

Darstellung und Deprotonierung von 9-Borylfluorenen

Peter Paetzold* und Burkhard Boeke

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1

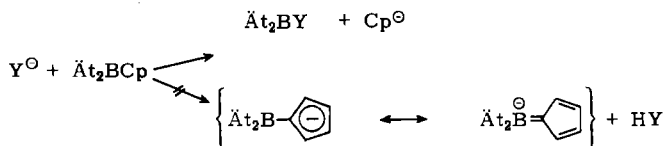
Eingegangen am 14. Juli 1975

Die 9-Borylfluorene **2a–c** sind aus den entsprechenden Halogenboranen **1a–c** und Natriumfluorenid in hohen Ausbeuten zugänglich. Aus 9-(Diäthylboryl)fluoren (**2a**) läßt sich mit Hilfe von Na[BHÄt₃] ein Proton abspalten unter Bildung von Natrium-9-(diäthylboryl)fluorenid (**3a**). Die Silylierung von **3a** mit Me₃SiCl mit nachfolgender Protolyse in Eisessig liefert 9-(Trimethylsilyl)fluoren, bei der Oxygenolyse von **3a** entsteht 9-Fluorenon. Aufgrund spektroskopischer Beobachtungen werden π -Bindungsanteile zwischen dem Boryl- und dem Fluorenyliden-Rest von **3a** diskutiert.

Preparation and Deprotonation of 9-Borylfluorenes

The 9-borylfluorenes **2a–c** are prepared in high yields from the halogenoboranes **1a–c** and sodium fluorenide. 9-(Diethylboryl)fluorene (**2a**) can be deprotonated to sodium 9-(diethylboryl)fluorenide (**3a**) with the aid of Na[BHÄt₃]. The reaction of **3a** with Me₃SiCl, followed by protolysis in acetic acid, gives 9-(trimethylsilyl)fluorene; 9-fluorenone is the product of the oxidation of **3a** with O₂. π -Bonding between boron and the fluorenylidene group is discussed on the basis of spectroscopic evidence.

Versuche des einen von uns, durch Deprotonierung von (Diäthylboryl)cyclopentadien mit Hilfe von Basen Y[⊖] ein Anion mit BC- π -Wechselwirkung herzustellen, hatten ergeben, daß nicht ein Proton, sondern der Borylrest abgespalten wird¹⁾:



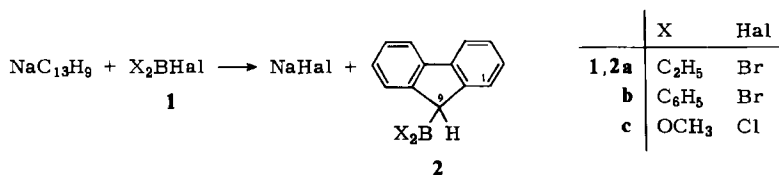
Lockman und Onak beobachteten dagegen, daß nach der Vereinigung von Cl₂BCp und n-C₄H₉Li im NMR-Probenröhrchen Butan entwickelt wurde und postulierten die Bildung eines (Dichlorboryl)cyclopentadienid-Anions C₅H₄BCl₂[⊖]²⁾. Die geplante Deprotonierung wollten wir nunmehr an 9-Borylfluorenen, die man als Abkömmlinge der Borylcyclopentadiene auffassen kann, vornehmen.

¹⁾ H. Grundke und P. I. Paetzold, Chem. Ber. 104, 1136 (1971).

²⁾ B. Lockman und Th. Onak, J. Org. Chem. 38, 2552 (1973).

Darstellung von 9-Borylfluorenen

Aus den Halogenboranen **1a–c** stellen wir durch Umsetzung mit Natrium-fluorenid in hohen Ausbeuten die 9-Borylfluorene **2a–c** her:



In den Massenspektren von **2a–c** findet man die jeweiligen Molekül-Ionen $\text{X}_2\text{BC}_{13}\text{H}_9^+$ und die beiden hieraus durch Öffnung der Fluorenyl-Bor-Bindung hervorgehenden Fragmente X_2B^+ bzw. $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$. In der folgenden Tabelle nicht genannte Peaks mit größerer Intensität als $I_r = 60$ werden nur im Spektrum von **2b** bei Massenzahlen unterhalb 95 beobachtet.

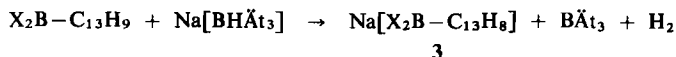
Die ¹¹B-NMR-Verschiebungen (in Toluol gegen BF₃ · OÄt₂ als ext. Standard) weisen gemäß der Erfahrung³⁾ die Verbindung **2a** mit $\delta = 86,0$ ppm als Triorganylboran und die Verbindung **2c** mit $\delta = 35,6$ ppm als ein Boran mit mindestens 2 Borliganden aus, die nicht über Kohlenstoff an Bor gebunden sind. Das entsprechende Signal von **2b** wird nicht scharf aufgelöst.

Tab. MS- und ¹H-NMR-Signale der 9-Borylfluorene

| | 2a | 2b | 2c |
|---|------------------|-----------------|-----------------|
| MS (<i>m/e</i> -Werte, in Klammern rel. Intensitäten) | | | |
| X ₂ BC ₁₃ H ₉ ⁺ | 234 (67) | 330 (87) | 238 (96) |
| X ₂ B ⁺ | 69 (100) | 165 } (100) | 73 (100) |
| C ₁₃ H ₉ ⁺ | 165 (89) | 165 } | 165 (100) |
| ¹ H-NMR (δ in ppm, CCl ₄ , TMS intern, in Klammern rel. Intensitäten) | | | |
| 1,8-H | m 7.65–7.83 (2) | m 7.90–8.03 (2) | m 7.64–7.80 (2) |
| 2–7-H | m 7.10–7.40 (6) | m 7.17–7.56 (6) | m 7.15–7.58 (6) |
| 9-H | s 4.45 (1) | s 5.22 (1) | s 3.90 (1) |
| X ₂ | m 0.77–0.95 (10) | s 7.42 (10) | s 3.12 (6) |

Deprotonierung von 9-Borylfluorenen

Jede der Verbindungen **2a–c** wurde zum Zwecke der Deprotonierung zu einer gleichmolaren Lösung der Base Na[BHÄt₃] in siedendem Xylol gegeben:



Im Falle von **2a** und **2c** entstehen bei genügend langem Erhitzen bis zur knappen Hälfte der erwarteten Menge an H₂, im Falle von **2b** entsteht kein H₂. Man isoliert aus **2a** und **2c** pulverige rote bzw. aus **2b** hellbraune pulverige Produkte, die sich u. a. ¹H-NMR-spektroskopisch als

³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

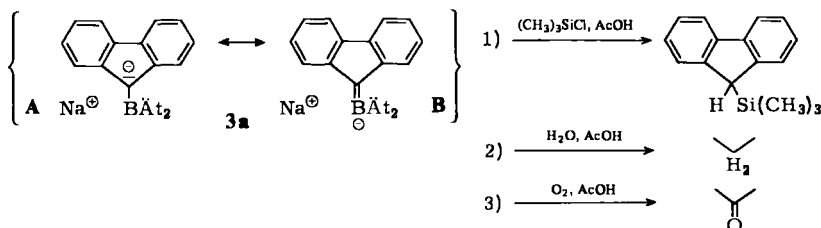
Gemenge zu erkennen geben. Von den erwarteten Produkten **3a**, **b** bzw. **c** der Zusammensetzung $\text{Na}[\text{X}_2\text{B}-\text{C}_{13}\text{H}_8]$ ist nur das Produkt **3a** ($\text{X} = \text{Ät}$) im betreffenden Gemenge nachzuweisen; **3b** ($\text{X} = \text{Ph}$) scheint sich nicht auf diesem Wege zu bilden, und das Produkt **3c** ($\text{X} = \text{OMe}$) entsteht insofern nicht, als OMe-Gruppen infolge des Wirksamwerdens von BÄt_3 als Äthylierungsmittel gegen Ät-Gruppen ausgetauscht werden.

Um den Wasserstoff aus **2a** vollständig abzuspalten, wurde die Deprotonierung mit $\text{Na}[\text{BHÄt}_3]$ im höhersiedenden Diglyme durchgeführt. Nach 12 h waren 100% der erwarteten Menge an H_2 abgespalten. Aus der eingeeengten, in der Hitze roten und bei Raumtemperatur gelben Lösung kristallisierte in der Kälte ein schwarzgrün schimmernder Festkörper der Zusammensetzung **3a** · 1.5 Diglyme. Das bei 52–53°C schmelzende Produkt zerfließt an der Luft augenblicklich. Die im folgenden berichteten Meßwerte von **3a** und Umsetzungen mit **3a** beziehen sich auf Lösungen von **3a** · 1.5 Diglyme in THF, $[\text{D}_8]$ THF oder Diglyme.

Spektren und Reaktionen von Natrium-9-(diäthylboryl)fluorenid (**3a**)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $[\text{D}_8]$ THF gegen int. TMS) finden sich die Signale der 8 aromatischen Protonen des Fluoren-Gerüsts bei $\delta = 6.53 - 8.17$ ppm. Im Erwartungsbereich für das Methinprotonensignal der Verbindungen **2**, nämlich zwischen 3.72 (δ_{CH_2} von Fluoren) und 6.04 ppm ($\delta_{9-\text{H}}$ von $\text{NaC}_{13}\text{H}_9$)⁴⁾ als Extremwerten, liegen keine Resonanzen; das Methinproton wurde also beim Übergang von **2a** in **3a** abgespalten. Die 10 Äthylprotonen des Borylrests verursachen Resonanzen bei 0.86–1.73 ppm. Schließlich findet man bei 2.92 ppm ein Signal, wie es erfahrungsgemäß von Diglyme verursacht werden kann. Die 3 Signalgruppen des Spektrums stehen im Intensitätsverhältnis 8 : 10 : 21 und belegen damit, daß in der Meßlösung auf 1 mol **3a** 1.5 mol Diglyme treffen.

Wegen der im Ausmaß unbekanntenen Wechselwirkung des basischen Lösungsmittels mit dem sauren Bor-Zentrum von **3a** sind alle Schlüsse fragwürdig, die aus der Verschiebung des $^{11}\text{B-NMR}$ -Signals von **3a** in THF hinsichtlich der Abschirmung des Bor-Atoms gezogen werden. Solche Schlüsse hätten eine Bedeutung im Hinblick auf das Kernproblem dieser Arbeit: Wie groß ist in **3a** die BC- π -Wechselwirkung? Oder: Welches Gewicht hat unter den mesomeren Grenzformeln **A** und **B** für **3a** die Formel **B**?



Unterstellt man, daß die Base THF mit dem Boratom von **2a** und **3a** vergleichbare Wechselwirkungen ausübt, dann ist ein Vergleich der $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale von **2a** und **3a** in THF für unser Problem von Bedeutung. Gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OÄt}_2$ als äußeren Standard findet man für **2a** $\delta = 50.9$ ppm und für **3a** $\delta = -25.5$ ppm. Die hohe Resonanzfrequenz von **3a** zeigt an, daß der Borkern in **3a** wesentlich stärker abgeschirmt wird als in **2a**,

⁴⁾ R. H. Cox, J. Phys. Chem. 73, 2643 (1969).

was wir als Folge eines gewissen Anteils der Grenzformel **B** an der Mesomerie von **3a** deuten.

Das IR-Spektrum von **3a** · 1.5 Diglyme in Diglyme ist dem von Natrium-fluorenid sehr ähnlich. Dies betrifft den Bereich von 350 bis 800 cm^{-1} sowie insbesondere den Bereich von 1450 bis 2700 cm^{-1} . Dort trifft man eine starke Bande bei 1567 cm^{-1} mit Nebenzweigen bei 1537 und 1590 cm^{-1} an; die analogen Banden findet man im Spektrum von $\text{NaC}_{13}\text{H}_9$ bei 1556, 1518 und 1587 cm^{-1} . Ein derartiges in der Form charakteristisches Dreibandmuster wird im Spektrum von neutralem Fluoren nicht gefunden und ist offenbar für das anionische C_9 -Fluorengerüst typisch. Der für die hier interessierenden BC-Valenzschwingungen in Frage kommende Bereich von 1200–1450 cm^{-1} wird durch das Lösungsmittel, besonders durch dessen CH_2 - und CH_3 -Deformationsbanden, zuge deckt. Geeignete Lösungsmittel, die keine CH-Gruppen enthalten, kennen wir nicht; mit CCl_4 reagiert **3a** heftig und für die Bereitung eines KBr-Preßlings ist die Empfindlichkeit gegen O_2 zu groß.

Im UV-Spektrum von Fluoren finden sich lediglich die Übergänge der aromatischen Elektronen bei Wellenlängen von 300 nm und darunter⁵⁾. **3a** · 1.5 Diglyme ergibt in Diglyme außer den intensiven Aromatenübergängen noch 4 längerwellige Banden bei 320 ($\epsilon = 328$), 362 ($\epsilon = 800$), 421 ($\epsilon = 122$) und 441 nm ($\epsilon = 122$). Die beiden längerwelligeren Übergänge verursachen die gelbe Farbe von **3a** in Diglyme. Vermutlich handelt es sich bei der längstwelligen Bande um einen intramolekularen CT-Übergang. Ein ähnliches langwelliges 4-Bandensystem ist für Natrium-fluorenid in THF bekannt⁶⁾, nur sind dort alle Banden bathochrom verschoben, der längstwellige Übergang auf 521 nm (ϵ ca. 1000). Wenn das in 9-Stellung gebundene Proton von Natrium-fluorenid durch eine Borylgruppe ersetzt wird, dann kann man eine hypsochrome Verschiebung des CT-Übergangs verstehen, wenn man unterstellt, daß die mit unbesetzten aromatischen Zuständen wechselwirkenden freien Elektronen am C-Atom 9 durch eine BC- π -Wechselwirkung energetisch abgesenkt werden.

Ein derartiger Hinweis auf ein gewisses Gewicht der Grenzformel **B** für **3a** darf nicht dazu verleiten, eine starke BC-Doppelbindung zu postulieren, die einen ähnlich intensiven $\pi\pi^*$ -Übergang zur Folge haben müßte, wie man ihn beim 9-Äthylidenfluoren mit entsprechender CC-Doppelbindung bei 311 nm ($\epsilon = 10000$) beobachtet hat⁵⁾.

Der Farbübergang von gelb nach rot beim Erhitzen von **3a** in Diglyme von Raumtemperatur auf Temperaturen oberhalb 100°C ist reversibel. Ein derartiger Thermochromie-Effekt ist bei gewissen aromatischen Äthylenderivaten bekannt⁷⁾. Das thermochrome Verhalten von **3a** könnte auf eine Behinderung der BC- π -Wechselwirkung zurückzuführen sein, die eine Folge der bei höherer Temperatur einsetzenden Drehung der Borylgruppe um die BC-Bindung darstellt.

Mit sauerstofffreiem Wasser bildet **3a** einen farblosen Festkörper, der sich mit Eisessig in das in 85proz. Ausb. isolierbare Fluoren überführen läßt. Mit wasserfreiem Sauerstoff geht **3a** in ein Produkt über, das nach seiner Verseifung in 72proz. Ausbeute 9-Fluorenon ergibt. Behandelt man **3a** mit Trimethylchlorsilan, Me_3SiCl , und das dabei entstandene

⁵⁾ E. J. Greenhow, E. N. White und D. McNeil, J. Chem. Soc. 1953, 3099.

⁶⁾ T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 88, 307 (1966).

⁷⁾ E. Bergmann und H. Corte, Ber. Deut. Chem. Ges. 66, 39 (1933).

Produkt zur protolytischen BC-Öffnung anschließend mit Eisessig, so isoliert man in 77proz. Ausbeute das literaturbekannte 9-(Trimethylsilyl)fluoren⁸⁾.

Experimenteller Teil

Bei der Darstellung und Handhabung von **2a**–**c** und ganz besonders von **3a** mußte peinlich auf den Ausschluß von Sauerstoff geachtet werden. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über frischer Na-K-Legierung destilliert; CCl₄ wurde unter N₂ mit Hilfe eines Molekularsiebs gereinigt. Die C,H-Bestimmung erfolgte durch mikroanalytische Verbrennung, die B-Bestimmung flammenphotometrisch in methanolischer Lösung und die Na-Bestimmung acidimetrisch nach vollzogener Hydrolyse. An Meßinstrumenten standen ein NMR-Spektrometer Jeol JNM-C-60-HL, ein Perkin-Elmer-IR-Gitterspektrophotometer Modell 621, ein Massenspektrometer Varian MAT-CH5 sowie ein Ultraviolett-Spektralphotometer Unicam SP.800B zur Verfügung.

Die Verbindungen Natrium-fluorenid⁹⁾, Natrium-triäthylborat⁹⁾, Diäthylbromboran¹⁰⁾, Diphenylbromboran¹⁰⁾ und Dimethoxychlorboran¹¹⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

9-(Diäthylboryl)fluoren (2a): Zu einer Suspension von 29.9 g (159 mmol) Natrium-fluorenid in 150 ml n-Hexan läßt man unter magnetischem Rühren und unter Kühlung auf 0°C 23.2 g (156 mmol) Diäthylbromboran tropfen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 h weiter gerührt, dann das ausgefallene NaBr abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Bei 107–109°C/0.05 Torr destillieren 34.2 g (146 mmol, 93.7%) **2a**.

C₁₇H₁₉B (234.2) Ber. C 87.20 H 8.18 B 4.62 Gef. C 86.67 H 8.27 B 4.33

9-(Diphenylboryl)fluoren (2b): Zu einer gerührten Suspension von 21 g (112 mmol) Natrium-fluorenid in 250 ml Toluol gibt man bei 0°C tropfenweise 27.4 g (112 mmol) Diphenylbromboran. Nach 1 h wird auf 100°C erhitzt und das ausgefallene NaBr abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrfachem Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol/n-Hexan (3:1) erhält man nach Trocknen i. Vak. 26 g (79 mmol, 70.3%) **2b** als farblose Kristalle, Schmp. 142°C.

C₂₅H₁₉B (330.2) Ber. C 90.93 H 5.80 B 3.27 Gef. C 90.41 H 5.75 B 2.93

9-(Dimethoxyboryl)fluoren (2c): Zu einer Suspension von 22.5 g (120 mmol) Natrium-fluorenid in 250 ml n-Hexan gibt man unter Rühren bei 0°C 13 g (120 mmol) Dimethoxychlorboran. Nach 1 h erhitzt man die Reaktionslösung, filtriert in der Hitze NaCl ab und zieht das Lösungsmittel ab. Bei 132°C/0.01 Torr destillieren 18.2 g (76.4 mmol, 63.7%) **2c**. Das Destillat erstarrt langsam zu einem Festkörper, Schmp. 76°C.

C₁₅H₁₅BO₂ (238.1) Ber. C 75.67 H 6.35 B 4.54 Gef. C 76.77 H 6.32 B 4.07

Umsetzung der Borylfluorene 2a–c mit Natrium-triäthylborat in Xylol: 3.0 g (24.6 mmol) Natrium-triäthylborat und 5.8 g (24.8 mmol) **2a** werden in 15 ml Xylol 48 h unter Rückfluß erhitzt. Es werden 0.26 ml Wasserstoff (47.2%) aufgefangen. Vom ausgefallenen roten Festkörper wird filtriert. Im Filtrat ergibt ein quantitativer Vergleich der ¹H-NMR-Signale von Xylol und BÄt₃, daß dieses zu 100% entsteht. Der mit Xylol gewaschene und getrocknete Festkörper zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (in [D₈]THF) nicht die für **2a** charakteristische Methinverschiebung im Bereich δ ≃ 3.5–6.0 ppm, wohl aber ein für Natrium-fluorenid in THF charakteristisches Signal bei δ = 6.02 ppm. Eine IR-Bande des Festkörpers in Diglyme bei 2150 cm⁻¹ weist auf die Anwesenheit von BH-Bindungen hin. **3a** ist zufolge der charakteristischen Elektronenübergänge bei 362 und 421 nm (s. o.) im Festkörper enthalten.

⁸⁾ H. Gilman, R. A. Benkeser und G. E. Dunn, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1689 (1950).

⁹⁾ P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **717**, 39 (1968).

¹⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 404 (1968).

¹¹⁾ E. Wiberg und H. Smedsrud, Z. Anorg. Allg. Chem. **225**, 204 (1935).

2.1 g (17.2 mmol) Natrium-triäthylborat und 4.2 g (17.6 mmol) **2c** werden 48 h zum Sieden erhitzt. Unter H₂-Entwicklung (0.17 Nl, 44 %) bildet sich ein roter Festkörper. Nach Abfiltrieren, Waschen in Xylol und Trocknen i. Vak. erhält man 2.6 g eines roten Pulvers, das in [D₈]THF bei δ = 3.08 ppm ein für B-OMe-Gruppierungen charakteristisches ¹H-NMR-Signal enthält.

Umsetzung von 9-(Diäthylboryl)fluoren (2a) mit Natrium-triäthylborat in Diglyme: Erhitzt man 2.1 g (17.2 mmol) Natrium-triäthylborat mit 4.1 g (17.5 mmol) **2a** in 20 ml Diglyme auf 160°C, so färbt sich die Reaktionslösung unter H₂-Entwicklung dunkelrot. In 12 h bilden sich 0.386 Nl (100 %) H₂ und 1.7 g (100 %) Triäthylboran. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile und Trocknen des Rückstandes i. Vak. ergeben sich 7.8 g (17.1 mmol, 99.1 %) **3a** · 1.5 Diglyme, Schmp. 52–53°C.

Na[C₁₇H₁₈B] · 1½ C₆H₁₄O₃ (457.4) Ber. C 68.27 H 8.60 B 2.36 Na 5.03
Gef. C 66.86 H 8.68 B 2.88 Na 5.00

Hydrolyse von Natrium-9-(diäthylboryl)fluorenid (3a): 3.9 g (8.53 mmol) **3a** · 1.5 Diglyme in 10 ml Diglyme werden mit Wasser und anschließend mit Eisessig zersetzt. 1.2 g (7.22 mmol, 84.7 %) Fluoren, Schmp. 116–117°C, werden isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert.

Oxidativer Abbau von Natrium-9-(diäthylboryl)fluorenid (3a): Durch eine Lösung von 3.9 g (8.53 mmol) **3a** · 1.5 Diglyme in 10 ml Diglyme wird 2 h bei 0°C H₂O-freies O₂ geleitet. Danach wird die Reaktionslösung mit Eisessig versetzt und 5 h auf Siedehitze gehalten. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. destillieren bei 78°C/0.05 Torr 1.1 g (6.10 mmol, 71.6 %) 9-Fluorenol, Schmp. 83–84°C, identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich.

Silylierung von Natrium-9-(diäthylboryl)fluorenid (3a): Zu 3.0 g (6.56 mmol) **3a** · 1.5 Diglyme in 10 ml Diglyme gibt man bei 0°C 0.8 g (7.36 mmol) Trimethylchlorsilan und erhitzt anschließend auf 100°C. Dann versetzt man die Reaktionslösung mit Eisessig und hält sie 2 h auf Siedehitze. Nach Aufnahme in Wasser, Neutralisation mit NaHCO₃, Extraktion mit Äther und üblicher Aufarbeitung der äther. Phase lassen sich 1.2 g (5.03 mmol, 76.7 %) 9-(Trimethylsilyl)fluoren, Schmp. 96°C, isolieren⁸⁾; das Massenspektrum des Produkts mit dem Molekülpeak bei m/e = 238 sowie die Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse der 3 Bandengruppen im ¹H-NMR-Spektrum entsprechen der Erwartung.

[321/75]