

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 4

S. 1083–1498

Darstellung und Eigenschaften von Diborolanen

Wolfgang Haubold* und Ullrich Kraatz

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

Eingegangen am 8. Juni 1978

Die Fünfringmoleküle $\text{ClB}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BCl}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}$: **3a** und $\text{X} = \text{NMe}$: **3b**) entstehen in guten Ausbeuten aus $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BCl}_2$ und den Silylverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{X}$. Substitutionsreaktionen an **3a** und **3b** z. B. mit SbF_3 oder Me_4Sn führen gleichzeitig zu Ringspaltungen. Derivate der Heterocyclen, wie die Methylverbindungen **4a** und **4b**, lassen sich jedoch durch Umsetzung der partiell methylierten Verbindung $\text{MeClB}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BMeCl}$ (**5**) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{X}$ darstellen.

Preparation and Properties of Diborolanes

The five-membered ring molecules $\text{ClB}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BCl}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}$: **3a** and $\text{X} = \text{NMe}$: **3b**) are formed in good yields by the interaction of $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BCl}_2$ with the silyl compounds $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{X}$. Substitution reactions in **3a** and **3b** for example with SbF_3 or Me_4Sn are accompanied by a ring cleavage. However, derivatives of the heterocycles, as the methyl compounds **4a** and **4b**, can be prepared from the partially methylated compound $\text{MeClB}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BMeCl}$ (**5**) and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{X}$.

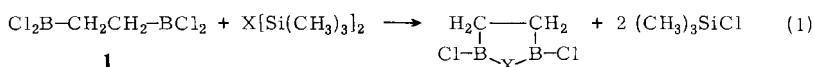
Fünfringheterocyclen mit Boratomen als Ringgliedern sind in großer Zahl beschrieben worden¹⁾. Unter ihnen findet man allerdings nur wenige oder keine Vertreter von Diborolanen, d. h. Fünfringen, die neben zwei C- und zwei B-Atomen noch ein Schwefel-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten. Als Syntheseweg für solche Moleküle bietet sich unter anderen eine von diborylierten Ethanen^{2, 3)} ausgehende Cyclisierung mit 1,1-bifunktionellen Molekülen an [Gl. (1)]. Durch geeignete Wahl der Ausgangssubstanzen und Reaktionsbedingungen konnten wir auf diesem Wege die Thiadiborolane **3a** und **4a** sowie die Azaverbindungen **3b** und **4b** herstellen.

Chem. Ber. **112**, 1083–1087 (1979)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

0009–2940/79/0404–1083 \$ 02.50/0

Die Umsetzung äquimolarer Mengen 1,2-Bis(dichlorboryl)ethan (**1**) und Hexamethyldisilathian (**2a**) ergibt in fast quantitativer Ausbeute 2,5-Dichlor-1,2,5-thiadiborolan (**3a**) [Gl. (1)]. In erster Stufe bildet sich bei tiefen Temperaturen ein farbloser Feststoff – ein Addukt der Ausgangsstoffe –, der bei -50°C unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abgabe zerfällt. Die hohen Ausbeuten lassen sich mit und ohne Lösungsmittel erzielen, was die bevorzugte Ringbildung verdeutlicht. Das Thiadiborolan ist eine farblose, auch beim Erwärmen im abgeschlossenen Rohr beständige Flüssigkeit.

**1**

	X	
2a	S	3a
2b	N-CH ₃	3b

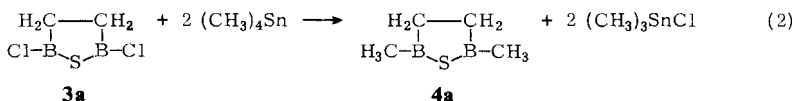
2,5-Dichlor-1-methyl-1,2,5-azadiborolan (**3b**) erhält man aus **1** und Heptamethyldisilazan (**2b**) bei Verwendung von Isopentan als Lösungsmittel und Erwärmen auf 25°C . Die in über 90proz. Ausbeute als farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit anfallende Verbindung zersetzt sich langsam beim Stehenlassen bei Raumtemperatur.

Mit Hexamethyldisiloxan, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$, reagiert **1** unterhalb -10°C zu einem farblosen Addukt, das erst bei 25°C langsam $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ abspaltet. Dabei entstehen aber keine flüchtigen Borverbindungen sondern ein glasiger oder zäher Feststoff.

Versuche mit silylierten Aminoboranen wie $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ und **1** zeigen, daß in diesem Fall $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und auch $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ als Abgangsgruppe auftreten kann⁴. Die dabei nebeneinander anfallenden Azadiborolane mit am Stickstoffatom exocyclisch gebundener Trimethylsilyl- bzw. Dimethylboryl-Gruppe wurden nicht isoliert.

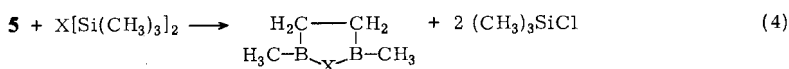
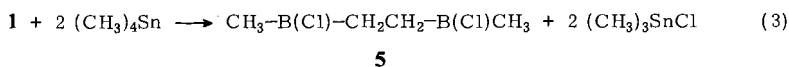
Die Fluorierung von **3a** mit SbF_3 führt bereits bei tiefen Temperaturen zu einer Ringspaltung. Dabei lassen sich NMR-spektroskopisch die Spaltprodukte $\text{F}_{2-n}\text{Cl}_n\text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BF}_{2-m}\text{Cl}_m$ ($n, m = 0, 1, 2$) intermediär nachweisen. Andere Versuche zur Darstellung von 2,5-Difluor-1,2,5-thiadiborolan führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Eine Mischung von $\text{F}_2\text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BF}_2$ und **1** ergibt mit **2a** die cyclische Chlorverbindung **3a** neben unumgesetztem 1,2-Bis(difluorboryl)ethan, während reines $\text{F}_2\text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BF}_2$ mit **2a** nur sehr langsam reagiert. Neben $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beobachtet man NMR-spektroskopisch ein Signal ($\delta^{11}\text{B} = 74$), das der erwarteten Ringverbindung zugeordnet werden kann. Es ließen sich weder die das NMR-Signal verursachende Verbindung noch andere flüchtige Borkomponenten isolieren. Bei den anfallenden Feststoffen handelt es sich um Koordinationspolymere⁵.

Die Methylierung der Boratome in **3a** gelingt mit Tetramethylzinn [Gl. (2)]. Gleichzeitig wird jedoch in erheblichem Umfang der Fünfring gespalten. Aus der vorliegenden Mischung von **4a**, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und Ringspaltprodukten konnte 2,5-Dimethyl-1,2,5-thiadiborolan nur in schlechter Ausbeute und unbefriedigender Reinheit erhalten werden.

**3a****4a**

Im Azadiborolan **3b** ist die Reaktivität der Boratome durch die benachbarte Amino-Gruppe so stark herabgesetzt, daß sich bei Raumtemperatur weder eine Fluorierung mit SbF_3 noch eine Methylierung mit $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ erreichen läßt.

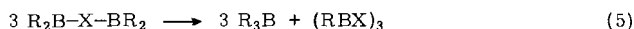
In reiner Form und guten Ausbeuten können die methylierten Verbindungen **4a** und **4b** jedoch erhalten werden, wenn man **1** in die partiell methylierte Verbindung 1,2-Bis(chlormethylboryl)ethan (**5**) überführt [(Gl. (3))] und anschließend mit den Silylverbindungen **2a** und **2b** eine Ringschlußreaktion durchführt [Gl. (4)].



	X	
2a	S	4a
2b	N-CH ₃	4b

Die hohe Bildungstendenz bei den hier beschriebenen Diborolanen wird auch bei anderen Fünfringsynthesen beobachtet; z. B. ergeben CH_3BBr_2 und H_2S_2 nicht den erwarteten Sechsring, sondern $\text{S-S-B}(\text{CH}_3)\text{-S-B-CH}_3$ neben HBr und Schwefel⁶⁾, aus $\text{I}_2\text{B-C}(\text{C}_2\text{H}_5) = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-I}$ und $(\text{IBS})_3$ entsteht neben Iod das Thiadiborolan $\text{IB-C}(\text{C}_2\text{H}_5) = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-BI-S}^7)$, und bei dem Versuch, aus Tetraethyldiboran und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ein Diborylamin zu synthetisieren, bildet sich das Diborolan $\text{C}_2\text{H}_5\text{-B-CH}_2\text{CH}_2\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-N-C}_6\text{H}_5$ ⁸⁾.

Bei Substitutionsreaktionen wird in den gesättigten Molekülen **3** der Ring leichter gespalten als in dem oben erwähnten ungesättigten Thiadiborolan⁷⁾. Dagegen übertrifft ihre thermische Stabilität die der offenkettigen Diborylsulfane^{5,9)} und Diborylamine¹⁰⁾. Der schnelle Zerfall der B-X-B -Einheit gemäß Gl. (5) wird durch Einbindung der Boratome und des S- bzw. N-Atoms in den Fünfring unterbunden¹¹⁾.



Die größere Beständigkeit von **4b** im Vergleich zu **3b** steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß Diborylamine mit Cl-Liganden am Boratom sich schneller umlagern als die alkylierten Derivate.

Wir sind der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Arbeit durch Personal- und Sachmittel zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in einer Standardhochvakuumapparatur durchgeführt, die Ausgangssubstanzen B_2Cl_4 ¹²⁾, $\text{Cl}_2\text{B-CH}_2\text{CH}_2\text{-BCl}_2$ ²⁾, $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ¹³⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ ¹⁴⁾ wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt, andere waren handelsübliche Chemikalien.

Massenspektren: Massenspektrometer 111 (teilweise auch das Modell 711) der Firma Varian MAT mit einer Gaseinlaßvorrichtung und Lichtpunktschreiber. — Schwingungsspektren: Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Modell 457, Coderg Raman-Spektrophotometer PH O, Anregung durch die blaugrüne (4880 Å) Linie eines Argonlasers. — Kernresonanzspektren: ^1H -NMR-Spektren: WP 60 Spektrometer der Firma Bruker, ^{11}B -NMR-Spektren: JNM-C-60 HL Gerät der Firma Jeol. Die $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte sind auf Tetramethylsilan bzw. Bortrifluorid-etherat als externe Standards bezogen. Positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard.

1,2-Bis(chlormethylboryl)ethan (**5**): 1.24 g (8.23 mmol) **1** und 2.95 g (16.5 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ in 50 ml n-Pentan werden bei -78°C so lange gerührt, bis sich der zunächst entstehende Brei verflüssigt hat. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. wird noch einmal kurz auf -78°C abgekühlt; dabei fällt $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ kristallin an. Das Gemisch wird durch mehrmalige fraktionierende Kondensation bei Kühlfalltemperaturen von -30°C (Ausfrieren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$), -78°C (für **5**) und -196°C (für das Lösungsmittel) aufgetrennt. Die Reinheit des Endprodukts, vor allem die vollständige Abtrennung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, muß durch Messung des ^1H -NMR- oder Raman-Spektrums sichergestellt sein. Ausb. 1.02 g (82%).

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 75$; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 0.98 (CH_3B , Int. 3), 1.58 (CH_2B , Int. 2). — IR (flüss.): 618 w, 802 w, 860 w, 910 w, 1020 m, 1087 m, 1220 s, 1260 m, 1325 s, 1455 m, 2880 s, 2950 cm^{-1} s. — Raman (flüss.): 140 m, 180 m – w, 330 m, 404 w, 465 w, 520 w, 548 vs, 585 m, 840 w, 865 w, 995 w, 1215 w, 1300 w, 1390 m – w, 2870 s, 2895 vs, 2950 cm^{-1} sh.

2,5-Dichlor-1,2,5-thiadiborolan (**3a**): 4.95 g (25.7 mmol) **1** und 4.58 g (25.7 mmol) **2a** werden ohne Lösungsmittel zusammenkondensiert und unter heftigem Schütteln von -78°C soweit aufgewärmt, bis sich der ursprüngliche Brei vollkommen verflüssigt hat. Man wiederholt diese Operation der Abkühlung und des Auftauens, bis bei tiefer Temperatur keine Ausfällung mehr auftritt. Es wird kurz bei Raumtemp. nachgerührt. 45 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden bei -30°C i. Vak. abgezogen. **3a** ist der bei 20°C flüchtige, in einer -30°C -Kühlfalle kondensierte Anteil. Ausb. 3.42 g (87%). Dampfdruck bei 20°C : 7 Torr. Schmp. -60°C . NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 72.5$; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 1.8. — IR (flüss.): 585 w, 938 s, 998 m, 1092 m, 1210 m – w, 1283 m, 1400 cm^{-1} w (Meßbereich 1800 bis 400 cm^{-1}). — Raman (flüss.): 190 w, 277 w, 298 s, 473 m – w, 533 w, 558 vs, 633 w, 960 w, 1200 vw, 1395 cm^{-1} w (Meßbereich 1800 bis 100 cm^{-1}). — MS (80 eV): $m/e = 152$ (100%, $^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2^{32}\text{SC}_2\text{H}_4 = \text{M}^+$), 124 (56%, $^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2^{32}\text{S}$), 81 (26%, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2$), 46 (22%, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$). Die Signale der anderen Isotopenkombinationen (mit ^{10}B , ^{37}Cl) treten mit der errechneten Intensität auf.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (152.6) Ber. B 14.17 Cl 46.47 S 21.01 Gef. B 13.7 Cl 45.3 S 22.4

2,5-Dichlor-1-methyl-1,2,5-azadiborolan (**3b**): 1.32 g (7.0 mmol) **1** und 1.22 g (7.0 mmol) **2b** bilden in Isopentan bei -78°C einen dicken, weißen Brei. Dieser verflüssigt sich beim vorsichtigen Auftauen auf Raumtemp. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung mit wenig Feststoff an der Gefäßwand. Die Auftrennung durch fraktionierende Kondensation ergibt wenige mg eines zähen Films als Rückstand, das reine Produkt und 97% der erwarteten Menge an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Ausb. 1.07 g (95%) **3b**. Dampfdruck bei 20°C : ca. 0.5 Torr.

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 54$; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 2.93 ($\text{CH}_3\text{-N}$), 1.27 ($\text{CH}_2\text{-B}$). — MS (25 eV): $m/e = 149$ (100%, $^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} = \text{M}^+$), 148 (40%, M-H), 121 (12%, $^{11}\text{B}_2^{35}\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{N}$), 113 (22%, M-HCl), 36 (30%, HCl) mit den jeweiligen Anteilen der anderen (^{10}B / ^{37}Cl) Isotopenkombinationen. Bei 80 eV tritt der Molekülpeak nur mit 7% rel. Int. auf.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}$ (149.6) Ber. B 14.50 Cl 47.39 N 9.36 Gef. B 14.2 Cl 45.5 N 8.93

2,5-Dimethyl-1,2,5-thiadiborolan (**4a**): 0.76 g (5.0 mmol) **5** und 0.89 g (4.97 mmol) **2a** werden ohne Lösungsmittel zusammenkondensiert und unter Schütteln in wenigen min auf Raumtemp. ge-

bracht. Man erwärmt im Wasserbad auf 55°C und trennt von Zeit zu Zeit das entstandene $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ab, bis die erwartete Menge Chlortrimethylsilan vorliegt (z. B. 9.7 mmol, nach 5stdg. Reaktion). Bei der Fraktionierung kondensieren in der -45°C -Kühlfalle 0.55 g (96%) des Endprodukts. Dampfdruck bei 20°C: 18 Torr.

NMR: $\delta(^{11}\text{B}) = 86$; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 1.08 (CH_3-B), 1.58 (CH_2-B). – IR (gasf.): 480 w, 585 m, 630 w, 710 w, 800 sh, 850 s, 970 m – w, 1020 vs, 1065 vs, 1125 s, 1220 m, 1262 m, 1310 s, 1400 m, 2890 m, 2980 cm^{-1} m. – Raman (flüss.): 185 m, 223 w, 292 m, 395 s, 440 m, 472 w, 575 vs, 637 m, 662 w, 794 w, 878 m, 975 w, 1045 m, 1124 m, 1308 m, 1385 sh, 1397 s – m, 2892 cm^{-1} s. – MS (25 eV): $m/e = 112$ (100%, $^{11}\text{B}_2^{32}\text{SC}_4\text{H}_{10} = \text{M}^+$), 84 (85%, $^{11}\text{B}_2^{32}\text{SC}_2\text{H}_6$), 34 (44%, H_2S); m/e -Werte bei 93/95 gehören zu einer Verunreinigung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{B}_2\text{S}$ (111.8) Ber. B 19.33 S 28.68 Gef. B 18.0 S 30.0
Molmasse 119 (Dampfdichtebestimmung)

1,2,5-Trimethyl-1,2,5-azadiborolan (**4b**): 0.44 g (2.94 mmol) **5** und 0.52 g (2.9 mmol) **2b** werden ohne Lösungsmittel langsam auf Raumtemp. aufgewärmt und gerührt. Man trennt $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, wie bei **4a** beschrieben, ab. Die verbleibende klare Flüssigkeit wird in einer Tieftemperaturkolonne¹⁵⁾ aufgetrennt. **4b** geht bei einer Kolonnenkopftemperatur von -44 bis -41°C über. Ausb. 0.23 g (70%). Dampfdruck bei 20°C: 22 Torr.

NMR: $\delta(^{11}\text{B})$ (in CDCl_3) = 62; $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 0.53 (CH_3-B), 0.91 (CH_2-B), 2.86 (CH_3-N). – MS (80 eV): $m/e = 109$ (55%, $^{11}\text{B}_2\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N} = \text{M}^+$), 94 (100%, $\text{M}-\text{CH}_3$), 81 (12%), 80 (9%), 66 (58%), 65 (29%), 53 (35%), 52 (35%), 51 (36%).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{B}_2\text{N}$ (108.8) Ber. B 19.87 N 12.87 Gef. B 19.9 N 12.45

Die vorsichtige Umsetzung zwischen 0.38 g (2 mmol) **1** und 0.40 g (2 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ führte zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich noch umkondensieren ließ, und zu 2.3 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ sowie 1.6 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$. Die Hauptsignale der NMR-Spektren des schwerer flüchtigen Anteils liegen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 53$, $\delta(^1\text{H})$ (in CDCl_3) = 0.39 (Int. 2), 1.29 (Int. 1) und können einem $\text{ClB}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BCl}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zugeordnet werden.

Literatur

- 1) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 19 und 22, Borverbindungen Teil 3 und 4, Springer Verlag, Heidelberg 1975.
- 2) P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6368 (1959).
- 3) W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 171 (1974).
- 4) Sehr verschiedene Einflüsse lenken den Ablauf solcher Spaltungsreaktionen, dabei kann die bevorzugte Si-N-Spaltung unterdrückt werden wie dies z. B. für $\text{Me}_2\text{B}-\text{NMe}-\text{SiMe}_3$ vor kurzem gezeigt wurde: K. Barlos und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 2790 (1977).
- 5) H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **28**, 167 (1971).
- 6) M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 2752 (1969).
- 7) W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, Chem. Ber. **111**, 823 (1978).
- 8) R. Köster und K. Iwasaki, Adv. Chem., Ser. **42**, 148 (1964).
- 9) W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **23**, 329 (1970).
- 10) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).
- 11) H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **109**, 884 (1976).
- 12) A. G. Massay, D. S. Urch und A. K. Holliday, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 365 (1966).
- 13) R. Osthoff und S. Kantor, Inorg. Synth. **5**, 58 (1957).
- 14) G. Urry und E. L. Louis, Inorg. Chem. **7**, 1253 (1968).
- 15) J. Dobson, Ph. D. thesis, Indiana Univ. 1967, zit. in: D. F. Shriver, The Manipulation of Air-sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York 1967.