

Günter Schmid und Heinrich Nöth

Beiträge zur Chemie des Bors, XLII<sup>1)</sup>

## Borylketone und Borylthioketone

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 10. Februar 1968)

Durch Umsetzung von „Dibutylborkalium“ mit den entsprechenden Säurechloriden wurden die Verbindungen  $(C_4H_9)_2B-C(X)-Ph$  ( $X = O, S$ ) und  $(C_4H_9)_2B-CO-OC_2H_5$  hergestellt. Die strukturellen Verhältnisse in diesen neuen Organobor-Verbindungen werden an Hand von IR- und  $^{11}B$ -NMR-Spektren diskutiert.

Der Verbindungstyp der Borylketone bzw. Borylthioketone ist in der Organoborchemie noch unbekannt, wenngleich man den Verbindungstyp  $R_2B-CO-R$  als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von CO mit  $BR_3$  postulierte<sup>2,3)</sup>. Einen möglichen Weg zu dieser Verbindungsklasse sahen wir in der Umsetzung von Dibutylborkalium mit Säurehalogeniden.

Über ein Dibutylborkalium berichteten erstmals *Auten* und *Kraus*<sup>4)</sup>, die es bei der Umsetzung von Dibutylborchlorid mit Natrium/Kalium-Legierung in Äther erhielten. Die exakte Natur dieses Reagens ist immer noch unbekannt. Unklarheit besteht vor allem bezüglich seiner Bildung, da man als Zwischenprodukte bei der Enthalogenierung von Dialkylborhalogeniden Tetraalkyldiboran<sup>5,6)</sup> sowie Dialkylborradikale und Organocarborane nachweisen kann<sup>6)</sup>. Die Reaktionen des Reagens lassen jedoch keinen Zweifel daran, daß es ein Spender der  $(C_4H_9)_2B$ -Gruppe ist. So erhielten *Auten* und *Kraus*<sup>4)</sup> z. B. durch Umsetzung mit HCl Dibutylborchlorid,  $H_2$  und KCl, oder *Parsons* et al.<sup>7,8)</sup> mit  $CF_3J$  die Verbindung  $CF_3-B(C_4H_9)_2$ .

<sup>1)</sup> XLI. Mitteil.: *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organometal. Chem.* **11**, 399 (1968).

<sup>2)</sup> *M. E. D. Hillman*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4715 (1962).

<sup>3)</sup> *H. C. Brown* und *M. W. Rathke*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2737 (1967).

<sup>4)</sup> *R. W. Auten* und *Ch. A. Kraus*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3398 (1952).

<sup>5)</sup> *G. Schmid*, Dissertat., Univ. München 1965.

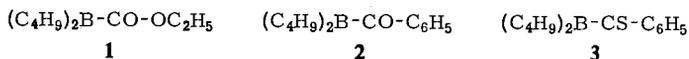
<sup>6)</sup> *R. Köster* und *G. Benedikt*, *Angew. Chem.* **76**, 650 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 515 (1964); *R. Köster*, *G. Benedikt* und *H. W. Schrötter*, *Angew. Chem.* **76**, 649 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 514 (1964).

<sup>7)</sup> *T. D. Parsons*, *F. D. Baker*, *A. B. Burg* und *G. L. Juvinall*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 250 (1961).

<sup>8)</sup> *T. D. Parsons*, *J. M. Self* und *L. H. Schaad*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3446 (1967).

Da wir in Übereinstimmung mit *Auten* und *Kraus*<sup>4)</sup> stets ein Verhältnis von B:K = 4:3 in der ausreagierten Lösung fanden, soll im folgenden unter der Bezeichnung Dibutylborkalium dieses Reagens gemeint sein, auch wenn seine tatsächliche Zusammensetzung von der Formel  $(C_4H_9)_2BK$  abweicht.

Läßt man Säurehalogenide nach (1) auf Dibutylborkalium in Äther einwirken, so werden dessen braune Lösungen rasch unter KCl-Abscheidung in exothermer



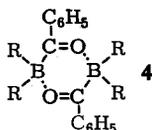
Reaktion entfärbt. Man erhält aus den Filtraten die monomeren, destillierbaren Borylcarbonylverbindungen **1**, **2** bzw. das Borylthioketon **3**. Einige physikalische Eigenschaften gehen aus der Tabelle hervor.

Physikalische Eigenschaften der Verbindungen 1–3

	Sdp./Torr	Farbe	$\nu_{C=X}$	$\delta^{11}B$ [ppm] <sup>a)</sup>
$(C_4H_9)_2B-CO-OC_2H_5$ ( <b>1</b> )	60°/5	farblos	1750	—
$(C_4H_9)_2B-CO-C_6H_5$ ( <b>2</b> )	110°/1	farblos	1725	–53
$(C_4H_9)_2B-CS-C_6H_5$ ( <b>3</b> )	120–130°/0.5	gelb	1330	–77

<sup>a)</sup> Bezogen auf  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  als externen Standard.

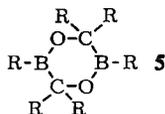
Die flüssigen, monomeren Verbindungen sind sehr oxydationsempfindlich. Die CO-Valenzschwingung von **1** liegt an der oberen Grenze der für gesättigte Carbonsäureester beobachteten CO-Banden. Sie ist besser mit Estern vergleichbar, die elektronegative Gruppen in  $\alpha$ -Stellung tragen, nicht jedoch mit Vinylestern, deren CO-Bande bei 1760–1800/cm liegt. Im Vergleich zu den Aryl- und Aryl-alkyl-ketonen ist die CO-Bande in **2** zu höherer Wellenzahl verschoben. Die CO-Valenzschwingung liegt jedoch niedriger als in Säurehalogeniden, so daß die  $R_2B$ -Gruppe als eine schwach elektronenabziehende Gruppe angesehen werden kann, deren induktiver und mesomerer Effekt kleiner als der eines Cl-Atoms ist. Mit dem IR-Spektrum stehen die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung im Einklang. Eine Dimerisierung im Sinne von **4** unterbleibt. Eine derartige Assoziation müßte zu einer Lockerung der CO-Bindung und zu einer Verschiebung der CO-Valenzschwingung ins längerwellige Gebiet führen.



Die C=S-Valenzschwingung in **3** scheint bei 1330/cm als mittelstarke Bande, die allerdings nur als Schulter auftritt, zu liegen. Diese Zuordnung ist allerdings unsicher, zumal Vergleichsmaterial fehlt. Im IR-Spektrum von **3** tritt ferner bei 1235/cm eine schwache Bande auf, die in den für Thioketone typischen Bereich von 1050–1250/cm fällt. Aufgrund der geringen Intensität geben wir aber der obigen Zuordnung größeres Gewicht.

Die  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzsignale beweisen ebenfalls den monomeren Charakter von **2** und **3**. Überraschend ist, daß die Signale für **2** und **3** nahezu im gleichen Bereich liegen wie für  $\text{R}_2\text{B}-\text{OR}$  (–52 bis –54 ppm) und  $\text{R}_2\text{B}-\text{SR}$  (–72 bis –75 ppm). Diese chemischen Verschiebungen legen eine starke Abschirmung der Boratome durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung der Boratome mit der Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppierung nahe, die verständlicherweise im Falle der Thiocarbonylgruppierung geringer ist.

Die Chemie der Verbindungen **1**–**3** haben wir nicht untersucht. Nach Hillman<sup>2)</sup> und Brown et al.<sup>3)</sup> sollen die Borylketone instabil sein und sich in die Hexa-



alkyldiboradioxane **5** umlagern. Die erhöhte thermische Stabilität von **2** und **3** wird somit durch die Gegenwart der Phenylgruppe bedingt. **2** veränderte sich auch bei einjähriger Lagerung nicht.

## Beschreibung der Versuche

Die Oxydationsempfindlichkeit der Verbindungen forderte das Arbeiten unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre. Chlorameisensäureester und Benzoylchlorid wurden vor Gebrauch destilliert; Thiobenzoylchlorid erhielten wir nach der Vorschrift von Staudinger et al.<sup>9)</sup> Dibutylborkalium entstand bei der 28stdg. Umsetzung von Dibutylborchlorid mit Na/K-Legierung in Äther<sup>5)</sup>. Der Alkaligehalt des Reagens wurde acidimetrisch bestimmt. Mol.-Geww. ermittelten wir kryoskopisch in Benzol unter  $\text{N}_2$  nach Beckmann. Die IR-Spektren wurden auf dem IR-Spektrographen Beckman IR-10 bzw. Perkin-Elmer 21 als Kapillarfilm aufgenommen, die  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektren mit dem Kernresonanzspektrometer Varian HA-100 bei 32.1 MHz.

*Dibutylboryl-phenyl-keton (2)*: Zu 150 ccm einer 0.15 m „( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>BK-Lösung“ (22.5 mMol) in Äther tropfte man unter Rühren 50 ccm einer ätherischen Lösung von 3.26 g (22.5 mMol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ . In exothermer Reaktion bildete sich unter weitgehender Entfärbung ein Niederschlag von 1.65 g KCl (97.7%). Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Neben 1 ccm  $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  (18%) vom Sdp.<sub>1</sub> 55–60°,  $n_D^{20}$  1.4205, wurden 4.2 g Produkt vom Sdp.<sub>1</sub> 110–111° erhalten, das bei der Redestillation 2.9 g (55.5%) **2**, Sdp.<sub>1</sub> 110°, lieferte.

<sup>9)</sup> H. Staudinger und J. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 824 (1920).

In Analogie zu dieser Vorschrift wurden mit *Chlorameisensäure-äthylester* bzw. *Thio-benzoylchlorid* auch **1** und **3** in 30proz. bzw. 29proz. Ausb. gewonnen.

**2:**  $C_{15}H_{23}BO$  (230.5) Ber. C 78.26 H 10.09 B 4.70  
Gef. C 73.75<sup>10)</sup> H 10.26 B 4.92  
Mol.-Gew. 237.5

**1:**  $C_{11}H_{23}BO_2$  (198.1) Ber. C 66.67 H 11.72 B 5.46  
Gef. C 67.74 H 11.74 B 5.63  
Mol.-Gew. 190.5

**3:**  $C_{15}H_{23}BS$  (246.2) Ber. C 73.17 H 9.46 B 4.39 S 13.02  
Gef. C 73.78 H 9.56 B 4.10 S 12.1  
Mol.-Gew. 251.0

---

<sup>10)</sup> Ohne Zuschlag verbrannt.