

Peter I. Paetzold und Heinz G. Smolka¹⁾

Die Reaktion von Benzylboranen mit Phenylacetylen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 1. September 1969)

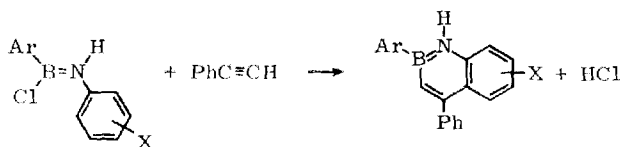
Chlorbenzylborane XCIBCH_2Ph (**1**, $\text{X} = \text{Cl}$ bzw. **2a–c**, $\text{X} = \text{Aryl}$) ergeben mit Phenylacetylen unter HCl -Abspaltung die 4-Phenyl-1,2-dihydro-2-bora-naphthaline **4** bzw. **3a–e**. Die BCl -Verbindung **4** kann mit Mesitylmagnesiumbromid in die *B*-Mesityl-Verbindung **3f** übergeführt werden. Die methanolytische Ringöffnung von **4** und **3a** liefert die erwarteten Borylderivate **5** und **6** von *o*-[α -Phenyl-vinyl]-toluol. **3a** wird mit Butyllithium am B-Atom butyliert. Eine reduktive Deprotonierung der Dihydroboranaphthalin-Verbindung **3a** mit Alkalimetall zum aromatischen Boranaphthalin-Anion gelingt nicht.

The Reaction of Benzylboranes with Phenylacetylene

4-Phenyl-1,2-dihydro-2-boranaphthalenes (**4**, **3a–e**, respectively) are formed from chlorobenzylboranes (**1**, $\text{X} = \text{Cl}$, **2a–c**, $\text{X} = \text{Ar}$) and phenylacetylene. The BCl -compound **4** can be transformed to the *B*-mesityl compound **3f** by the action of mesitylmagnesium bromide. Methanolytic ring cleavage of **4** and **3a** yields the boryl derivatives **5** and **6**, respectively, of *o*-(1-phenylvinyl)toluene. Butyl anion can be added to the boron atom of **3a**. The reduction of the dihydroboranaphthalene **3a** to the aromatic boranaphthalene anion cannot be achieved by the reduction with alkalimetal.



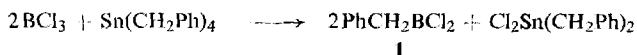
Chlor(arylamino)arylborane können mit Phenylacetylen bei 110° in 2-Aryl-4-phenyl-1,2-benzazaborine übergeführt werden²⁾:



In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß eine entsprechende Reaktion auch stattfindet, wenn das eingesetzte Boran statt der NH - die CH_2 -Gruppierung enthält.

Die Reaktion von Chlorbenzylboranen mit Phenylacetylen

Dichlorbenzylboran (**1**) kann man u. a.³⁾ bequem aus BCl_3 und Tetrabenzylstannan gewinnen:

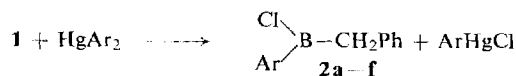


¹⁾ Teil der Dissertat. H. Smolka, Techn. Hochschule Aachen 1969.

²⁾ P. I. Paetzold, G. Stohr, H. Maisch und H. Lenz, Chem. Ber. **101**, 2881 (1968).

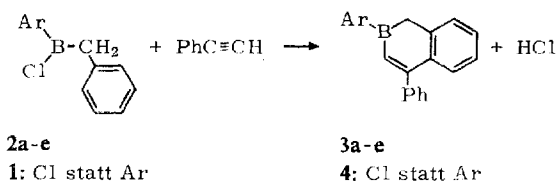
³⁾ F. Joy und M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 353.

Die Chlorarylbenzylborane **2a–f** erhält man hieraus in 60–70proz. Ausbeute durch Umsetzung mit Quecksilberdiarylen:



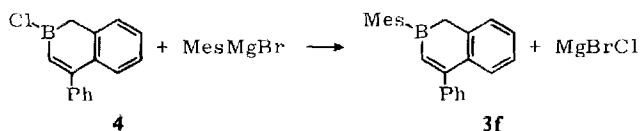
2, 3	a	b	c	d	e	f
Ar	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂

Die Chlorbenzylborane **1** und **2a–e** setzen sich in siedendem Toluol mit Phenylacetylen in über 50proz. Ausbeute zu den entsprechenden 4-Phenyl-1,2-dihydro-2-boranaphthalinen **4** und **3a–e** um:

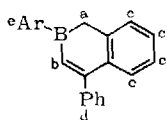


Die Mesitylverbindung **2f** reagiert — offenbar aus sterischen Gründen — nicht in dieser Weise.

Die Verbindungen **3a–e** und **4** sind farblose, kristalline Festkörper. In unpolaren und polaren Mitteln sind sie mehr oder weniger gut löslich, aus Äther lassen sie sich umkristallisieren; die *B*-Chlor-Verbindung **4** läßt sich am besten durch Destillation reinigen. Von protonenaktiven Mitteln, z. B. dem Wasserdampf der Luft, werden die Substanzen solvolysiert; mit Sauerstoff färben sie sich gelb. Erwartungsgemäß ist in **3a–e** im wesentlichen nur die *B*-Vinyl-Bindung solvolyselabil (s. u.); in **4** ist die *B*-Cl-Bindung noch labiler als die *B*-Vinyl-Bindung. Diese Eigenschaft von **4** kann man ausnutzen, um **4** mit der stöchiometrischen Menge an Mesitylmagnesiumbromid in das anders nicht zugängliche **3f** überzuführen:



Die ¹H-NMR-Spektren in CCl₄ (Varian A60) sind für die Konstitution von **3a–f** bzw. **4** aufschlußreich. Die chemischen Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) und die relativen Intensitäten *I_r* stehen mit einer Zuordnung zu den Protonensorten a–h in bester Übereinstimmung:



Die Protonensorten f, g und h seien die Methylprotonen von **3b**, **3c** und **3f**. Die verwickelten Signale von c überlagern sich mit dem bei höherem Feld gelegenen Teil des A_2B_2 -Systems e von **3b** – e bzw. mit dem feldhöheren Anteil der wie gewöhnlich im Verhältnis 3:2 aufgespaltenen *B*-Phenyl-Signalgruppen von **3a**. Das intensive Signal von d hebt sich dagegen von den anderen Signalen aromatischer Protonen deutlich ab.

Tab. 1. NMR-Daten der Verbindungen **4** und **3a**–**f** (δ -Werte in ppm gegen TMS)

4	a	b	c	d		
δ	-2.88	-6.40	ca. -7.2	-7.33		
I_r	2	1	4	5		
3a	a	b	c und e	d	e	
δ	-3.20	-7.02	ca. -7.2	-7.34	ca. -7.95	
I_r	2	1	7	5	2	
3b	f	a	b	c und e	d	e
δ	-2.30	-3.17	-6.99	ca. -7.2	-7.36	-7.81 u. -7.93
I_r	3	2	1	6	5	2
3c	a	g	b, c und e	d	e	
δ	-3.02	-3.57	ca. -7.0	-7.28	-7.74 u. 7.89	
I_r	2	3	7	5	2	
3d	a	b	c und e	d	e	
δ	-3.17	-6.95	ca. -7.15	-7.35	-7.86 u. -8.11	
I_r	2	1	6	5	2	
3e	a	b	c und e	d	e	
δ	-3.00	-6.85	ca. -7.15	-7.30	-7.72 u. -7.88	
I_r	2	1	6	5	2	
3f	h	h	a	e	b und c	d
δ	-2.13	-2.23	-3.11	-6.72	ca. -7.25	-7.33
I_r	6	3	2	2	5	5

Für die Signale a der Methylengruppe haben wir die auf unendliche Verdünnung in CCl_4 extrapolierten chemischen Verschiebungen δ_0 (in ppm) ermittelt; bei den Verbindungen **3b**–**e** mit *p*-substituierten *B*-Phenyl-Resten gehen die Werte δ_0 (in ppm) mit den *Hammettschen* σ -Werten⁴⁾ der *p*-Substituenten X parallel:

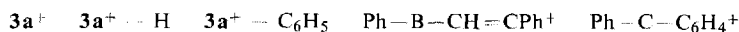
X	OCH ₃	CH ₃	H	F	Cl
δ_0	-3.20	-3.26	-3.32	-3.35	-3.39
σ	-0.27	-0.17	0	+0.06	+0.23

Diese δ/σ -Parallelität entbehrt – wie es auch bei den längst bekannten δ/σ -Parallelitäten anderer Art der Fall ist – der durchsichtigen physikalischen Begründbarkeit.

Die ¹¹B-NMR-Signale von **4** und **3a** (in CCl_4 gegen $BF_3 \cdot O\dot{A}t_2$; Varian HA 100) entsprechen mit den tiefen Werten von -61.8 bzw. -63.3 ppm ganz der Erwartung⁵⁾.

Aus den in ihrer Bandenstruktur sehr ähnlichen *IR-Spektren* von **3a**–**f** und **4** läßt sich insbesondere entnehmen, daß keine $C \equiv C$ -Gruppierung anwesend ist, da eine entsprechende Valenzschwingungsbande fehlt. Daraus folgt, daß diesen Verbindungen nicht die mit der Dihydroboranaphthalin-Konstitution isomere Äthynylbenzylboran-Konstitution zukommt.

Für **3a** entnimmt man dies auch dem *Massenspektrum* (Varian MAT, CH₄; 70 eV), dessen 5 intensivste Peaks mit den folgenden Zusammensetzungen übereinstimmen:



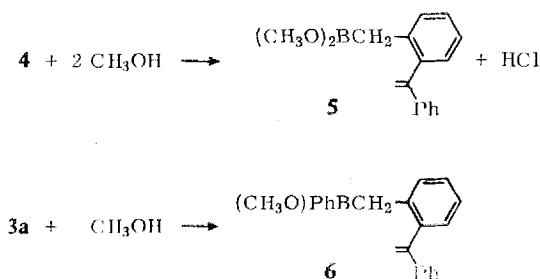
4) E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 265, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

5) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

Das Bruchstück $\text{Ph}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4^+$ spricht sehr dafür, daß sich bei der Bildung von **3a** das C-Atom 1 von Phenylacetylen mit dem Phenylrest der Benzylgruppe von **2a** verbunden hat; dieses Bruchstück verursacht wohl deshalb den intensivsten Peak im Spektrum von **3a**, weil es sich zum günstigen Phenylbenzocyclopropyl-Kation stabilisieren kann.

Methanolyse von **4** und **3a**

Die Methanolyse von **4** und **3a** sichert deren Konstitution. **4** reagiert bei Raumtemperatur augenblicklich zum Methanolyseprodukt **5**, während **3a** in siedendem Methanol nach 15 Minuten erst 62.5% an **6** ergibt:



Die Konstitution von **5** und **6** und damit indirekt die Konstitution von **4** und **3a** geht aus den ^1H -NMR-Spektren hervor. Die im folgenden verwendeten kleinen Buchstaben haben eine analoge Bedeutung wie bei den entsprechenden Spektren von **4** und **3a**; es liegen 2 Protonen der Sorte a und die OCH_3 -Protonen i vor. Zu Vergleichszwecken sind noch die Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) und die relativen Intensitäten I_r für Dimethoxybenzylboran angeführt, das aus **1** und Methanol leicht zugänglich ist; sinngemäß bedeuten a die Methyl-, c die Phenyl- und i die Methylprotonen dieser Dimethoxyverbindung.

Tab. 2. NMR-Daten der Verbindungen **5**, **6** und von Dimethoxybenzylboran (δ -Werte in ppm gegen TMS)

5	a	i	b	b	c	d	
δ	-2.00	-3.27	-5.16	-5.73	ca. -7.15	-7.24	
I_r	2	6	1	1	4	5	
6	a	i	b	b	d	e und e	e
δ	-2.47	-3.53	-5.07	-5.68	-7.17	ca. -7.25	ca. -7.95
I_r	2	3	1	1	5	7	2
Dimethoxybenzylboran	a	i	c				
δ	-2.22	-3.48	-7.10				
I_r	2	6	5				

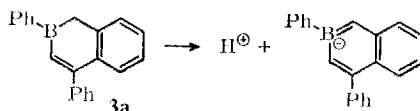
Die konstitutionell zunächst offene Frage, ob es sich bei **5** und **6** um die α - oder β -Phenylvinyl-Verbindungen handelt, und damit gleichbedeutend, ob es sich bei **3** um die 4- oder 3-Phenyl-dihydroboranaphthaline handelt, kann durch die für jeweils beide Signale b von **5** und **6** gefundene Koppelungsaufspaltung von jc 1.5 Hz

geklärt werden, da eine Aufspaltung von 0–3.5 Hz für geminale olefinische Protonen charakteristisch ist⁶⁾; im Falle der β -Phenylvinyl-Verbindungen hätten viel größere Koppelungskonstanten beobachtet werden müssen.

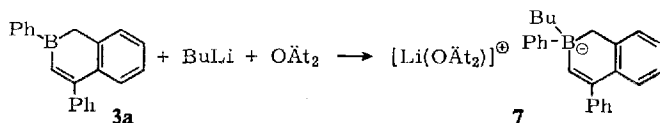
Die Empfindlichkeit von **4** und **3a** gegen Methanol war in der beobachteten Form zu erwarten: BCl- und B-Vinyl-Bindungen sind im Gegensatz zu B-Alkyl- und B-Arylbindungen als solvolyseempfindlich bekannt. Die bemerkenswerte solvolytische Stabilität des mit den Verbindungen **3** verwandten Benzazaborin-Ringsystems²⁾ – die CH₂-Gruppe von **3** ist lediglich durch eine NH-Gruppe ersetzt – ist zweifellos auf den stabilisierenden Einfluß der im Azaborin-Ring möglichen cyclischen Delokalisation von 6 π -Elektronen zurückzuführen, während die CH₂-Gruppe von **3** als Konjugationssperre wirkt.

Versuche zur Aromatisierung von **3a**

Die Reaktion



würde in die neuartige Reihe der anionischen Boraromaten führen. Der Deprotonierung von **3a** mit Basen steht der Lewis-saure Charakter des B-Atoms von **3a** im Wege. So führt die Reaktion mit Butyllithium in Äther lediglich zu einer Additionsreaktion:



Typisch für die Konstitution von **7** ist die Verschiebung der ¹H-NMR-Signale der Protonen a von –3.20 ppm in **3a** auf –2.12 ppm in **7**; ebenso charakteristisch ist das ¹¹B-NMR-Signal bei 18.1 ppm (gegen BF₃·OÄt₂), das Vorliegen von vierfach koordiniertem Bor anzeigend.

Beim Erhitzen von **7** ohne Lösungsmittel auf 200° erhält man als flüchtiges Produkt nur Äther, nicht aber im Zuge einer thermischen 1.2-Eliminierung n-Butan, das die gewünschte Aromatisierung von **7** angezeigt hätte; **7** geht beim Erhitzen in ein harziges, nicht näher untersuchtes Produkt über.

Versuche zur reduktiven Deprotonierung von **3a** mit Na oder Na/K-Legierung in siedendem Toluol führen nicht zur Entwicklung von H₂.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

⁶⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Beschreibung der Versuche

Die C- und H-Analysen wurden mittels mikroanalytischer Verbrennung, die B-Analysen flammenphotometrisch, die Cl-Analysen nach der alkalischen Verseifung der Substanzen durch Fällungstitation nach *Volhard* und die F-Analysen nach Aufschluß mit Biphenyl-*lithium*⁷⁾ durch acidimetrische Titration des Fluorwasserstoffs ausgeführt.

Dichlorbenzylboran (1): Ein Bombenrohr wurde mit 48.8 g (0.10 Mol) *Tetrabenzylstannan*⁸⁾ beschickt, dazu wurden 104 g (0.88 Mol) BCl_3 kondensiert, dann wurde das Rohr unter Vak. abgeschmolzen. Die aufgetauten Komponenten brachte man durch vorsichtiges Schütteln zur Reaktion und ließ das Rohr dann 3 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Bei der Kondensation des Reaktionsguts i. Hochvak. sammelte sich überschüss. BCl_3 bei -180° , das Produkt **1** zusammen mit wenig BCl_3 bei -78° . Die Destillation durch eine 20 cm lange Kolonne ergab bei Sdp_{12} 69° 16.0 g (0.096 Mol, 46%) reines Produkt.

$C_7H_7BCl_2$ (172.9) Ber. C 48.64 H 6.26 Cl 41.02 Gef. C 48.48 H 6.13 Cl 41.20

Chlorarylbenzylborane 2a–f: In einem Dreihalskolben wurden jeweils 0.030 Mol *Diarylquecksilber* in 100 ccm CCl_4 vorgelegt. Im Verlauf von 1 Stde. wurden unter Stickstoff 5.19 g (0.030 Mol) **1** zugetropft und dann je nach Arylrest (s.u.) 12 bis 72 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Von $ArHgCl$ wurde bei 0° filtriert, die Produkte **2a–f** wurden durch Destillation isoliert. Die Reaktionszeiten, die Siedepunkte, die Ausbeuten und die Analysenwerte sind im folgenden zusammengestellt:

Substanz	2a	2b	2c	2d ^{a)}	2e	2f
Reakt.-Zeit (Stdn.)	24	24	24	12	12	72
Sdp. _{0.001}	89°	96°	109°	91°	102°	104°
% Ausb.	64	67	69	61	64	70
Formel	$C_{13}H_{12}BCl$	$C_{14}H_{14}BCl$	$C_{14}H_{14}BClO$	$C_{13}H_{11}BClF$	$C_{13}H_{11}(BCl_2)$	$C_{16}H_{18}BCl$
Mol.-Gew.	214.5	228.5	244.5	234.5	249.0	256.6
C Ber.	72.79	73.58	68.76	66.58	62.77	74.90
Gef.	72.08	72.49	67.62	65.73	61.92	73.98
H Ber.	5.64	6.17	5.77	5.59	4.45	7.07
Gef.	5.62	6.09	5.72	5.63	4.52	6.98
B Ber.	5.04	4.79	4.43	4.61	4.35	4.22
Gef.	5.12	4.91	4.29	4.48	4.54	4.48
Cl Ber.	16.53	15.52	14.50	15.12	28.48	13.82
Gef.	16.38	15.61	14.44	15.06	14.39 ^{b)}	13.69

a) F-Analyse: Ber. 8.10, Gef. 7.95.

b) Nur das B-gebundene Cl wurde erfaßt.

2-Chlor-4-phenyl-1,2-dihydro-2-bora-naphthalin (4): 5.00 g (29 mMol) **1** wurden langsam zu einer Lösung von 5.1 g (50 mMol) *Phenylacetylen* in 100 ccm Toluol gegeben. Der bei 48 stdg. Rückflußkochen freiwerdende Chlorwasserstoff wurde im N_2 -Strom ausgetrieben. Aus dem Reaktionsgut ließ sich bei $Sdp_{0.001}$ 100° eine farblose zähe Flüssigkeit abdestillieren, die in der Vorlage zu Kristallen vom Schmp. 52° erstarrte. Ausb. 4.75 g (20 mMol, 66%).

$C_{15}H_{12}BCl$ (238.5) Ber. C 75.53 H 5.07 B 4.54 Cl 14.86

Gef. C 73.60 H 5.05 B 4.42 Cl 14.72

2,4-Diphenyl-1,2-dihydro-2-bora-naphthalin (3a): Von 5.35 g (25 mMol) **2a** und 5.1 g (50 mMol) *Phenylacetylen* ausgehend wurde verfahren wie zur Darstellung von **4**. Die berechnete Menge an Chlorwasserstoff wurde nach 144 Stdn. frei. Beim Einengen der Lösung fielen Kristalle von **3a** aus, die nach dem Umfällen aus Äther bei 86–88° schmolzen. Ausb. 4.13 g (14.6 mMol, 59%).

$C_{21}H_{17}B$ (280.2) Ber. C 90.02 H 6.12 B 3.86 Gef. C 87.83 H 6.24 B 3.98

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

⁸⁾ E. Krause und A. v. Grosse, *Die Chemie der metall-organischen Verbindungen*, S. 321, Gebrüder Bornträger, Berlin 1937.

2-Aryl-4-phenyl-1,2-dihydro-2-bora-naphthaline **3b–e**: Von jeweils 25 mMol *Chloraryl-benzylboran 2b–e* und 5.1 g (50 mMol) *Phenylacetylen* wurde ausgegangen und verfahren wie bei **3a**. Die kristallinen Substanzen **3b–e** wurden in $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Reinheit erhalten. Die folgenden Ausbeuten und Boranalysen wurden erhalten:

Substanz	3b	3c	3d^{a)}	3e
Aryl	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Methoxy-phenyl	<i>p</i> -Fluor-phenyl	<i>p</i> -Chlor-phenyl
% Ausb.	62	55	61	60
Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{B}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BO}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BF}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BCl}$
Mol.-Gew.	294.2	310.2	298.2	314.6
B Ber.	3.68	3.49	3.63	3.44
Gef.	3.52	3.41	3.74	3.35

^{a)} ^1H -Analyse: Ber. 6.37, Gef. 6.21.

4-Phenyl-2-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-1,2-dihydro-2-bora-naphthalin (**3f**): Zu 3.58 g (15 mMol) **4** in 50 ccm Äther wurde bei -70° eine Lösung von 30 mMol 2,4,6-Trimethyl-phenyl-magnesiumbromid in 25 ccm Äther gegeben. Nach dem Auftauen wurde 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht, filtriert und destilliert. **3f** ging bei $\text{Sdp}_{0.001}$ 190° als schweres, nicht kristallisierendes Öl in einer Menge von 3.2 g (9.95 mMol, 66%) über.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{B}$ (322.3) Ber. C 89.45 H 7.19 B 3.36 Gef. C 86.98 H 7.11 B 3.19

Methanolyse von **4** bzw. **3a** zu Dimethoxy-[2-(α -phenyl-vinyl)-benzyl]-boran (**5**) bzw. Methoxy-phenyl-[2-(α -phenyl-vinyl)-benzyl]-boran (**6**): 1.0 g (0.042 Mol) **4** wurde unter Ausschluß von O_2 mit Methanol versetzt. Nach Abziehen des überschüss. Methanols blieb die farblose, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reine Flüssigkeit **5** zurück.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BO}_2$ (266.2) Ber. B 4.07 Gef. B 3.99

Die Methanolyse von **3a** erfolgte analog; nach 15 Min. Rückflußkochen von **3a** waren laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erst 62.5% von **3a** verseift, nach 2 Stdn. war alles **3a** in die farblose Flüssigkeit **6** übergegangen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{BO}$ (312.0) Ber. B 3.47 Gef. B 3.42

Dimethoxybenzylboran: Zu 0.96 g (30 mMol) gut getrocknetem Methanol in 80 ccm Pentan wurden 5.20 g (30 mMol) **1** in 20 ccm Pentan gegeben und bei Raumtemperatur 3 Stdn. gerührt. Die Destillation erbrachte bei Sdp_{12} 68° 4.23 g (25.8 mMol, 86%).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BO}_2$ (163.9) Ber. C 65.91 ^1H 7.99 ^{11}B 6.59 Gef. C 65.86 H 7.87 B 6.49

Butylierung von **3a** zu Lithium-2-butyl-2,4-diphenyl-1,2-dihydro-2-bora-naphthalinat-Monoätherat (**7**): 1.2 g (0.043 Mol) **3a** wurden in 20 ccm Äther mit der stöchiometrischen Menge an äther. Butyllithium-Lösung versetzt. Nach Abziehen des Äthers blieb **7** als hochviskose Flüssigkeit zurück, die sich beim Erhitzen laut $^1\text{H-NMR}$ -Befund zersetzte.

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{BLiO}$ (418.0) Ber. C 83.25 H 8.68 B 2.59 Gef. C 82.96 H 8.48 B 2.64