(^{13}\text{C})$ (CD_2Cl_2) 33.8, $\delta(^{13}\text{C})$ (C_6D_6) 128.0), externes TMS (^{29}Si), externes Me_4Sn (^{119}Sn). ^b In () sind die $\delta(^1\text{H})$ -Werte, soweit sie zugeordnet werden konnten (ppm); in [] sind $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ (Hz); [br] kennzeichnet die verbreiterten ^{13}C -Resonanzen borgebundener Kohlenstoffe. ^c Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen nicht vollständig gesichert; andere ^1H Resonanzen wurden nicht zugeordnet: Multipletts bei $\delta(^1\text{H})$ 6.5–6.9, 7.0 und 7.83. ^d Zuordnung der ^{13}C Resonanzen nicht vollständig gesichert; im ^1H NMR Spektrum wird ein komplexes Multiplett bei $\delta(^1\text{H})$ von 6.7–7.3 beobachtet (alle aromatischen ^1H). ^e Übrige ^{13}C und ^1H NMR Parameter in E; 13.6 [br], 17.1 [br], 9.9 11.1, (0.88) (0.62) (1.17) BEt_2 ; 18.3 [159.2] (1.6) [108.8] = $\text{C}-\text{CH}_3$; 25.2 [169.0], 13.6 [19.6] (2.41) (1.17) = CCH_2CH_3 .

Tabelle 2
NMR Daten ^a des Tetracyclus **10**



$\delta(^{13}\text{C})$ ($\delta(^1\text{H})$)		$\delta(^{11}\text{B})$						$\delta(^{119}\text{Sn})$					
(1)	(2)	(1')	(2')	(a)	(b)	(c)	(d)	=CMe	=CEt	SnMe	BEt ₂	SnC=	BC=
108.2	144.1	107.0	147.6	157.3	92.2 [12.0]	169.7	23.7	16.8	25.4	8.0	16.3 ^b [br]	130.4	179.3
								18.9	[165.0]	[553.6]	11.8	[876.3]	[br]
								27.0	14.2				[162.0]
(6.37)		(5.39)			(5.31)		(2.36)	(1.65)		(0.72)			
								(1.86)	(0.95)	[74.0]			
								(1.96)					

^a Vgl. Fußnoten a, b Tab. 1; in CD₂Cl₂, aus Reaktionslösung im Gemisch mit **9**; Zuordnung von ¹³C- und ¹H-Resonanzen nicht gesichert. ^b Bei -60 °C wird Aufspaltung der B¹³CH₂-Resonanzen beobachtet: $\delta(^{13}\text{C})$ 17.6 [br] und 14.6 [br].

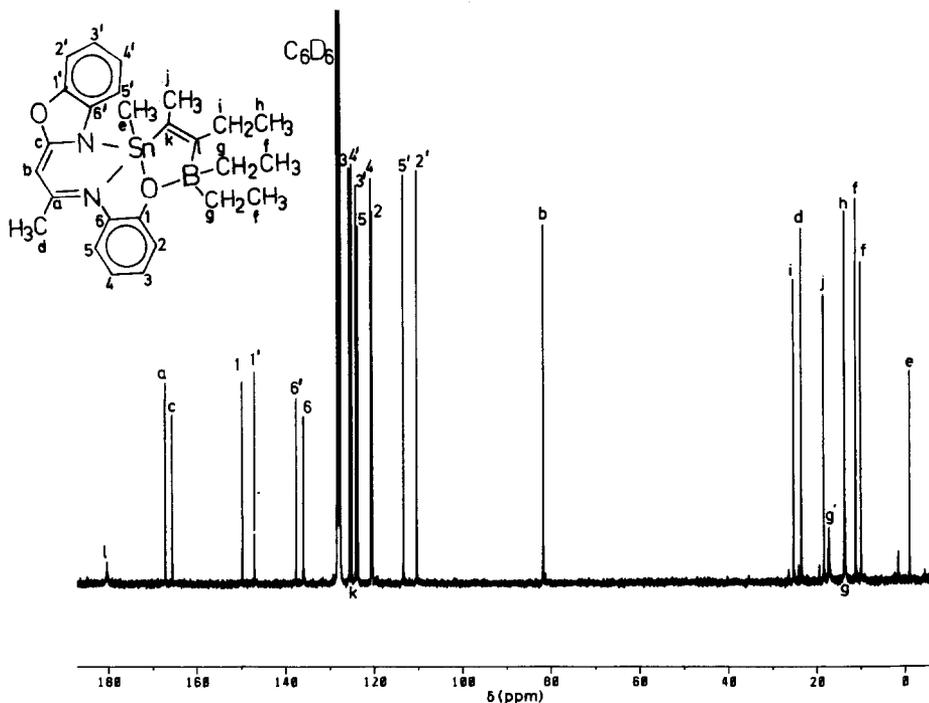


Fig. 1. 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von **8** mit Zuordnung aller 26 ^{13}C Resonanzen. Für die Zuordnung wurden 2D-NMR Messungen (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C Shift Korrelationen basierend sowohl auf $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ and $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ und ^1H NOE-Differenzexperimente ($^1\text{H}(5)\{^1\text{H}(d)\}$; $^1\text{H}(5')\{^1\text{H}(e)\}$) durchgeführt. Die borgebundenen Kohlenstoffe (g, l) sind an den breiten weniger intensiven ^{13}C Resonanzsignalen gut zu erkennen.

Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ [12], $\delta(^{29}\text{Si})$ [13] und $\delta(^{119}\text{Sn})$ [14] belegen die Erhöhung der Koordinationszahl auf vier (Boratom in **7a**, **8**, **10**), bzw. fünf (Silicium- und Zinnatome in **7c**, **7b**, **8**, **10**). Auch die vergleichsweise grossen Werte der Kopplungskonstanten $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ (**7c**) und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (**7b**, **8**, **10**) stehen im Einklang mit der Koordinationszahl fünf am Silicium [12], bzw. am Zinnatom [13].

Die Asymmetrie des dreizähligen Liganden bedingt, dass das Zinnatom in **8** und **10** ein chirales Zentrum ist. Erfolgt die Öffnung und Schliessung der koordinativen O-B Bindung in **8** bzw. S-B Bindung in **10** langsam bezüglich der NMR-Zeitskala, werden für die ^{13}C Kerne der B-Ethylgruppen je zwei ^{13}C Resonanzsignale erwartet. Dies wird in **8** beobachtet, ebenso wie die Aufspaltung der ^1H Resonanzen der =C-Ethylgruppe in den AB-Teil eines ABM₃ Spinsystems. Für **10** findet man bei RT nur zwei ^{13}C Resonanzen für die BEt₂ Gruppe. Bei -60°C beobachtet man zwei ^{13}C Resonanzen für die BCH₂-Kohlenstoffe und Koaleszens der zugehörigen $^{13}\text{CH}_3$ Resonanzen. Erwartungsgemäss ist die koordinative S-B Bindung schwächer als die O-B Bindung. Bei **7b**, c werden keine unterschiedlichen Resonanzen für die Sn-Phenyl, bzw. Si-Methylgruppen (bis -80°C) gefunden. Bei Annahme einer trigonal bipyramidalen Struktur deutet dies auf die äquatoriale Position der Organylreste hin. Ein Schneller dynamischer Prozess kann dennoch nicht ausgeschlossen werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgas in getrockneten Lösungsmitteln und ausgeheizten Glasgefäßen durchgeführt. NMR Spektren wurden an Bruker AC 300, JEOL FX 90Q, sowie JEOL GX 400 Spektrometern aufgenommen. Das Massenspektrum von **8** wurde mit einem Finnigan MAT CH 5 Gerät registriert. Elementaranalysen sind in der Analytischen Abteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim, sowie im Mikroanalytischen Labor Pascher, Remagen, durchgeführt worden. 2-Methylbenzoxazol (**3**), 2-Methylbenzothiazol (**4**), 2,4-Dimethylthiazol (**5**), n-Butyllithium/Hexan und Me_2SiCl_2 wurden als Handelsprodukte eingesetzt. Die Halogenide $PhBCl_2$ [15], Ph_2SnCl_2 [16] und **1** [2] gewannen wir nach Literaturvorschriften.

Dimerisierung von (Benzoxazol-2-yl)methylolithium zu 6

Eine Lösung von 1.32 g 2-Methylbenzoxazol (10 mmol) in 20 ml Ether wird auf $-78^\circ C$ gekühlt und innerhalb von 20 min mit 6.4 ml einer 1.56 M Lösung von n-BuLi in Hexan (10 mmol) versetzt. Die so entstandene hellgelbe Lösung wird 30 min bei $-78^\circ C$ gerührt und ist dann für weitere Umsetzungen bereit.

Derivate von 6

Lösungen von 0.8 g $PhBCl_2$, 1.72 g Ph_2SnCl_2 , 0.65 g Me_2SiCl_2 (je 5 mmol), bzw. 3.22 g **1** (10 mmol) in je 10 ml Hexan werden bei $-78^\circ C$ innerhalb von 5 min zu der Lösung des dimeren **6** getropft. Die Reaktionslösungen verfärben sich tiefgelb ($PhBCl_2$, Me_2SiCl_2), bzw. orange (Ph_2SnCl_2 , **1**). Nach 4 h Rühren bei RT wird vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, wobei die Verbindungen **7** in ca. 80% Ausbeute als festes Rohprodukt erhalten werden, welches laut 1H -, ^{13}C NMR zu weniger als 15% verunreinigt ist. Die Verbindungen **8**, **9** fallen gemeinsam (1/1) als Öl an. **7a**, **b** werden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1/1) gereinigt: 0.7 g (40%) **7a**, 0.94 g (35%) **7b**. Von **7c** konnte auf diesem Weg noch keine reine Substanz gewonnen werden. Reines **8** kristallisiert aus einer konzentrierten Benzol-Lösung der Mischung aus **8** und **9** und kann durch Waschen mit kaltem ($-78^\circ C$) Pentan von **9** vollständig befreit werden. **7a**, gelbe, an der Luft stabile Kristalle, Fp. 177–178°C. Gef.: C, 74.2; H, 5.0; $C_{22}H_{17}BN_2O_2$ (352.2) ber.: C, 75.0; H, 4.9%.

7b, gelbe luftempfindliche Kristalle, Fp. 152–154°C. Gef.: C, 62.2; H, 4.1; $C_{28}H_{22}N_2O_2Sn$ (537.2) ber.: C, 62.6; H, 4.1%.

8, orange, luftempfindliche Kristalle, Fp. 155–159°C. MS m/z (70 eV, Verdampfungstemperatur 120°C): 536 (0% M^+), 507 (36, $M^+ - C_2H_5$), 275 (100, $M^+ - C_{10}H_{21}Sn$). Gef.: C, 57.4; H, 6.2; N, 5.3; Sn, 22.7; $C_{26}H_{33}BN_2O_2Sn$ (535.1) ber.: C, 58.4; H, 6.2; N, 5.2; Sn, 22.2%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. Köster danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen und der Massenspektren.

Literatur

- 1 H.W. Gschwend und H.R. Rodriguez, *Org. React.*, 26 (1979) 1.
- 2 S. Kerschl und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 890.
- 3 S. Kerschl, B. Wrackmeyer, A. Willhalm und A. Schmidpeter, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 49.
- 4 A.I. Meyers und G. Knaus, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3408.
- 5 G. Knaus und A.I. Meyers, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 1189.
- 6 A.I. Meyers, D.L. Temple, N.L. Nolen und E.D. Mikelich, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 2778.
- 7 M.V. Costa und P. Lochon, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 265.
- 8 B. Roussel, M. de Guerrero und J.C. Galin, *Macromolecules*, 19 (1986) 291.
- 9 G. Menz und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1400.
- 10 R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 390.
- 11 J.K.M. Sanders und J.D. Mersh, *Progr. NMR Spektrosc.*, 15 (1982) 353.
- 12 B. Wrackmeyer und R. Köster in R. Köster (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. XIII/3c, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 377–611.
- 13 H. Marsmann in E. Fluck, P. Diehl und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR - Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer Verlag, Berlin, 1981, S. 65–235.
- 14 B. Wrackmeyer, *Ann Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73–186.
- 15 K. Niedenzu, *Organomet. Chem. Rev.*, 1 (1966) 305.
- 16 H. Zimmer und H.-W. Sparmann, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 645.