

Peter I. Paetzold, Günter Stohr¹⁾, Hartmut Maisch¹⁾ und Helmut Lenz

Borimide, IV²⁾

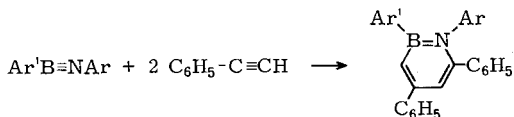
Die Reaktion von Borimiden mit Phenylacetylen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. März 1968)

Pentafluorphenylbor-*[p*-methoxy-phenylimid], $C_6F_5B \equiv NC_6H_4OCH_3$ (**1**), reagiert mit Phenylacetylen zu 6-Methoxy-4-phenyl-2-pentafluorphenyl-2.1-borazonaphthalin (6-Methoxy-4-phenyl-2-pentafluorphenyl-1.2-benzazaborin) (**2**). Das gleiche Produkt entsteht erwartungsgemäß auch, wenn man die zur Bereitung von **1** nötige thermische Abspaltung von HCl aus $C_6F_5B(NHC_6H_4OCH_3)Cl$ in Gegenwart von Phenylacetylen ausführt. Bei Zusatz von Triäthylamin erhält man nicht **2**, sondern unter Substitution von Chlorid am Boramidchlorid durch die Phenylacetylid-Gruppe das zu **2** isomere Pentafluorphenylbor-phenylacetylid-*p*-anisidid, $C_6F_5B(C_2C_6H_5)(NHC_6H_4OCH_3)$ (**6**). Aus vier Arylbordichlorid-Arylaminen $Ar'BCl_2 \cdot H_2NAr$, bei denen die entsprechenden Borimide nicht bekannt sind, wurden in Gegenwart von Phenylacetylen 2 Mol HCl abgespalten und dabei in guten Ausbeuten entsprechende 2.1-Borazonaphthaline (1.2-Benzazaborine) (**7**–**10**) erhalten.

Die Fähigkeit der Borimide, als dipolarophile Komponente an 1.3-dipolaren Cyclisierungsreaktionen mitzuwirken²⁾, und ihre geringe Neigung als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen zu fungieren³⁾, legte die Vermutung nahe, daß Borimide mit geeigneten ungesättigten Verbindungen in 1.4-dipolarer Reaktion BN-haltige Sechsringe bilden, also sich etwa mit Phenylacetylen nach



umsetzen würden. Das ist nicht der Fall. Vielmehr ergibt Pentafluorphenylbor-*[p*-methoxy-phenylimid] (**1**) mit Phenylacetylen ein 1:1-Addukt, dem wir auf Grund IR- und NMR-spektroskopischer Befunde zunächst die Struktur eines dem Cyclobutadien analogen BNCC-Vierlings zuschrieben. Durch solvolytische Abbaueversuche konnten wir aber eine andere Struktur nachweisen.

¹⁾ Teil der Doktorarbeiten von G. Stohr und H. Maisch.

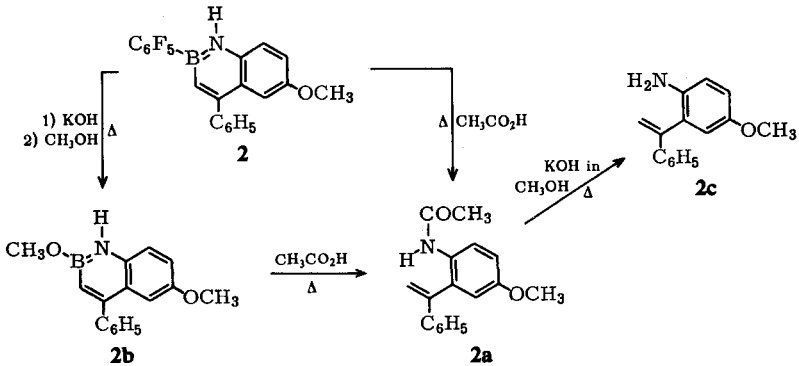
²⁾ III. Mitteil.: P. I. Paetzold und G. Stohr, Chem. Ber. 101, 2874 (1968), vorstehend.

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von P. I. Paetzold und Mitarbeitern.

oder Kombinationston einer C_6F_5 -Bande deuten, wie er z. B. bei C_6F_5H und $C_6F_5D^4$) auftritt. Das 1H -NMR-Signal bei -8.35 ppm könnte auch vom Ring-CH-Proton stammen.

Solvolytischer Abbau von 2

Die Versuche zum Abbau von 2 werden durch das folgende Schema summarisch wiedergegeben:



2a bildet sich aus **2** nach Rückflußkochen in Eisessig. Im Massenspektrum von **2a** ist der Peak des Molekül-Ions der intensivste und massenhöchste. Die Infrarotbanden bei 3300, 1680, 1610, 1570, 1520 und 1040/cm entsprechen ähnlichen charakteristischen Banden im Spektrum der Vergleichssubstanz Acetanidid. Die Verschiebungen und relativen Intensitäten der 1H -NMR-Signale sowie ihre Deutung auf Grund der Signale einschlägiger Vergleichsspektren werden im folgenden wiedergegeben:

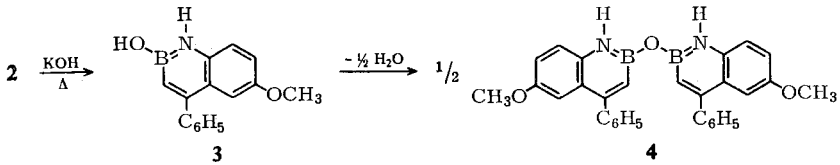
δ (ppm) von 2a :	-1.49	-3.60	-5.17	-5.55	-6.60	-7.08	-7.60
Relat. Intensität:	3	3	1	1	3	5	1
Zuordnung:	C-CH ₃	O-CH ₃	=CH ₂		CH(methoxyphenyl)	CH(phenyl)	NH

Für die Konstitution von **2** und **2a** von besonderem Interesse ist die für die beiden olefinischen Protonensignale bei -5.17 und -5.55 ppm gefundene Kopplungskonstante von ca. 1.5 Hz. Für 1.1-Dihydrogen-olefine liegen derartige Kopplungskonstanten im Bereich 0–3.5 Hz, für *cis*- oder *trans*-1.2-Dihydrogen-olefine dagegen im Bereich 6–18 Hz⁵⁾. Es handelt sich mithin bei **2a** um das angegebene 1.1-Dihydrogen-olefin, und im Borazaronaphthalin (Benzazaborin) **2** ist die vom Phenylacetylen stammende Phenylgruppe in der 4-Position gebunden. Beide =CH₂-Signale verschwinden, wenn man **2a** im Handversuch bromiert.

Kocht man **2** in Kalilauge unter Rückfluß, so läßt sich eine rötliche Masse isolieren, die nach einiger Zeit glasig erstarrt. Es handelt sich vermutlich um das *B*-Hydroxyborazaronaphthalin **3**, das durch Substitution von C_6F_5 durch OH entsteht. Erwärmt man das Produkt i. Vak. auf dem Wasserbad, so erhält man unter Wasserabspaltung Kristalle, die sich massenspektrometrisch als das Anhydrid **4** der *B*-Hydroxy-Verbindung erweisen.

⁴⁾ Documentation of Molecular Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1967.

⁵⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 516, Verlag Chemie 1964.



Den analysenreinen Dimethyläther **2b** erhält man beim Umfällen der rohen Hydroxy-Verbindung **3** aus Methanol. Das IR-Spektrum von **2b** enthält die NH-Bande bei 3400/cm, jedoch nicht mehr die C₆F₅-Ringschwingung um 1650/cm. Das ¹¹B-NMR-Signal liegt bei -25.1 ppm im erwarteten Bereich. Die Verschiebungen und relativen Intensitäten der ¹H-NMR-Signale sowie deren Deutung ergeben folgendes Bild:

δ (ppm) von 2b :	-3.38	-3.55	ca. -6.4	ca. -6.9
Relat. Intensität:	3	3	5	5
Zuordnung:	BOCH ₃	ArOCH ₃	CH(naphth.)+NH	CH(phenyl)

Die Verschiebung des NH-Signals von -8.35 ppm in **2** nach -6.4 ppm in **2b** scheint bei der drastischen Veränderung der NH-Nachbarschaft beim Übergang **2** → **2b** plausibel.

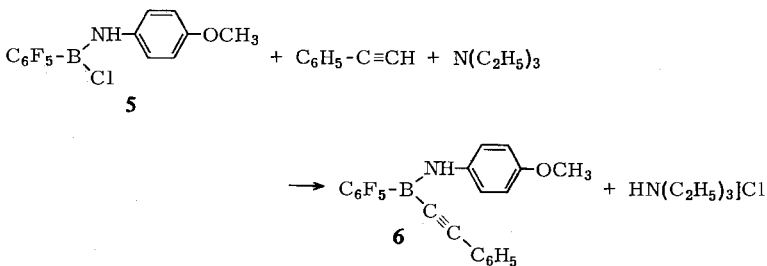
24stündiges Rückflußkochen von **2b** in Eisessig liefert **2a**.

Der *N*-Acetylrest in **2a** läßt sich mit methanolischer Kalilauge abspalten. Das freie Amin **2c** zeigt die beiden NH-Valenzschwingungen bei 3480 und 3570/cm, die Acetyl-CO-Bande bei 1680/cm von **2a** fehlt. Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht der Erwartung:

δ (ppm) von 2c :	-2.90	-3.40	-4.93	-5.37	ca. -6.2	ca. -6.8
Relat. Intensität:	2	3	1	1	3	5
Zuordnung:	NH ₂	OCH ₃	=CH ₂		CH(methoxymethyl)	CH(phenyl)

Reaktion von Pentafluorphenylbor-*p*-anisidid-chlorid mit Phenylacetylen in Gegenwart von Triäthylamin

Pentafluorphenylbor-*p*-anisidid-chlorid (**5**), das sich bei thermischer HCl-Abspaltung mit Phenylacetylen zu **2** umsetzt, reagiert in Gegenwart von Triäthylamin mit Phenylacetylen zu **6**.

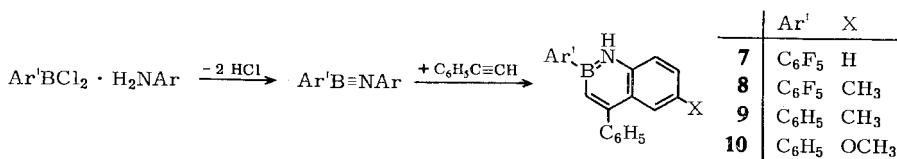


Das Acetylid **6** ist im Gegensatz zu **2** äußerst solvolyseempfindlich und kann ohne langsame Zersetzung nur in der Kälte gelagert werden. Im Massenspektrum gibt **6** neben dem Peak der Anisidid-Gruppe (*m/e* 122), der C₆F₅-Gruppe (*m/e* 167), des

Borimids **1** (m/e 299) und der entmethylierten Verbindung von **6** (m/e 386) den Peak des Molekül-Ions ($m/e = 401$) als intensivsten und massenhöchsten Peak; daneben findet man auch die doppelt ionisierte Verbindung **6** ($m/2e$ 200.5). Das IR-Spektrum von **6** zeigt die NH-Bande bei 3340 und die $C\equiv C$ -Bande bei 2170/cm. Das 1H -NMR-Spektrum enthält komplizierte aromatische CH-Signale zusammen mit dem NH-Signal zwischen -6.3 und -7.4 ppm sowie OCH_3 -Signale bei -3.50 und -3.60 ppm, wobei sich die aromatischen zu den aliphatischen Protonensignalen wie 10 : 3 verhalten. Die Aufspaltung der OCH_3 -Signale ist wegen der *cis-trans*-Isomerie um die BN-Bindung zu erwarten. Auch die ^{19}F -NMR-Signale sind für diese Isomerie empfindlich, da die *m*- (-4.26 , -4.55), *p*- (-13.54 , -13.93) und *o*-Signale (-33.67 , -35.06 ppm) so aufgespalten sind, daß das bei tieferem Feld liegende Signal jeweils im gleichen Maße intensiver erscheint als das Signal bei höherem Feld (in Chlorbenzol gegen C_6F_6 als äußeren Standard). Im breiten ^{11}B -NMR-Signal bei -27.84 ppm ist allerdings eine *cis-trans*-Aufspaltung nicht aufgelöst.

Weitere Borazaronaphthaline (1.2-Benzazaborine) aus Boran-Aminen und Phenylacetylen

Wir haben vier Arylbordichlorid-Arylamin-Additionsverbindungen $Ar'BCl_2 \cdot H_2NAr$, die bei der thermischen Abspaltung von 1 Mol HCl in Arylboramidchloride $Ar'B(NHAr)Cl$ und von 2 Mol HCl in Borazole ($Ar'BNAr$)₃ übergehen³, in Gegenwart von Phenylacetylen erhitzt und dabei entsprechende Borazaronaphthaline (1.2-Benzazaborine) isoliert (**7–10**) — zweifellos über die Borimide als Zwischenstufen:



Die ^{11}B -NMR-Signale von **7–10** liegen bei -29.8 , -29.7 , -31.2 und -33.4 ppm. Die 1H -NMR-Spektren entsprechen der Erwartung (in Klammern die relativen Intensitäten):

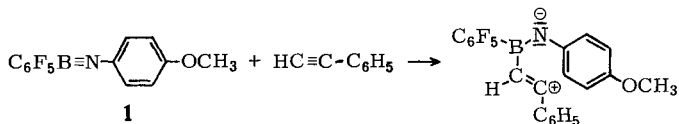
	CH (aromat.)	NH	CH_3
7	δ (ppm): ca. -7.5 (10)	-8.40 (1)	—
8	δ (ppm): ca. -7.0 (9)	-8.44 (1)	-2.25 (3)
9	δ (ppm): ca. -7.1 (15)	(nicht aufgelöst)	-2.15 (3)
10	δ (ppm): ca. -6.8 (14)	-6.10 (1)	-3.20 (3)

Die *o*-, *p*- und *m*-F-Atome von **7** und **8** weisen im Verhältnis 2 : 1 : 2 folgende ^{19}F -NMR-Verschiebungen auf:

	<i>o</i> -Dublett	<i>p</i> -Triplet	<i>m</i> -Multiplet
δ (ppm) von 7 :	53.72	72.65	82.65
δ (ppm) von 8 :	53.99	73.54	82.65

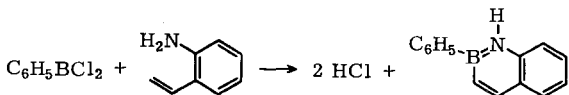
Diskussion der Ergebnisse

Bei der Reaktion des Borimids **1** mit Phenylacetylen scheint es zunächst — ganz im Sinne der erwarteten 1.4-dipolaren Cyclisierungsreaktion — zu einer Addition des β -C-Atoms des Acetylens an das B-Atom zu kommen:



Der gebildete 1.4-Dipol reagiert aber nun nicht intermolekular mit weiterem Phenylacetylen im Sinne der 1.4-dipolaren Addition, sondern durch intramolekulare Addition an die *o*-CH-Bindung, die in der postulierten 1.4-dipolaren Zwischenstufe durch das benachbarte, elektronenreiche N-Atom für die elektrophile aromatische Substitution prädestiniert erscheint.

Der erstmalige Zugang zu einem 2.1-Borazaronaphthalin (1.2-Benzazaborin) gelang Dewar⁶⁾ auf folgendem Wege:



Die hier für **2** und **7–10** geschilderte Synthese ist neuartig, keineswegs neuartig ist dagegen die Solvolyse-Resistenz dieser Verbindungen.

Die Bildung von Pentafluorphenylbor-phenylacetylid-*p*-anisidid (**6**), $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, aus dem entsprechenden Boramidchlorid und Phenylacetylen in Gegenwart von Triäthylamin scheint darauf zu beruhen, daß die Substitution von Cl^{\ominus} durch Phenylacetylid $\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^{\ominus}$ wesentlich rascher verläuft als die Abspaltung von HCl aus dem Boramidchlorid. Acetylid-Ionen vermögen sich aus Phenylacetylen und Triäthylamin in Toluol offenbar im Rahmen eines sich rasch einstellenden Gleichgewichts zu bilden.

Daß sich **2** und **7–10** aus Arylbordichlorid-Arylaminen und Phenylacetylen durch HCl-Abspaltung bilden, stellt einen weiteren Hinweis auf das Auftreten von Borimid-Zwischenstufen bei der HCl-Abspaltung aus Boran-Aminen dar.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln und der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Massenspektrometer.

Beschreibung der Versuche

An *Spektrometern* standen zur Verfügung: Ein Perkin Elmer IR 21 für IR-Spektren, ein MAT CH₄ für Massenspektren, ein Varian A 60 für ¹H-NMR-Spektren (TMS als äußerer Standard), ein Varian HA 100 für ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren (BF₃·O(C₂H₅)₂ bzw. CF₃CO₂H als äußere Standards). Wenn nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren von Lösungen in CCl₄ aufgenommen.

⁶⁾ M. J. S. Dewar in Boron-Nitrogen Chemistry, Advances in Chemistry Series 42, Amer. Chem. Soc. 1964, 235.

Die C-, H- und N-Analysen wurden mittels mikroanalytischer Verbrennungsmethoden ausgeführt, die B-Analysen flammenphotometrisch und die F-Analysen nach Aufschluß mit Biphenylnatrium⁷⁾ durch acidimetrische Titration des Fluorwasserstoffs.

6-Methoxy-4-phenyl-2-pentafluorphenyl-2.1-borazonaphthalin (bzw. -1.2-benzazaborin) (2)

a) 1.85 g (6.20 mMol) Pentafluorphenylbor-*[-p-methoxy-phenylimid]* (1), dargestellt durch Abspaltung von HCl aus Pentafluorphenylbordichlorid-Anisidin^{3,8)}, in 40 ccm Toluol wurden zu einer Lösung von 3.36 g (33 mMol) handelsüblichem Phenylacetylen in 40 ccm Toluol getropft. Unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde 3 Stdn. gerührt. Beim Einengen der erkalteten Lösung fielen farblose Kristalle aus, die aus CCl₄ umgefällt wurden. Schmp. 161–162°, Ausb. 2.33 g (5.68 mMol, 92%).

b) Zu einer Lösung von 3.88 g (15.6 mMol) Pentafluorphenylbordichlorid (dargestellt aus Borchlorid und Bis-pentafluorphenyl-di-n-butylstannan in Analogie zu 1.c.⁹⁾) in 50 ccm Toluol tropfte man eine Lösung von 1.92 g (15.6 mMol) handelsüblichem, frisch dest. Anisidin in 30 ccm Toluol, kochte 1 Stde. unter Rückfluß, trieb das entstandene HCl mit trockenem Stickstoff aus, gab die so erhaltene Lösung zu 3.18 g (31.2 mMol) Phenylacetylen in 50 ccm Toluol, kochte 24 Stdn. unter Rückfluß und trieb dabei noch einmal die gleiche Menge HCl im Stickstoffstrom aus wie vorher. Die chloridfreie Lösung wurde eingengt und die ausgefallenen Kristalle aus CCl₄ umkristallisiert. Schmp. 161–162°, Ausb. 5.32 g (13.0 mMol, 83%). Bei dieser zweiten Darstellungsmethode fällt die nicht immer mit hoher Ausb. verlaufende Isolierung des Borimids weg.

C₂₁H₁₃BF₅NO (401.2) Ber. C 62.88 H 3.27 B 2.70 F 23.68 N 3.49

Gef. C 61.51 H 3.62 B 2.70 F 24.1 N 3.33

Acetolyse von 2 zu 4-Methoxy-2-*[-1-phenyl-vinyl]-N-acetyl-anilin* (2a): 5.04 g (12.3 mMol) 2 und 120 ccm Eisessig wurden 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei der destillativen Aufarbeitung erhielt man bei 80–81° einen Vorlauf, der durch IR-Vergleich mit einer unabhängig bereiteten Probe als Pentafluorbenzol neben wenig Essigsäure identifiziert wurde. Die Hauptmenge des weiteren Destillats bestand aus Eisessig. Die zurückbleibende farblose Masse wurde mit Äther geschüttelt. Ätherunlösliche, durch IR-Vergleich identifizierte Borsäure blieb zurück, während aus der Ätherphase das bei 170–180° i. Hochvak. destillierbare, in der Vorlage farblos kristallisierende 2a, 2.18 g (8.5 mMol, 69%), isoliert wurde.

C₁₇H₁₆NO₂ (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24 Gef. C 76.50 H 6.14 N 5.25

2a wurde 12 Stdn. in methanol. Kalilauge unter Rückfluß gekocht, das Methanol abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der äther. Phase wurde das bei 157° i. Hochvak. destillierende 4-Methoxy-2-*[-1-phenyl-vinyl]-anilin* (2c) isoliert.

C₁₅H₁₄NO (225.3) Ber. N 6.22 Gef. N 6.10

Alkalische Verseifung von 2 zu 2-Hydroxy-6-methoxy-4-phenyl-2.1-borazonaphthalin (bzw. -1.2-benzazaborin) (3): 4.8 g (11.7 mMol) 2 wurden in starker Kalilauge 28 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus der äther. Phase nach Abziehen des Lösungsmittels eine rötliche Masse erhalten (3), die beim Erhitzen auf dem Wasserbad i. Vak. Wasser verlor. Die dehydratisierte Substanz gab im Massenspektrum den höchsten und intensivsten Peak bei *m/e* 484, das entspricht dem Ion von C₃₀H₂₆B₂N₂O₃, d.h. dem Anhydrid 4 von 3. Umfällen aus Methanol ergab 2.6-Dimethoxy-4-phenyl-2.1-borazonaphthalin (bzw. -1.2-benzazaborin) (2b).

C₁₆H₁₆BNO₂ (265.1) Ber. C 72.48 H 6.08 N 5.30 Gef. C 71.24 H 5.86 N 5.74

⁷⁾ P. Johncock, W. K. R. Musgrave und A. Wiper, Analyst **84**, 245 (1959).

⁸⁾ P. I. Paetzold und W. M. Simson, Angew. Chem. **78**, 825 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 842 (1966).

⁹⁾ R. D. Chambers und F. Chivers, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3933.

Kochte man **2b** 24 Stdn. in *Eisessig*, so erhielt man nach der oben angegebenen Aufarbeitung *4-Methoxy-2-[1-phenyl-vinyl]-N-acetyl-anilin* (**2a**).

Pentafluorphenylbor-phenylacetylid-p-anisidid (**6**): Zu 6.22 g (25.0 mMol) *Pentafluorphenylbor-dichlorid* in 60 ccm Toluol wurde eine Lösung von 3.07 g (25.0 mMol) *p-Anisidin* in 40 ccm Toluol gegeben. Dann wurde zum Sieden erhitzt und so lange Stickstoff durch die Lösung geleitet, bis eine wäßr. Lösung von 25 mMol NaOH, die in den Stickstoffstrom eingeschaltet war, durch entstandene HCl-Gase neutralisiert war. Die erhaltene Lösung wurde zu einer auf 90° erwärmten Lösung von 5.10 g (50 mMol) *Phenylacetylen* und 2.52 g (25 mMol) *Triäthylamin* in 50 ccm Toluol getropft und noch 12 Stdn. bei 90° gerührt. Nach Abfiltrieren von Ammonsalzen dampfte man das Filtrat ein. Die zurückbleibende Substanz wurde i. Hochvak. bei 180° als gelbes Öl destilliert, das beim Stehenlassen durchkristallisierte. Nach Umfällen aus CCl₄ farblose Kristalle, Ausb. 8.30 g (20.2 mMol, 81 %).

C₂₁H₁₃BF₅NO (401.2) Ber. C 62.87 H 3.17 B 2.70 N 3.49
Gef. C 59.72 H 3.63 B 2.59 N 3.65

Weitere Borazaronaphthaline (1.2-Benzazaborine): Darstellung wie bei **2** unter b). *Phenylacetylen* wurde stets in etwa doppeltem Überschuß verwendet. Eingesetzt wurden Mischungen von *Anilin* und *Pentafluorphenylbor-dichlorid* (**7**), *p-Toluidin* und *Pentafluorphenylbor-dichlorid* (**8**), *p-Toluidin* und *Phenylbor-dichlorid* (**9**) und von *p-Anisidin* und *Phenylbor-dichlorid* (**10**). *Phenylbor-dichlorid* wurde aus *Borchlorid* und *Tetraphenylzinn* gewonnen¹⁰. Die Produkte **7**, **8** und **10** fielen aus CCl₄ in kristalliner Form an, **9** dagegen nicht. **9** und **10** konnten bei 170–175° bzw. bei 195–200° i. Hochvak. destilliert werden. Die zur Abspaltung des zweiten Teils Chlorwasserstoff nötigen Reaktionszeiten, Ausbb., Schmp. und Analysenwerte sind in der Tab. zusammengestellt.

Analytische Daten der dargestellten 2.1-Borazaronaphthaline (1.2-Benzazaborine) **7–10**

-2.1-borazaronaphthalin (-1.2-benzazaborin)	Reakt.- Zeit (Stdn.)	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
					C	H	B	N
4-Phenyl- 2-pentafluorphenyl- (7)	96	89	156–157°	C ₂₀ H ₁₁ BF ₅ N (371.1)	Ber. 64.72 Gef. 63.72	2.99 2.99	2.92 3.14	3.78 3.88
6-Methyl-4-phenyl- 2-pentafluorphenyl- (8)	72	78	173–174°	C ₂₁ H ₁₃ BF ₅ N (385.1)	Ber. 65.49 Gef. 65.00	3.40 3.44	2.80 3.02	3.65 3.76
6-Methyl-2.4-diphenyl- (9)	100	43	—	C ₂₁ H ₁₈ BN (295.2)	Ber. 85.44 Gef. 82.89	6.15 6.19	3.67 3.82	4.75 4.83
6-Methoxy-2.4-diphenyl- (10)	100	77	110–111°	C ₂₁ H ₁₈ BNO (311.2)	Ber. 81.08 Gef. 80.70	5.80 6.39	3.47 3.23	4.50 4.54

¹⁰ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4224 (1960).