

Oxo(tri-*tert*-butylphenyl)boran $\text{ArB}\equiv\text{O}$ als Zwischenstufe

Michael Groteklaes und Peter Paetzold*

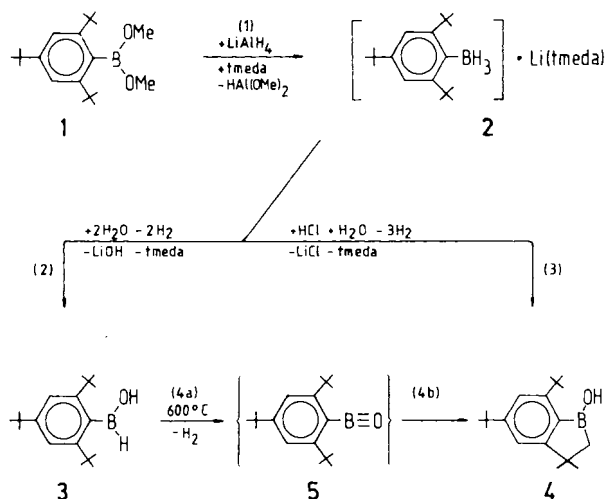
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 19. November 1987

Oxo(tri-*tert*-butylphenyl)borane $\text{ArB}\equiv\text{O}$ as an Intermediate

The borane $\text{ArB}(\text{OMe})_2$ (1) ($\text{Ar} = 2,4,6$ -tri-*tert*-butylphenyl) was transformed into $\text{ArBH}_3 \cdot \text{Li}(\text{tmeda})$ (2) by the action of LiAlH_4 in Et_2O . The product 2 can be hydrolysed to $\text{ArB}(\text{OH})\text{H}$ (3), but in strongly acidic media the hydrolysis involves the attack of a neighbouring methyl group to give the 1-hydroxy-1-boraindane derivative 4. Borane 3 can be dehydrogenated to 4 in the gas-phase at 600°C . The formation of $\text{ArB}\equiv\text{O}$ (5) as an intermediate in this dehydrogenation has been proved by starting from $\text{ArB}(\text{OD})\text{H}$ (3') which gives the product 4 with an OH-group in the 1-position.

temperatur ebensowenig mit 2 wie $t\text{BuOH}$ und $t\text{BuNH}_2$, wohl aber beim Erhitzen unter Rückfluß; wir erhielten ein Gemisch von $\text{ArB}(\text{O}i\text{Pr})\text{H}$ und der zu 4 homologen 1-Isopropoxy-Verbindung. Die Ergebnisse zeigen, daß die Protolyse von 2 gemäß Gl. (3) verläuft, wenn das Protolysemittel so sauer ist wie HCl oder wenn es im Falle schwacher Säuren wie ROH in der Hitze einwirkt. Extrem schwach saure Protolysemittel wie $t\text{BuNH}_2$ oder schwache wie ROH bei Raumtemperatur ermöglichen die Protolyse gemäß Gl. (2)³⁾.



Die bekannte Hydrolyse und nachfolgende Dehydratisierung von Dimethoxy(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)boran, $\text{ArB}(\text{OMe})_2$ (1), zu 1,3,2,4-Dioxadiboretan (ArBO)₂ eröffnete die Möglichkeit, diesen BOBO-Vierring photolytisch in zwei Oxoboran-Fragmente ArBO zu zerlegen und diese abzufangen¹⁾. Da wir die Überführung von 1 in (ArBO)₂ nicht nachvollziehen konnten, haben wir nach einem anderen Zugang zu ArBO Ausschau gehalten und zunächst gefunden, daß man 1 in Diethylether mit LiAlH_4 in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (tmeda) in den farblosen Feststoff $\text{ArBH}_3 \cdot \text{Li}(\text{tmeda})$ (2) überführen kann [Gl. (1)]. Das etherlösliche Produkt 2 läßt sich mit einer Mischung aus Wasser und *tert*-Butylalkohol bei 0°C unter Entwicklung von H_2 zum Arylhydroxyboran $\text{ArB}(\text{OH})\text{H}$ (3) protolysieren [Gl. (2)]. Während die Hydrolyse von 1 den erwähnten Literaturangaben zufolge wohl zu einem isolierten Dihydroxyboran $\text{ArB}(\text{OH})_2$ führt, das man bei $65^\circ\text{C}/0.05$ Torr zum Vierring (ArBO)₂ dehydratisieren kann¹⁾, können wir unser Hydroxyboran 3 bei $90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimieren, ohne daß sich unter Abspaltung von H_2 das Dioxadiboretan (ArBO)₂ oder unter Abspaltung von H_2O das Diboryloxid $\text{ArBH}-\text{O}-\text{BAr}$ bilden würde. Protolysiert man eine etherische Lösung von 2 bei 0°C mit verdünnter Salzsäure, dann werden nicht nur – wie bei Gl. (2) – zwei, sondern alle drei in 2 enthaltenen hydridischen H-Atome abgespalten, und eine der benachbarten Methylgruppen alkyliert das B-Atom zum 1-Hydroxy-1-boraindan-Derivat 4 [Gl. (3)]. Derartige Reaktionen der Tri-*tert*-butylphenyl-Gruppe mit dem benachbarten Heteroatom sind bekannt, ganz besonders mit Phosphor als Heteroatom²⁾.

Das Boran 3 geht beim Erhitzen auf $600^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr in der Gasphase unter Abspaltung von H_2 in 4 über. Wir vermuten, daß sich im Teilschritt (4a) das Oxoboran ArBO (5) bildet, das dann im Teilschritt (4b) eine intramolekulare CH-Addition an die BO-Bindung erfährt. Um diese Vermutung zu stützen, haben wir eine Lösung von 3 in Hexan in Gegenwart von D_2O unter Rückfluß erhitzt und dabei das Produkt $\text{ArB}(\text{OD})\text{H}$ (3') erhalten. Die Gasphasen-thermolyse von 3' liefert die 1-Hydroxyverbindung 4 und nicht die entsprechende 1-Deuteriooxy-Verbindung. Dies bedeutet, daß das Proton der OH-Gruppe von 4 von der den Ringschluß verursachenden Methylgruppe stammt. Eine plausible Erklärung hierfür ist das Auftreten von 5 als Zwischenstufe bei der thermischen Überführung von 3 in 4.

Reaktionen vom Typ (3) beobachteten wir auch, als wir eine etherische Lösung von 2 mit wasserfreiem *tert*-Butylalkohol zum Sieden erhitzten oder mit $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ unter Freisetzung von LiBH_4 , H_2 und Me_2S reagieren ließen, wobei im ersten Falle ein zu 4 homologes 1-*tert*-Butoxy-, im zweiten Falle ein 1-Hydro-1-boraindan-Derivat entstanden. Dagegen blieb der Tri-*tert*-butylphenyl-Rest intakt, wenn 2 mit Methanol oder Ethanol bei Raumtemperatur oder mit *tert*-Butylamin beim Erhitzen unter Rückfluß protolysiert wurde; als Produkte isolierten wir $\text{ArB}(\text{OMe})\text{H}$, $\text{ArB}(\text{OEt})\text{H}$ bzw. $\text{ArB}(\text{NH}t\text{Bu})\text{H}$. $\text{ArB}(\text{OEt})\text{H}$ konnten wir mit Methanol in $\text{ArB}(\text{OMe})\text{H}$ überführen. Das sperrige 2-Propanol reagierte bei Raum-

Außer dem oben erwähnten Bericht über zwei Abfangversuche von 5¹⁾ sind uns bisher an experimentellen Daten über Organyl-(oxo)borane RBO nur das Massenspektrum^{4,5)} und das Photoelektronenspektrum von MeBO ⁶⁾ bekannt. Ähnlich wie bei den verwandten Iminboranen vom Typ $\text{RB}\equiv\text{NR}$ ⁷⁾ dürfte auch bei den Oxoboranen eine Valenzstrichformel $\text{RB}\equiv\text{O}$ mit einer BO-Dreifachbindung den wirklichen Bindungsverhältnissen nahekommen, ohne daß der negativen Formalladung am Bor und der positiven Formalladung am Sauerstoff in einer solchen Formel reale Bedeutung zukäme. Diese Anschauung wird für MeBO durch eine Antibio-Rechnung mit einer 4-31G-Basis gestützt⁸⁾.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (^1H), Jeol JNM-PS-100 (^{11}B), Bruker WH 270 (^{13}C). — Massenspektren: Varian MAT CH5 (70 eV).

Dimethoxy(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)boran (1): Einer Vorschrift für ähnliche Produkte teilweise folgend⁹⁾, wird zu 13.3 g (40.9 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol¹⁰⁾ in 150 ml Diethylether bei 0°C eine Lösung von 65.0 mmol Lithiumbutanid in 40 ml Hexan getropft. Hierzu gibt man nach 6 h Rühren bei 0°C bei nunmehr -78°C eine Lösung von 10.0 ml (88.0 mmol) Trimethoxyboran in 20 ml Hexan. Nach 4 h Rühren bei -78°C und 12 h Rühren bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Stoffe i. Vak. entfernt, der Rückstand wird mit 250 ml siedendem Hexan behandelt, die Lösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand sublimiert. Bei 40–60°C/0.001 Torr erhält man 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol und bei 80°C/0.001 Torr 8.4 g (65%) **1**, Schmp. 65°C. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.35$ (s, 9H, *p-tBu*), 1.50 (s, 18H, *o-tBu*), 3.38 (s, 6H, OMe), 7.56 (s, 2H, *m-H*). — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 35.5$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{BO}_2$ (318.3) Ber. C 75.47 H 11.08
Gef. C 75.95 H 11.19

(Tetramethylethylendiamin)lithium-trihydro(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)borat (2): Eine Lösung von 15.0 g (47.1 mmol) **1** und 6.3 g (166 mmol) LiAlH_4 in 100 ml Diethylether wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen des Ethers i. Vak. erhaltene Feststoff wird 30 min mit 100 ml Pentan digeriert und nach Abfiltrieren je 1 h erst mit 140 ml, dann mit 70 ml Ether/Hexan (2:5) digeriert. Von den vereinigten Extrakten werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei man ca. 9 g $\text{Li}[\text{ArBH}_3]$ erhält, das mit LiAlH_4 verunreinigt ist. Zu einer Suspension dieses Produkts in 100 ml Hexan gibt man 3.9 g (34 mmol) Tetramethylethylendiamin (*tmeda*), rührt 1 h, filtriert, engt das Filtrat i. Vak. so lange ein, bis eine Trübung entsteht. Man erhitzt bis zum Verschwinden der Trübung, kühlt dann langsam bis -18°C ab und erhält nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. 7.2 g (40%) **2**, Zers.-P. 157°C. — $^1\text{H-NMR}_4$ (C_6D_{12}): $\delta = 1.25$ (s, 9H, *p-tBu*), 1.53 (s, 18H, *o-tBu*), 2.22 (s, 12H, NMe), 2.25 (s, 4H, NCH₂), 7.11 (s, 2H, *m-H*). — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_{12}): $\delta = -27.2$ (q, $J_{\text{B,H}} = 76.8$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 32.3$ und 33.6 [2 q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.0 und 39.0 (2 s, CMe₃), 46.2 (q, NMe), 58.7 (t, NCH₂), 119.4 (d, *m-C*), 142.6 (s, *p-C*), 154.4 (s, *o-C*).

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{BLiN}_2$ (382.4) Ber. C 75.38 H 12.65 N 7.33
Gef. C 75.73 H 12.83 N 7.11

Hydroxy(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)boran (3): Zu 10.0 g (38.2 mmol) **2** in 40 ml Diethylether tropft man bei 0°C erst 50 ml *tert*-Butylalkohol und dann 100 ml *tert*-Butylalkohol/Wasser (2:1). Man rührt 6 h bei 0°C, 12 h bei Raumtemp., entfernt die Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den Rückstand mit 100 ml Ether und 200 ml Wasser. Unter Eiskühlung tropft man so lange halbkonz. Schwefelsäure zu, bis die wäßrige Phase klar und stark sauer ist. Die Etherphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen mit Na_2SO_4 wird der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 3.8 g **3** (36%), Schmp. 153°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.32$ (s, 9H, *p-tBu*), 1.36 (s, 18H, *o-tBu*), 5.07 (d, $J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, 1H, OH), 7.24 (s, 2H, *m-H*). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 47.5$ (breit; BH-Kopplung nicht erkennbar). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.3$ und 33.3 [2 q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.9 und 37.5 (2 s, CMe₃), 120.7 (d, *m-C*), 134.3 (breit, BC), 149.2 (s, *p-C*), 153.2 (s, *o-C*). — IR: $\tilde{\nu} = 3640$ cm^{-1} (OH), 2500 (BH). — MS: m/z (%) = 274 (48, M⁺), 259 (47, M - Me), 241 (76, M - Me - H₂O), 217

(40, M - C₄H₉), 203 (71, M - Me - C₄H₉), 57 (100, C₄H₉⁺) u. a.; Peaks bei 256, 257, 258 (alle ca. 50) sind auf jeweils mehrere Fragmente zurückzuführen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BO}$ (274.3) Ber. C 78.83 H 11.39
Gef. C 78.65 H 11.43

Deuteriooxy(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)boran (3'): 6.0 g (21.9 mmol) **3** werden in einer Mischung aus 40 ml Hexan und 5 ml D₂O 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase mit 20 ml Hexan geschüttelt. Die vereinigten Hexanphasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen von Hexan i. Vak. erhält man 4.9 g **3'** (81%). — $^1\text{H-NMR}$: Wie **3**, aber ohne $\delta = 5.07$. — IR: $\tilde{\nu} = 2680$ cm^{-1} (OD), 2500 (BH); keine Bande bei 3640 cm^{-1} . — MS: m/z (%) = 275 (56, M⁺), 260 (53, M - Me), 241 (87, M - Me - DOH), 218 (42, M - C₄H₉), 204 (74, M - Me - C₄H₉), 57 (100, C₄H₉⁺) u. a.; Peaks bei 257, 258, 259 (alle ca. 50) sind auf jeweils mehrere Fragmente zurückzuführen.

5,7-Di-tert-butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-1-boraindan (4): Zu 5.0 g (13.1 mmol) **2** in 40 ml Ether gibt man bei 0°C 10 ml verd. Salzsäure, rührt 1 h bei Raumtemp. und tropft dann so viel konz. Salzsäure zu, bis die wäßrige Phase klar ist. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherlösungen mit Na_2SO_4 wird der Ether i. Vak. entfernt. Umfällen aus Pentan erbringt 1.1 g (53%) **4**, Schmp. 105°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.04$ (s, 2H, CH₂), 1.29 (s, 6H, 3-Me), 1.33 und 1.47 (2 s, 18H, *tBu*), 5.28 (s, 1H, OH), 7.16 und 7.27 (2 d, $J = 1.6$ Hz, 2H, 4,6-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 54.1$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.3$ [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.8 (q, 3-Me), 35.3, 36.4 und 40.3 (3 s, 2 CMe₃ und C-3), 117.5 und 120.2 (2 d, C-4,6), 155.1, 155.9 und 173.2 (3 s, C-3a,5,7). — MS: m/z (%) = 272 (12, M⁺), 257 (62, M - Me), 239 (7, M - Me - H₂O), 57 (100, C₄H₉⁺) u. a.

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BO}$ (272.2) Ber. C 79.41 H 10.74
Gef. C 77.35 H 10.70

Thermolyse von 3: 2.0 g (7.3 mmol) **3** werden bei 90°C/10⁻² Torr in ein auf 600°C geheiztes Rohr bestimmter Bauart¹¹⁾ sublimiert. Am Ende des Rohrs werden 1.2 g (60%) **4** bei -196°C auskondensiert und NMR-spektroskopisch identifiziert.

CAS-Registry-Nummern

1: 96110-06-4 / 2: 112506-19-1 / 3: 112506-15-7 / 3': 112506-17-9 / 4: 112506-16-8 / 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol: 3975-77-7 / Trimethoxyboran: 121-43-7

- B. Pachaly, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2987.
- J. I. G. Cadogan, A. H. Cowley, I. Gosney, M. Pakulski, S. Yaslak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1408.
- M. Groteklaes, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen, in Vorbereitung.
- P. Paetzold, P. Bohm, A. Richter, E. Scholl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 754.
- E. Scholl, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen, 1975.
- H. Bock, L. S. Cederbaur, M. Groteklaes, P. Paetzold, unveröffentlichte Versuche, Univ. Frankfurt, Techn. Hochschule Aachen.
- P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- G. Raabe, W. Schleker, W. Straßburger, E. Heyne, J. Fleischauer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1027.
- H. Staab, B. Meissner, *Liebigs Ann. Chem.* **753** (1971) 80.
- D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer, L. C. Washburne, *Synthesis* **1976**, 621.
- P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811.

[320/87]