

Addition von Dibortetrahalogeniden an ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Wolfgang Haubold* und Klaus Stanzl

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 4. Juli 1977

B_2Cl_4 und B_2F_4 addieren sich an die C=C-Bindung von Methylencyclopropan bzw. Vinylcyclopropan unter Bildung der Diborylverbindungen **3** bzw. **5**. C–C-Bindungen der Cyclopropanringe werden auch bei einem Überschuß von B_2Cl_4 nicht gespalten. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen und ihre spektroskopischen Daten sind aufgeführt.

Addition of Diborotetrahalides to Unsaturated Hydrocarbons

B_2Cl_4 and B_2F_4 add on the C=C-bond of methylenecyclopropane or vinylcyclopropane forming the diboryl compounds **3** and **5** respectively. C–C-bonds of the cyclopropane rings are not cleaved even using an excess of B_2Cl_4 . The properties of the new compounds and their spectroscopic data are listed.

Die von Schlesinger und Mitarbeitern¹⁾ am Beispiel des Ethylens beobachtete Anlagerung von Tetrachlordiboran(4), B_2Cl_4 (**2a**), – im folgenden Dibortetrachlorid genannt – an die Kohlenstoffdoppelbindung verläuft unter Bildung von 1,2-Bis(dichlorboryl)ethan; sie ließ sich auf zahlreiche andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe übertragen²⁾. Auch Cyclopropane reagieren mit B_2Cl_4 unter Ringöffnung z. B. zu 1,3-Bis(dichlorboryl)propan. Für den Reaktionsablauf konnte eine *cis*-Addition der Borylgruppen auf chemischem Wege^{3,4)} und mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie⁵⁾ bewiesen werden. Die mögliche Anlagerung von ein bzw. zwei Molekülen B_2Cl_4 an CH-Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen bzw. mit anderen reaktiven Zentren wurde bisher nur an wenigen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Acetylen⁶⁾ und 1,3-Cyclohexadien⁷⁾ studiert.

Im folgenden berichten wir über Reaktionen von B_2Cl_4 (**2a**) und B_2F_4 (**2b**) mit Methylencyclopropan (**1**) und Vinylcyclopropan (**4**), d. h. Kohlenwasserstoffen, die sowohl eine C=C-Bindung als auch einen C_3 -Ring enthalten.

¹⁾ P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6368 (1959).

²⁾ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 34, Borverbindungen Teil 9, S. 219ff., Springer Verlag, Heidelberg 1976.

³⁾ R. W. Rudolph, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4216 (1967), und M. Zeldin, A. R. Gatti und T. Wartik, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4217 (1967).

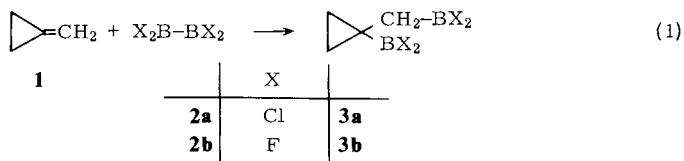
⁴⁾ A. Rosen und M. Zeldin, J. Organomet. Chem. **31**, 319 (1971).

⁵⁾ W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 171 (1974).

⁶⁾ C. Chambers, A. K. Holliday und S. M. Walker, Proc. Chem. Soc. **1964**, 286.

⁷⁾ M. Zeldin und T. Wartik, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1337 (1966).

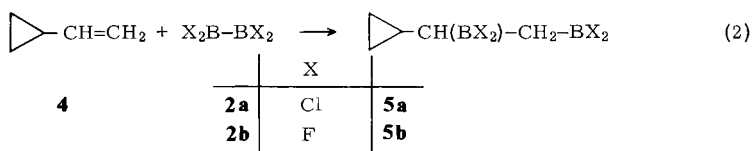
B_2Cl_4 reagiert bei -100 bis $-78^\circ C$ mit einem Überschuß Methylencyclopropan in 80proz. Ausbeute zu farblosem 1-Dichlorboryl-1-(dichlorborylmethyl)cyclopropan (**3a**), Gl. (1). **3a** zersetzt sich beim Erwärmen auf Temperaturen über $50^\circ C$.



Die Umsetzung von zwei Moläquivalenten B_2Cl_4 mit Methylencyclopropan in n-Pentan als Lösungsmittel ergibt, auch beim Rühren bei Raumtemperatur, nur **3a** als Endprodukt. Der größte Teil des zweiten Moläquivalents B_2Cl_4 wird zurückerhalten. Eine weitere Temperaturerhöhung führt bei dieser Reaktion zur Zersetzung von B_2Cl_4 in BCl_3 und $(BCl)_n$.

Im Vergleich zu B_2Cl_4 erweist sich B_2F_4 gegenüber Methylencyclopropan als reaktionsträger. Eine Umsetzung findet erst bei Temperaturen über $0^\circ C$ statt. 60stündiges Stehenlassen des Borhalogenids **2b** mit überschüssigem **1** im abgeschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur ergibt neben einem gelborange gefärbten, schwerflüchtigen Anteil in 60- bis 70proz. Ausbeute **3b**. Bei den für die Addition erforderlichen Temperaturen katalysiert das Borhalogenid gleichzeitig die Polymerisation des Kohlenwasserstoffs.

Die entsprechenden Reaktionen mit Vinylcyclopropan (**4**) führen ebenfalls nur zur Addition eines Moleküls B_2X_4 an die Kohlenstoffdoppelbindung zu **5a** und **5b** (Gl. 2). Bei Umsetzung von **2a** und **4** im Molverhältnis 2:1 bei Raumtemperatur in n-Pentan werden knapp 50% des eingesetzten B_2Cl_4 zurückgewonnen, es bildet sich **5a**. **5a** und **5b** sind bei Raumtemperatur nur wenig stabile, farblose Flüssigkeiten. Die Konstitution der Moleküle läßt sich aus den NMR- und IR-Spektren ableiten. Überschüssige Propionsäure deboryliert **5a** zu einem Kohlenwasserstoff C_5H_{10} .



Der Zerfall von **5a** bei Raumtemperatur kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Die Konstitution der Reaktionsprodukte wurde mit Hilfe spektroskopischer Methoden ermittelt, wobei die Charakterisierung der Moleküle **5a** und **5b** aufgrund ihrer Instabilität und der komplexeren Spektren nicht mit gleicher Genauigkeit möglich war wie bei **3a** und **3b**.

Nur das Massenspektrum von **3b** gibt Aufschluß über die Zusammensetzung dieser Verbindung. Die ^{11}B - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren von **3a** und **3b** sowie **5a** und **5b** zeigen die für solche Alkylbordiähalogenide erwarteten Signale. Die Atomanordnung für **3a** und **3b** ergibt sich aus den 1H -NMR-Spektren, die ein Singulett, verursacht durch die Seitenkettenprotonen, und ein AA'BB'-Multiplet mit den für Dreiringprotonen typischen Kopplungskonstanten aufweisen. Alle 1H -Signale von **5a** und **5b** besitzen kleine δ -Werte, wie es für H-Atome am Cyclopropanring und für die durch die Borylgruppen hochfeldverschobenen Wasserstoffatome der Ethylreste erwartet

wird. Olefinische Protonen liegen nicht vor. Eine Berechnung der ^1H -Spektren bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Heterokerne ^{10}B , ^{11}B und ^{19}F wurde in diesen Fällen nicht versucht. Die Schwingungsspektren der vier Moleküle zeigen keine Absorptionen im $\nu\text{C}=\text{C}$ -Bereich, jedoch weisen alle Spektren CH -Valenzschwingungen zwischen 3088 und 3013 cm^{-1} auf, die den am Dreiring gebundenen H-Atomen zugeordnet werden. **5a** und **5b** zersetzten sich bei der Aufnahme von Ramanspektren, deshalb wurden nur für die Moleküle **3a** und **3b** die wichtigsten Schwingungen zugeordnet.

Die unterschiedliche Reaktivität des Cyclopropanrings und der Kohlenstoffdoppelbindung gegenüber Dibortetrahalogeniden reiht sich problemlos in die bekannten Reaktionen dieser Kohlenwasserstoffe ein. Von der erwarteten stufenweisen Borylierung wird aber nur noch die Anlagerung an die Doppelbindung erreicht. Ein elektrophiler Angriff an den Dreiringen in **3a** und **5a** wird durch die BCl_2 -Liganden so sehr erschwert, daß die beim Cyclopropan gefundene Ringöffnung mit B_2Cl_4 hier nicht mehr möglich ist. Isomerisierungen des Alkylrestes in den Molekülen **3** bzw. **5** werden dagegen durch die in der Seitenkette gebundenen Dihalogenborylgruppen erleichtert und erklären die Instabilität der Verbindungen. Das Hydroborierungsprodukt von **1** mit Tetraethylboran, das Molekül $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$, lagert sich z. B. bereits bei 0°C in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ um⁸⁾.

Wir danken den *Direktoren des Instituts für Anorganische Chemie* für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Gerät der Fa. Varian CH 7 bzw. Massenspektrometer 111 der Fa. Varian MAT. Die Geräte waren mit einer Gaseinlaßvorrichtung versehen, die Registrierung erfolgte mit einem Lichtpunktschreiber bzw. im ersten Fall zusätzlich durch Computerspeicherung. Anregungsenergie 80 eV .

Zur Messung der Schwingungsspektren – zwischen CsI -Scheiben, Meßbereich 4000 bis 250 cm^{-1} – stand ein Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Modell 457 und für Ramanaufnahmen – von 4000 bis 50 cm^{-1} – ein Coderg Spektrophotometer PH 0 zur Verfügung; Anregung mit der blaugrünen (4880 \AA) oder gelbgrünen (5145 \AA) Linie eines Argonlasers.

NMR-Spektren: HFX-90 Spektrometer der Fa. Bruker (^1H , ^{19}F) bzw. JNM-C-60 HL Gerät der Fa. Jeol (^{11}B).

Alle Versuche wurden in einer Standard-Hochvakuumapparatur⁹⁾ ausgeführt, bei der die Quecksilberventile durch Teflonhähne ersetzt waren. Weitere Angaben zur Arbeitstechnik siehe Lit.¹⁰⁾.

B_2Cl_4 (**2a**) wurde im wesentlichen nach den Angaben von *Massay, Urch* und *Holliday*¹¹⁾ hergestellt, das Fluorid **2b** aus dem Chlorid und Antimontrifluorid erhalten¹²⁾. Methylencyclopropan (**1**)¹³⁾ wurde freundlicherweise von *R. Köster*^{*}) zur Verfügung gestellt. Der Dampfdruck von **1** läßt sich durch die Gleichung $\lg p(\text{Torr}) = -1332/T(\text{K}) + 7.56$ beschreiben. Die Ver-

^{*}) Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-433 Mülheim.

⁸⁾ *R. Köster, S. Arora* und *P. Binger*, *Angew. Chem.* **81**, 186 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 205 (1969).

⁹⁾ *D. F. Shriver*, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York 1969.

¹⁰⁾ *W. Haubold*, *Chem. Exp. Didakt.* **2**, 325 (1976).

¹¹⁾ *A. G. Massay, D. S. Urch* und *A. K. Holliday*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 365 (1966).

¹²⁾ *A. Finch* und *H. I. Schlesinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3573 (1958).

¹³⁾ *R. Köster, S. Arora* und *P. Binger*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219.

dampfungswärme von **1** beträgt $\Delta H_{\text{vap}} = -6090$ [cal/mol], die Trouton-Konstante $t = 21.4$ [cal · mol⁻¹ · K⁻¹]. Vinylcyclopropan wurde nach Literaturangaben¹⁴⁾ synthetisiert.

Die $\delta(^1\text{H})$ -, (¹¹B)- und (¹⁹F)-NMR-Werte sind auf Tetramethylsilan, Bortrifluorid-etherat bzw. Trifluoressigsäure als externe Standards bezogen. Positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Als Lösungsmittel diente bei ¹H-NMR-Messungen CDCl_3 .

1-Dichlorboryl-1-(dichlorborylmethyl)cyclopropan (3a): 6.3 mmol (1.0 g) B_2Cl_4 (**2a**) und 13.3 mmol (0.72 g) Methylencyclopropan (**1**) werden bei -196°C in ein Reaktionsgefäß kondensiert und darin eingeschmolzen. Langsames Erwärmen führt zum Schmelzen und anschließender exothermer Reaktion, die bis -78°C im wesentlichen abgelaufen ist. Nach einstündigem Stehenlassen bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Bestandteile in die Vakuumapparatur gepumpt. Im Reaktionskolben bleibt ein farbloser Film zurück. Die fraktionierende Kondensation bei Fallentemperaturen von -196 , -78 , -23 und $+23^\circ\text{C}$ ergibt 5.3 mmol Methylencyclopropan als flüchtigste Fraktion, 1100 mg **3a** in der Falle bei -78°C und ein farbloses Öl bei -23°C . **3a** darf nicht durch Erwärmen mit dem Föhn in der Vakuumapparatur transportiert werden. Ausb. 80%. Schmp. $> -75^\circ\text{C}$, Dampfdruck bei 23°C 3 ± 0.5 Torr.

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 59.5$, $\delta(^1\text{H})$ CH_2 -Seitenkette 1.78, Zentrum des AA'BB'-Multipletts der Ringprotonen 1.27. Ein mit den Werten $\delta_{\text{A}} = 92.5$ Hz, $\delta_{\text{B}} = 60.4$ Hz, $J_{\text{gem.}} = -4.0$ Hz, $J_{\text{cis}} = 9.0$ Hz und $J_{\text{trans}} = 6.5$ Hz berechnetes AA'BB'-Spektrum zeigt genaue Übereinstimmung mit dem gemessenen Multiplett¹⁵⁾.

IR: ν_{CH} (Ring bzw. Seitenkette) 3087, 3013 bzw. 2920, 2860; ν_{BC} und δ_{Ring} 1065, 1055, 1040; $\nu_{\text{as}} \text{BCl}_2$ 985, 970, 965; $\nu_{\text{s}} \text{BCl}_2$ 398, 390 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_2\text{Cl}_4$ (217.6) Ber. Cl 65.21 B 9.93

Gef. Cl 64.0 B 9.85 Molmasse 203 (kryoskop. in Benzol)

Reaktion von 2a und 1 im Molverhältnis 2:1: Setzt man 1.38 mmol (0.075 g) Methylencyclopropan (**1**) mit 2.76 mmol (0.45 g) B_2Cl_4 (**2a**) in *n*-Pentan um, so zeigt sich beim Auftauen von -196°C keine heftige Reaktion mehr. Die Mischung wird 16 h bei 0°C und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Danach beobachtet man eine schwache Gelbfärbung, die den Zerfall von B_2Cl_4 anzeigt. Bei -78°C wird *n*-Pentan abgezogen und der Rückstand bei Badtemperaturen von -30 , -45 und -63°C in zwei Fraktionen getrennt, die sich nach Dampfdruck, IR-, ¹¹B- und ¹H-NMR-Spektrum als B_2Cl_4 (0.88 mmol) und **3a** erwiesen. Die *n*-Pentanfraktion enthält kein BCl_3 .

1-Difluorboryl-1-(difluorborylmethyl)cyclopropan (3b): 5.5 mmol (0.54 g) B_2F_4 (**2b**) und 15.3 mmol (0.83 g) Methylencyclopropan (**1**) werden in ein Reaktionsgefäß kondensiert und eingeschmolzen. Beim Erwärmen auf -78°C verfärbt sich die Mischung gelblich. Wird nach 3 h eine Fraktionierung vorgenommen, findet man IR-spektroskopisch B_2F_4 und **1** neben einer geringen Menge eines schwerflüchtigen Bestandteils. Man läßt die Reaktionspartner weitere 3 Tage bei Raumtemp. stehen. In dieser Zeit entsteht ein farbiger Festkörper und eine fast farblose Flüssigkeit. Die fraktionierende Kondensation ergibt 3.8 mmol (0.58 g) **3b** (69%). Der Dampfdruck beträgt bei 0°C 34 Torr.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_2\text{F}_4$ (151.6) Molmasse 150 (gasvolumetrisch)

Im Massenspektrum tritt die Molekülpeakserie bei *m/e*-Werten von 150 bis 153 mit den für die Isotopenkombinationen ¹²C/¹³C und ¹⁰B/¹¹B erwarteten Intensitäten auf. Außerdem werden folgende Fragmente registriert. (Es sind, falls eine Zuordnung möglich war, nur die ¹¹B-Isotope enthaltenden Bruchstücke angeführt und nur solche mit mindestens 5% rel. Intensität aufgenommen. *m/e*-Wert/rel. Int./Zuordnung): 152/13.7/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_2\text{F}_4^+$; 103/7.5/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{BF}_2^+$; 89/19.0/ $\text{C}_3\text{H}_4\text{BF}_2^+$;

¹⁴⁾ R. J. Crawford und D. M. Cameron, Can. J. Chem. **45**, 691 (1967).

¹⁵⁾ Herrn Dr. G. Heckmann danken wir für die Berechnung des Spektrums.

84/100/C₄H₆BF⁺; 76/8.5; 75/6.7; 69/29/C₃H₃BF⁺; 65/7.5/C₄H₆B⁺; 57/23.5; 56/13.5; 55/15.3; 49/14.2/BF₂⁺; 45/17.8; 44/6.8; 41/10.8; 39/11.2; 29/12.7; 28/12.3; 27/10. –

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 27.3$, 1:2:1-Triplett mit $J(\text{BF}) = 68$ Hz; $\delta(^1\text{H})$ CH₂-Seitenkette 0.86, Zentrum des AA'BB'-Multipletts der Ringprotonen 0.64; $\delta(^{19}\text{F}) = -12$ und $+2.7$, jeweils mit Pseudodoublettcharakter. – IR: ν_{CH} 3088, 3018, 2920 und 2895; ν_{as} BF₂ 1415 bis 1305; ν_{s} BF₂ und δCH 1260, 1208, 1178; δ Ring 1032; ν_{BC} 692, 675 cm⁻¹.

[1,2-Bis(dichlorboryl)ethyl]cyclopropan (**5a**): 1.0 mmol (0.16 g) **2a** und 1.0 mmol (0.07 g) **4** werden mit 3.0 mmol Isopentan bei -196°C zusammenkondensiert. Die Mischung wird zunächst auf -78°C und danach im Verlaufe von 9 h auf -10°C erwärmt. Die fraktionierende Kondensation bei -196 und -78°C ergab 3.0 mmol IR-spektroskopisch reines Isopentan und **5a**, von dem keine Analyse angefertigt wurde, da man bei vollständiger Bilanz der Reaktionspartner nur die Summe der Ausgangsverbindungen erhält.

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 58.5$ (breit); $\delta(^1\text{H})$ breite Banden bei 1.90, 0.82, 0.45 und 0.1. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. tritt ein weiteres ¹¹B-Signal bei 75 ppm auf, das ¹H-Spektrum verändert sich. – IR: ν_{CH} 3040, 2942, 2860 cm⁻¹.

Bei einem gleichen Ansatz wurde das Endprodukt mit einem Überschuß Propionsäure im abgeschlossenen Kolben 70 h auf 100 bis 125°C erhitzt. Die fraktionierende Kondensation ergab die erwartete Menge HCl sowie einen massenspektrometrisch nachgewiesenen Kohlenwasserstoff C₅H₁₀.

Reaktion von **2a** und **4** im Molverhältnis 2:1: 2.0 mmol (0.33 g) B₂Cl₄ (**2a**) und 1.0 mmol (0.07 g) Vinylcyclopropan (**4**) werden in 4.6 mmol Isopentan zur Reaktion gebracht. Im Verlaufe von 4 h wird dabei von -78 auf -23°C erwärmt und danach 12 h bei 0°C gerührt. Die Trennung bei -196 , -78 und 0°C ergibt 4.6 mmol Isopentan, 0.9 mmol B₂Cl₄ und in der 0°C -Kühlfalle **5a**, das spektroskopisch identifiziert wurde.

[1,2-Bis(difluorboryl)ethyl]cyclopropan (**5b**): Je 1.5 mmol (0.15 g) **2b** und (0.105 g) **4** in 10 mmol Isopentan werden in einem Zeitraum von 24 h von -196 auf -20 bis 0°C erwärmt und $\frac{1}{2}$ h bei Raumtemp. gerührt. Bei der ersten Gelbfärbung wird die Reaktion abgebrochen und der bei -78°C flüchtige Anteil (10 mmol Isopentan mit Spuren BF₃) abgepumpt. **5b** bleibt als farblose Flüssigkeit zurück.

NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ 27.1 und 30.5, breite Banden, rel. Int. 1:1; $\delta(^1\text{H})$ breite Banden bei 1.3, 0.87, 0.4 und 0.1, gealterte Proben zeigen zusätzliche Signale im Bereich von 2.5; $\delta(^{19}\text{F})$ 9.6 und -0.5 Peaks gleicher Intensität. – IR: ν_{CH} 3065, 2980, 2910, 2860 cm⁻¹.

[223/77]