

Reduktion kondensierter Arene mit  $\text{>BH}$ -Boranen, I<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Naphthalin, Anthracen und Phenanthren mit Tetraalkyldiboranen(6)

Roland Köster\*, Wilhelm Schübler und Mohamed Yalpani\*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 17. Oktober 1988

**Keywords:** Acetoxyhydroarenes / Anthracene / Borylhydroarenes / Naphthalene / Hydroboration

Kondensierte Arene wie Naphthalin (N3), Acenaphthen, Anthracen (A3), Naphthacen, Benz[*a*]anthracen und 3,4-Benzphenanthren reagieren mit Organodiboranen(6) [Tetraethyldiboran(6) (TEDB), Tetrapropyldiboran(6) (TPDB)] bei  $T \geq 130^\circ\text{C}$  ohne Gasabspaltung irreversibel zu borylierten Hydroarenen und deren funktionellen Derivaten. Die  $\text{>BH}$ -Boran-Reaktion der Arene mit TPDB wird analytisch verfolgt. Aus N3 erhält man mit TPDB oder TEDB ein Gemisch borylierter  $\text{C}_{10}$ -Verbindungen, aus dem sich nach Oxidation/*O*-Acetylierung 1- und 2-Acetoxytetralin (N4, N5) sowie wenig Tetralin (N1) isolieren lassen. A3 reagiert zu Tetrahydroanthracen (A1), 1- und 2-Acetoxytetrahydroanthracen (A4, A6) sowie zu den stereoeinheitlichen, charakterisierten 1,4- und 1,3-Diacetoxytetrahydroanthracenen (A10, A13). Nach 64 h werden aus A3 mit TPDB bei  $T \geq 140^\circ\text{C}$  ein regio-einheitliches Acetoxyhexahydroanthracen (A5) sowie 6 isomere Diacetoxyoctahydroanthracene (A7–A9, A11, A12, A14) erhalten. N4, N5 sowie A4, A6–A9, A11, A12 und A14 bilden sich (Deuterierungsexperimente) durch Hydroborierung der Arene und nachfolgende Hydrodeborierung. Nebenprodukte sind Organo-polyborane und/oder -carborane unbekannter Struktur. Das bei  $130^\circ\text{C}$  gegenüber  $\text{>BH}$ -Boranen reduktionsstabil erscheinende Phenanthren (PH) wird von  $[\text{D}_2]\text{TEDB}$  bei  $150^\circ\text{C}$  unter Deuterioborierung/Dehydroborierung langsam in die deuterierten Verbindungen  $[\text{9-D}_1]\text{PH}$  und  $[\text{9,10-D}_2]\text{PH}$  umgewandelt.

Die unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung verlaufenden inter- und intramolekularen  $\text{>BH}$ -Boran-Borylierungen von Arenen<sup>2,3)</sup> bzw. aromatischen Kohlenwasserstoff-Resten<sup>4–8)</sup> sind seit langem bekannt und präparativ eingehend untersucht. Über Additionen der  $\text{>BH}$ -Borane (Hydroborierungen) an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen der Arene ist dagegen bisher noch nicht berichtet worden.

Bei analytischen Untersuchungen über das Verhalten von Tetrapropyldiboran(6) (TPDB) gegenüber verschiedenen Aren-Kohlenwasserstoffen fanden wir, daß sich bestimmte  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe hydroborieren lassen.

Wir berichten hier über die analytischen Ergebnisse der Aren-Hydroborierung sowie über den Verlauf der Reaktio-

### Reduction of Polycyclic Arenes with $\text{>BH}$ -Boranen, I<sup>1)</sup>. — Reactions of Naphthalene, Anthracene, and Phenanthrene with Tetraalkyldiboran(6)

Polycyclic arenes, e.g. naphthalene (N3), acenaphthene, anthracene (A3), naphthacene, benzo[*a*]anthracene, and 3,4-benzophenanthrene react without gas evolution irreversibly with organodiboran(6) [tetraethyldiborane(6) (TEDB), and tetrapropyldiborane(6) (TPDB)] at  $T \geq 130^\circ\text{C}$  to form borylated hydroarenes and their functional derivatives. The uptake of  $\text{>BH}$  borane (TPDB) is followed by analytical methods. The reactions carried out on preparative scale with N3 and either TPDB or TEDB (2–10 h,  $T \geq 140^\circ\text{C}$ ) result in a mixture of borylated  $\text{C}_{10}$  compounds, from which after oxidation and *O*-acetylation 1- and 2-acetoxytetralins (N4, N5), together with small amounts of tetralin (N1), can be isolated. A3 reacts forming tetrahydroanthracene (A1), 1-, and 2-acetoxytetrahydroanthracene (A4, A6) as well as single stereoisomers of 1,4- and 1,3-diacetoxytetrahydroanthracene (A10, A13), which were separated and characterized. On extended heating (64 h) of A3 with TPDB at  $T \geq 140^\circ\text{C}$ , the main products are one regioisomer of acetoxyhexahydroanthracene (A5) and 6 isomers of diacetoxyoctahydroanthracene (A7–A9, A11, A12, A14). For the formation of N4, N5, A4, A6–A9, A11, A12, and A14 (deuteration experiments), a hydroboration of the arene and subsequent hydrodeboration are suggested. Organo polyboranes and/or carboranes of unknown structures are formed as sideproducts. Phenanthrene (PH), which appears to be unreactive at  $130^\circ\text{C}$ , was shown to undergo a slow deuterioboration/dehydroboration on treatment with  $[\text{D}_2]\text{TEDB}$  at  $150^\circ\text{C}$  resulting in the deuterated compounds  $[\text{9-D}_1]\text{PH}$  and  $[\text{9,10-D}_2]\text{PH}$ .

nen von Tetraalkyldiboranen(6) mit Naphthalin (N3), Anthracen (A3) und Phenanthren (PH).

### I. Analytische Ergebnisse

Ein-, zwei- und mehrkernige Arene setzten wir mit überschüssigem Tetrapropyldiboran(6) (TPDB) bei  $130^\circ\text{C}$  und Reaktionszeiten von 2–16 h um. Der Reaktionsverlauf zwischen dem Aren und TPDB läßt sich durch Bestimmung des Hydrid-Verbrauchs gut verfolgen, da der  $\text{>BH}$ -Borantiter des Reagenzes TPDB unter diesen Bedingungen vollkommen unverändert bleibt. Man erhält unter Standardbedingungen, d. h. nach 2 h bei  $130^\circ\text{C}$ , als Meßgröße für die Hydrid-Aufnahme die sog. Hydrid-Zahl HZ<sup>9)</sup>. Einige Arene haben wir mit TPDB auch bis maximal  $150^\circ\text{C}$  erhitzt,

um zu prüfen, ob der  $\text{>BH}$ -Boran-Verbrauch dabei weiter ansteigt.

#### a) Benzol-Kohlenwasserstoffe

Einkernige Arene wie Mono-, Di- und Trialkylbenzole sowie Bi- und Terphenyl sind gegenüber TPDB bis  $150^\circ\text{C}$  inert. Die im einzelnen untersuchten Benzol-Verbindungen werden im experimentellen Teil genannt.

#### b) Naphthalin-Kohlenwasserstoffe

Zweikernige Arene wie Naphthalin (N3), dessen Alkyl- und Aryl-Derivate sowie Acenaphthen und Acenaphthylen nehmen in 2 h bei  $130^\circ\text{C}$  – ohne Abspaltung von Gas – bestimmte, vom jeweiligen Aren abhängige Mengen an  $\text{>BH}$ -Boran-Reagenz auf. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Es fällt auf, daß – das olefinische Acenaphthylen ausgenommen – kein Naphthalin-Kohlenwasserstoff eine ganzzahlige Hydridzahl HZ hat. Sämtliche Naphthalin-Derivate reagieren bei  $130^\circ\text{C}$  mit  $\text{>BH}$ -Boran relativ langsam.

Beim Naphthalin selbst werden nach 2 h bei  $130^\circ\text{C}$  nur 0.3 bis 0.4, nach 16 h etwa 1.2  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalente aufgenommen. N3 reagiert bei  $150^\circ\text{C}$  irreversibel in 2 h mit 1.1  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalenten. An Alkyl-naphthaline erfolgt die  $\text{>BH}$ -Boran-Addition deutlich langsamer als an N3. Bei den Ethylnaphthalinen werden nach 3.5 h bei  $130^\circ\text{C}$  0.4–0.5, beim 1,4-Dimethylnaphthalin nach 6 h bei  $130^\circ\text{C}$  nur 0.2 mol  $\text{>BH}$ -Boran pro mol Aren aufgenommen. Acenaphthen reagiert ähnlich langsam wie die Ethylnaphthaline. Beim Acenaphthylen ist nach rascher Aufnahme von einem  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalent (HZ = 1) bei  $130^\circ\text{C}$  kein weiterer  $\text{>BH}$ -Boran-Verbrauch mehr zu beobachten. Die Reaktivität der Naphthalin-Kohlenwasserstoffe wird sterisch durch die Substituenten offensichtlich nur wenig beeinflusst, denn 2-Phenylnaphthalin wird relativ rasch irreversibel hydroboriert. Unter Standardbedingungen mißt man die HZ = 0.6. Vermutlich beeinflussen elektronische Faktoren das Reaktionsgeschehen.

Naphthalin-Kohlenwasserstoffe werden von Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9-BBN)<sub>2</sub> bis  $130^\circ\text{C}$  praktisch nicht angegriffen. Die HZ<sub>BBN</sub>-Werte<sup>9)</sup> für Naphthalin sowie für 1- und 2-Ethylnaphthalin betragen deshalb genau 0. Lediglich die olefinische C=C-Bindung des Acenaphthylens läßt sich vom (9-BBN)<sub>2</sub>-Reagenz quantitativ erfassen: HZ<sub>BBN</sub> = 1 (vgl. Tab. 3).

#### c) Anthracen- und Phenanthren-Kohlenwasserstoffe

Dreikernige Arene wie Anthracen (A3), 2-Methylantracen und 9,10-Dimethylantracen reagieren mit TPDB bei  $130^\circ\text{C}$  in 2 h ohne Gasabspaltung unter Addition von 2  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalenten (vgl. Tab. 4). Bei  $130^\circ\text{C}$  nimmt Anthracen auch nach 6 h kein weiteres  $\text{>BH}$ -Boran mehr auf. Erhitzt man Anthracen mit TPDB 2 h auf ca.  $150^\circ\text{C}$ , so steigt der  $\text{>BH}$ -Boran-Verbrauch auf etwa 3  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalente an. Auch die irreversible Hydroborierung des 9,10-Dimethylantracens bei  $130^\circ\text{C}$  nimmt mit der Reaktionszeit zu: Nach 6 h sind 2.5 mol  $\text{>BH}$ -Boran pro mol Aren aufgenommen.

Anthracen reagiert mit (9-BBN)<sub>2</sub> deutlich langsamer als mit TPDB. Nach 4stdg. Erhitzen in Mesitylen sind ca. 0.4  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalente an das Aren addiert.

Beim Erhitzen von Phenanthren (PH) in unverdünntem TPDB wird in 6 h bei  $130^\circ\text{C}$  bzw. in 2 h bei  $150^\circ\text{C}$  kein  $\text{>BH}$ -Boran verbraucht. Die 9,10-Stellung von PH wird somit nicht irreversibel hydroboriert (vgl. Tab. 5).

Aus der Reihe der höher kondensierten Arene mit Phenanthren-Gerüst reagiert nur das Benz[*a*]anthracen bei  $130^\circ\text{C}$  mit TPDB. Nach 2 h findet man die HZ = 1.4 und nach 6 h sind 2 mol  $\text{>BH}$ -Boran aufgenommen. Beim Naphthalen wird die HZ = 2.5 gefunden und nach 7.5 h eine Aufnahme von 4 mol  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalenten gemessen (vgl. Tab. 5). Die auffallend geringe Reaktivität des Penta-cens ist vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in TPDB zurückzuführen.

Weiter kondensierte Arene wie z. B. Pyren, Triphenylen, 3,4-Benzphenanthren, Perylen, Chrysen und Picen nehmen bis  $130^\circ\text{C}$  überhaupt kein  $\text{>BH}$ -Boran-Reagenz auf. Auch daraus folgt die Resistenz der Arene mit Phenanthren-artigen Strukturelementen gegenüber TPDB.

## II. Präparative Ergebnisse

Die  $\text{>BH}$ -Boran-Reaktionen des Naphthalins (N3) und des Anthracens (A3) haben wir auch im präparativen Maßstab untersucht. Zwischenprodukte, Produkte und Verlauf der Umwandlungen ließen sich dadurch weitgehend klären.

#### a) Naphthalin (N3) und Tetraalkyldiborane(6)

Das bei  $130^\circ\text{C}$  langsam reagierende Naphthalin wurde 30 h mit der etwa 10fachen Menge  $\text{>BH}$ -Boran-Reagenz unter Argon auf etwa  $140^\circ\text{C}$  unter Rückfluß erhitzt<sup>10)</sup>. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Vakuum erhielten wir ein bei Raumtemperatur gelbliches, viskoses Gemisch, das aufgrund der <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Daten aus borylierten Naphthalinen mit  $\text{>BH}$ - und  $\text{>BH}_2\text{B}<$ -Gruppierungen (IR:  $\tilde{\nu} = 2500\text{ cm}^{-1}$ , 1540) bestand. Im Massenspektrum der destillierbaren Anteile ließ sich eine B<sub>2</sub>-Molekülmasse  $m/z = 240$  nachweisen, die wir den als Nebenprodukt auftretenden isomeren Bis(propylboryl)tetralinen vom Typ I (R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) zuordnen. Eine zweifache Hydroborierung von N3 wurde zusätzlich dadurch nahegelegt, daß bei der Reaktion von N3 mit Tetraethyldiboran(6) (TEDB) im Autoklaven bei etwa  $140^\circ\text{C}$  nach ungefähr 72 h im Produktgemisch massenspektrometrisch kleine Anteile von B<sub>2</sub>-Verbindungen ( $m/z = 226$  [M<sup>+</sup>]) nachzuweisen waren. Wir vermuten, daß es sich dabei um die zwei isomeren Verbindungen IIa und IIb (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) handelt, deren Diboroxan-Strukturelement sich im Einlaßsystem des Massenspektrometers aus den flüchtigen Verbindungen des Typs I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit Spuren Feuchtigkeit bildet. In den Massenspektren der Isomeren IIa und IIb (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) treten die Zerfallsmassen des Bor-freien N3 ( $m/z = 128$ ) sowie der Bruchstücke C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>B(H)OBC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $m/z = 97$ ) und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>B(H)OBH ( $m/z = 69$ ) auf, die die vermuteten Strukturelemente der Verbindungen stützen.

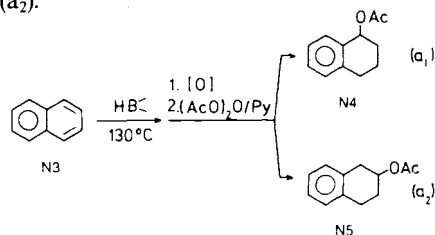
Das Reaktionsgemisch aus Naphthalin und TPDB läßt sich gaschromatographisch nicht ohne weiteres quantitativ



trennen. Abhängig von der Temperatur des Einspritzblocks (120–280°C) lassen sich lediglich 10–30% der Probe eluieren. Außer verschiedenen Bor-haltigen Verbindungen unbekannter Struktur identifiziert man mit Hilfe der GC/MS-Kombination unterschiedliche Mengen von N3, 1,2-Dihydronaphthalin (N2) und Tetralin (N1). Auch das bei der Destillation des Rohprodukts im Hochvakuum bis zu einer Badtemperatur von 120°C erhaltene flüssige Destillat von ca. 30% Produktmenge kann gaschromatographisch nicht getrennt und daher nicht unmittelbar identifiziert werden. Wir haben das Rohprodukt daher mit wässrig-alkalischem Dihydrogenperoxid<sup>11)</sup> und außerdem mit wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid (TMANO) in Toluol oxidiert<sup>12)</sup>. Die Produkte N1–N7 konnten nach der *O*-Acetylierung gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert werden (vgl. Tab. 1).

Die mit 80–90proz. Ausbeute durch Oxidation des Naphthalin-Hydroborierungsgemischs gewonnenen Acetoxy-Verbindungen bestehen vor allem aus nahezu gleichen

Teilen 1-Acetoxy- und 2-Acetoxytetralin (N4, N5); vgl. Gl. (a<sub>1</sub>) und (a<sub>2</sub>).



Tetralin (N1), Dihydronaphthalin (N2) und Naphthalin (N3) treten mit maximal 5% auf. Ein signifikanter Unterschied in der Zusammensetzung der nach der wässrig-alkalischen Dihydrogenperoxid- und nach der wasserfreien Trimethylamin-*N*-Oxid-Methode erhaltenen Oxidationsprodukte ist nicht festzustellen. Spezifische Sekundärreaktionen bei der oxidativen Aufarbeitung der Hydroborierungs-Ansätze können daher ausgeschlossen werden. Diacetoxytetraline lassen sich bei sämtlichen Versuchen nur in Spuren nachweisen. Zweifach borylierte Tetralin-Derivate vom Typ I treten offensichtlich als Zwischenstufen auf – vermutlich mit intramolekularer  $\text{BH}_2\text{B}$ -Bindung<sup>13)</sup>.

Das Rohprodukt der TPDB-Hydroborierung von Naphthalin ließen wir auch mit  $\text{D}_2\text{O}$  in siedendem THF reagieren,

Tab. 1. Produkte der  $\text{>BH}$ -Boran-Einwirkung auf Naphthalin (N3) – nach Oxidation bzw. Deuteriolyse und *O*-Acetylierung

Verbindung			ca. % der GC-Trennung <sup>c)</sup>						
Formel	Nr. <sup>a)</sup>	M <sup>+</sup> gef. <sup>b)</sup>	Ia mit HOO <sup>-</sup>	Ib mit TMANO	Ic <sup>d)</sup> mit D <sub>2</sub> O HOO <sup>-</sup>	Id <sup>e)</sup> (mit CD <sub>3</sub> COOD)			
						% GC	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>
	N1	132	2	3	2	43	22	73	5
	N2	130	5	–	2.5	10.3	90	10	0
	N3	128	1	7	4	13.7	90	10	0
	N4	190	37	37	36	0	–	–	–
	N5	190	45	46	50	0	–	–	–
	N6	188	2	–	–	0	–	–	–
	N7	248	0.5	< 0.3	0.9	0	–	–	–
	N8	174	0	0	0	12	d <sub>0</sub> – d <sub>5</sub>		

<sup>a)</sup> Reihenfolge der Verbindungen bei GC-Trennung, vgl. <sup>c)</sup>. – <sup>b)</sup> Bestimmt mit CI-MS/NH<sub>3</sub>. – <sup>c)</sup> GC-Bedingungen: 25 m KS, OV 1, Ofen 80–280°C (6°C/min), E = 280°C, H<sub>2</sub>. – <sup>d)</sup> Sämtliche M<sup>+</sup>-Peaks der Verbindungen haben einen D-Gehalt von <2%. – <sup>e)</sup> Die Deuteriolyse mit CD<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D wurde mit den destillierten Anteilen durchgeführt.

oxidierten es erst danach mit wäßrig-alkalischem Dihydrogenperoxid und führten es mit Essigsäureanhydrid/Pyridin in die *O*-Acetoxy-Verbindungen über. Der destillierbare Anteil des Rohprodukts wurde auch unmittelbar mit [D<sub>4</sub>]-Essigsäure entboryliert. Die GC/MS-analytisch bestimmten Deuterierungsgrade der erhaltenen Gemische finden sich in den Spalten Ic und Id der Tab. 1.

#### b) Anthracen (A3) und Tetraalkyldiborane(6)

Aus Anthracen (A3) erhält man mit TPDB in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur Gemische verschiedener borylierter Hydroanthracene, aus denen nach Oxidation und *O*-Acetylieren die Verbindungen A1 und A4–A14 (vgl. Tab. 2) gebildet, getrennt und charakterisiert werden.

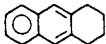
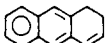
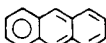

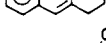
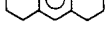
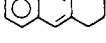
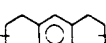

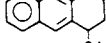
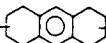
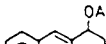

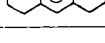
Im einzelnen erzielt man folgende Ergebnisse: Aus drei Ansätzen von Anthracen (A3) im überschüssigen TPDB, die jeweils 1, 3 oder 16 h auf 140°C erhitzt worden waren, entfernte man die flüchtigen Anteile, oxidierte die Proben mit

wäßrig-alkalischem Dihydrogenperoxid und *O*-acetylierte das Gemisch. Das Produktgemisch wurde mit der GC/MS-Kombination analysiert. Die Hauptkomponenten trennte man präparativ auf Kieselgel-Platten (PSC); dies ermöglichte eine zusätzliche NMR-spektroskopische Zuordnung der wichtigsten Verbindungen.

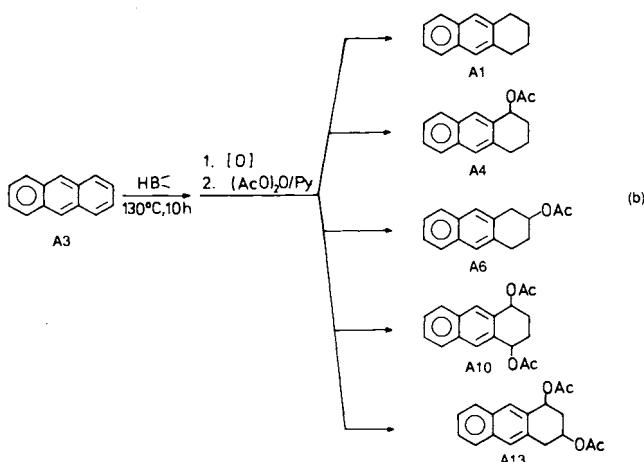
In den Spalten Ia–Ic der Tab. 2 sind, geordnet nach GC-Retentionszeiten, die Verbindungen A1–A14 aufgeführt. Als Hauptanteile der Gemische identifizierte man die in den Gl. (b) und Gl. (c) angegebenen Verbindungen 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen (A1), 1- und 2-Acetoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen (A4, A6), je ein stereoisomeres 1,4- und 1,3-Diacetoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen (A10, A13) sowie die 6 möglichen, in den Ringen A und C des Anthracens disubstituierten regioisomeren Diacetoxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene A7–A9, A11, A12 und A14.

Anthracen wurde auch bei 140°C 64 h im Autoklaven mit überschüssigem TEDB erhitzt. Die erhaltenen Produkte

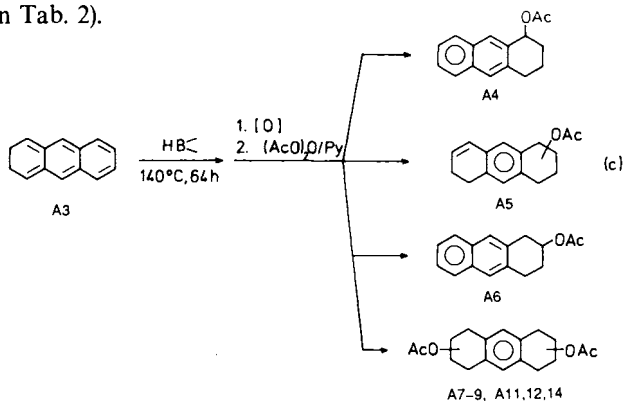
Tab. 2. Produkte der >BH- bzw. >BD-Boran-Einwirkung auf Anthracen (A3) bei verschiedenen Reaktionszeiten – nach Oxidation mit HOO<sup>-</sup> und *O*-Acetylierung

Verbindung			ca. % der GC-Trennung <sup>c)</sup>										
Formel	Nr. <sup>a)</sup>	M <sup>+</sup> gef. <sup>b)</sup>	Ia Ib Ic			IIa IIb		% Deuterierung					
			TPDB, 140°C			140°C	150°C	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	
			1h	3h	16h	64h	20h						
	A1	182	6.5	15.6	22.3	1.2	18.1	42	35	16	6	1	
	A2	180	–	–	–	–	3.3	>59	30	9	1	<1	
	A3	178	–	–	–	–	1.8	>55	31	10	3	<1	
	A4	240	3.8	5.6	4.8	4.1	7.5	>49	25	18	7	<1	
	A5	242	–	–	2.4	3.8	3.6	30	35	22	10	3	
	A6	240	13.8	26.5	34.5	19.1	38	46	35	14	4	1	
	A7	302	~0.2	~0.2	2.3	5.5	0.2					n.g. <sup>d)</sup>	
	A8	302	~0.2	~0.2	1.3	3.2	0.2					n.g.	
	A9	302	~0.2	~0.2	0.8	2.2	0.2					n.g.	
	A10	298	29.6	18.8	1.8	0.5	2.1					n.g.	
	A11	302	~0.2	0.9	4.6	15.4	3.6					n.g.	
	A12	302	0.4	1.2	4.4	13.0	3.5					n.g.	
	A13	298	40.1	26.9	3.0	<0.1	2.1					n.g.	
	A14	302	<0.1	1.2	8.1	25.1	7.0	27	37	24	9	3	

<sup>a)</sup> Reihenfolge der Verbindungen bei GC-Trennung, vgl. <sup>c)</sup>. – <sup>b)</sup> Bestimmt mit CI-MS/NH<sub>3</sub>. – <sup>c)</sup> GC-Bedingungen: 25 m KS, OV 1, Ofen 80–280°C (6°C/min), E = 280°C, H<sub>2</sub>. – <sup>d)</sup> n.g. = nicht gemessen.

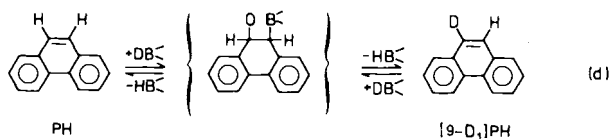


sind der Spalte IIa in Tab. 2 zu entnehmen. Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist mit der des aus der Langzeitreaktion von A3 und TPDB stammenden Gemischs vergleichbar. Die Umsetzung von A3 und [D<sub>2</sub>]TEDB mit >99%  $\text{>BD}$ -Boran-Gehalt liefert nach Oxidation/*O*-Acetylierung ein Produkt, das sich aus unterschiedlich deuterierten Einzelverbindungen zusammensetzt (vgl. Spalte IIb in Tab. 2).



### c) Phenanthren (PH) und Tetraalkyldiborane(6)

Phenanthren (PH) wird von TPDB im analytischen Maßstab bei 130°C nicht nachweisbar angegriffen. Das Aren reagiert aber präparativ mit [D<sub>2</sub>]TEDB bei ca. 150°C im Autoklaven langsam nach Gl. (d) unter H/D-Austausch. In etwa 40 h bildet sich ein Produktgemisch aus 86% [D<sub>0</sub>]PH, 11% [9-D<sub>1</sub>]PH und ca. 3% [9,10-D<sub>2</sub>]PH. Die massenspektrometrisch ermittelten Resultate zeigen, daß Phenanthren von [D<sub>2</sub>]TEDB nur an einer C=C-Bindung – vermutlich in der 9,10-Position – deuterioboriert wird. Danach wird Phenanthren unter Dedeuterioborierung wieder zurückgebildet bzw. unter Dehydroborierung in [9-D<sub>1</sub>]PH umgewandelt.



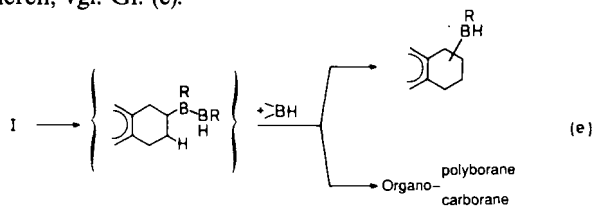
### III. Diskussion der Ergebnisse

Aus den analytischen Versuchen folgt, daß einige zwei- und mehrkernige Arene mit TPDB reagieren. Die bei 130°C

ohne Gasabspaltung erhaltenen HZ-Werte liefern jedoch – im Gegensatz zu zahlreichen Olefin-Hydroborierungen mit TPDB – keine zuverlässige Information über den stöchiometrischen Verlauf der tatsächlich stattfindenden Aren-Umwandlungen. Bei 140–150°C nehmen die Arene zwar mehr  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalente auf als bei 130°C, der ermittelte  $\text{>BH}$ -Boran-Gesamtverbrauch läßt sich jedoch nicht sicher deuten.

Die präparativ durchgeführten Umsetzungen von Naphthalin (N3) und Anthracen (A3) mit TPDB bzw. TEDB ergeben, daß der anfänglich relativ raschen, stöchiometrischen  $\text{>BH}$ -Boran-Addition eine zumindest bei A3 langsamere Reaktion folgt. In Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Temperatur erhält man aus A3 mit TPDB sehr unterschiedliche Produktgemische. In 1 h bei 140°C bilden sich hauptsächlich die zu erwartenden A3-Bishydroborierungs-Produkte, die nach Oxidation/*O*-Acetylierung 1,3- und 1,4-Diacetoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen (A10, A13) zugeordnet werden können. Außerdem tritt ein Monoboryl-Derivat des Tetrahydroanthracens auf, das als A6 identifiziert (vgl. Tab. 2) und nach 16 h Reaktionszeit bei 140°C zum Hauptprodukt wird. In dem Gemisch lassen sich außerdem sechs Bisboryl-Derivate des 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracens nachweisen, deren Oxidation/*O*-Acetylierung vor allem zu den Diacetoxy-Derivaten A11, A12 und A14 führt. Nach 64stdg. TEDB-Einwirkung auf A3 werden ein Monoboryl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen (identifiziert als A6) und sechs Diboryl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene (identifiziert als A7–A9, A11, A12 und A14) Hauptprodukte des Gemischs.

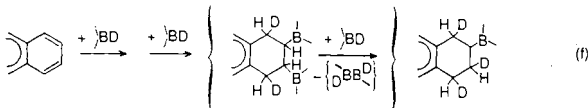
Naphthalin reagiert mit TPDB deutlich langsamer als Anthracen (vgl. Tab. 1 und 2). Man erhält nach 72 h vor allem zwei isomere Monoboryltetraline, die über die Monoacetoxy-Derivate N4 und N5 (vgl. Tab. 4) charakterisiert werden (vgl. Tab. 5). Die bei der wäßrig-alkalischen Oxidation zunächst vermutete protolytische Umwandlungen der Bisboryltetraline in Monoboryltetraline können wir mit Sicherheit ausschließen, da wasserfreies TMANO in Toluol auch keine erhöhten Anteile an Diacetoxytetralin liefert. Nach Vorbehandlung des Boryltetralin-Gemischs mit Deuteriumoxid in siedendem THF ist in die nachfolgend oxidierten und *O*-acetylierten Produkte N1–N5 (vgl. Spalte Ic, Tab. 1) praktisch kein Deuterium-Atom eingebaut. Mit [D<sub>4</sub>]Essigsäure erhält man aus den Boryltetralinen unter BC-Deuteriolyse vorwiegend [D<sub>1</sub>]Tetralin (73%) und nur wenig [D<sub>2</sub>]Tetralin (5%)<sup>14</sup>. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß Diboryltetraline, z. B. vom Typ I, unter intramolekularer<sup>15</sup> Hydrodeborierung, d. h. unter Spaltung einer BC-Bindung am Tetralin-Gerüst relativ rasch weiterreagieren, vgl. Gl. (e).



Unter den Bildungsbedingungen sollten danach zunächst entstehende instabile Diboran(4)-Derivate mit sich selbst

oder mit  $\text{>BH}$ -Boranen rasch zu Organopolyboranen bzw. Organocarboranen reagieren. Die in den nicht destillierbaren Produkten auftretenden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bis  $\delta \approx -40$  stützen zumindest diese Aussage.

Wie Naphthalin (N3) reagiert auch Anthracen (A3) mit TPDB. Nach Gl. (e) ist zu erwarten, daß aus Anthracen (A3) mit dem  $\text{>BD}$ -Boran-Reagenz  $[\text{D}_2]\text{TEDB}$  trideuteriertes A4 und A6 nach zwei Deuterioborierungs- und einem Deuterioborierungs-Schritt entsprechend Gl. (f) gebildet werden sollten. Wegen der gefundenen, äußerst geringen  $[\text{D}_3]$ -Anteile in A4 und A6 muß man aber folgern, daß bei Einwirkung von  $[\text{D}_2]\text{TEDB}$  auf A3 praktisch keine Deuterium-Atome eingebaut werden.



Abnehmende Deuterierungs-Grade in der Reihe  $\text{D}_0 > \text{D}_1 > \text{D}_2 > \text{D}_3 > \text{D}_4$  werden bei sämtlichen A3/ $[\text{D}_2]$ -TEDB-Produkten beobachtet. Man muß daraus folgern, daß der Deuterium-Gehalt des eingesetzten  $\text{>BD}$ -Borans durch D/H-Austausch zwischen den  $\text{>BD}$ -Boranen und den B-Ethyl-Wasserstoff-Atomen vor der Deuterioborierung des Arens erheblich herabgesetzt wird<sup>16)</sup>.

Trotz dieser komplexen Reaktionsverläufe lassen sich  $\text{>BH}$ -Borane bei Temperaturen von 140–150°C zur Umwandlung bestimmter Arene in funktionalisierte Hydroarene verwenden. In Gegenwart von Wasserstoff-Gas unter Druck sind die  $\text{>BH}$ -Borane auch als Katalysatoren zur Hydrierung bestimmter mehrkerniger Arene geeignet, wovon nachfolgend<sup>17)</sup> berichtet wird.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Argon in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Die Lösungsmittel (Hexan, Neohehexan, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Methanol) waren über dem jeweiligen Trockenmittel frisch destilliert und wurden unter Argon aufbewahrt. Die Bestimmungen der C-, H- und B-Werte erfolgten bei Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr:

**Geräte:** GC<sup>18)</sup>-Analysen: Becker-Packard 417. – IR: Perkin-Elmer 297. – Massenspektren<sup>19)</sup>: EI-MS (70 eV) und CI-MS (70 eV/ $\text{NH}_3$ ) mit Finnigan MAT CH 5. – NMR-Spektren: Bruker AC 200 ( $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR):  $\delta_{\text{H}} = 0$ ,  $\delta_{\text{C}} = 0$  für  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ;  $\delta_{\text{B}} = 0$  für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{BF}_3$ .

**Ausgangsverbindungen:** 1,2-Diethylbenzol, 1,2,4-Triethylbenzol, 1-Ethyl-naphthalin, 2-Ethyl-naphthalin, 2-Phenyl-naphthalin, 1,4-Dimethyl-naphthalin, 2-Methyl-anthracen, 9,10-Dimethyl-anthracen, Acenaphthylen (Fluka); Triphenylmethan, Terphenyl,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$  (Aldrich); Mesitylen (Schuchardt); Biphenyl, Naphthalin (N3) (Bayer); Fluoren, Acenaphthen, Anthracen (A3), Benz[*a*]anthracen, Naphthacen, Phenanthren (PH), Pentacen, Perylen, Chrysen, Triphenylen, 3,4-Benzphenanthren, Picen, Pyren, Pyridin (Rütgerswerke);  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (Wacker-Chemie);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Peroxid-Chemie);  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Messer-Griesheim). – Nach Literaturvorschrift wurden hergestellt:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}^{20)$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}]_2$  (TEDB)<sup>21)</sup>,  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BH}]_2$  (TPDB)<sup>21)</sup>,  $(9\text{-BBN})_2^{21)$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BD}]_2$  ( $[\text{D}_2]\text{TEDB}$ )<sup>22)</sup>, wasserfreies  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  (TMANO)<sup>23)</sup>.

## Analytische Versuche

Die analytischen Ergebnisse der Aren/TPDB-Reaktionen sind in den Tab. 3–5 zusammengestellt. Arene (Einwaagen von 1–2 mmol) vom Benzol-Typ (1,2-Diethylbenzol, 1,2,4-Triethylbenzol, Triphenylmethan, Mesitylen, Biphenyl, Terphenyl, Fluoren) verbrauchen im Überschuß vom TPDB bei 130°C in 2 h kein  $\text{>BH}$ -Boran. Fluoren nimmt auch nach 5 h, Mesitylen nach 8 h bei 130°C kein  $\text{>BH}$ -Boran auf.

## Präparative Versuche

### Produkte aus Naphthalin

N1, N2 und N4–N8 (vgl. Tab. 1) und kondensierte Borane aus Naphthalin (N3) mit TPDB: 10.0 g (62 mmol) N3 und 40 ml (29.3 g) TPDB (8.67% Hydrid-H) (254 mmol  $\text{>BH}$ -Boran) werden 30 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen entfernt man alles Leichtflüchtige bei Raumtemp. und erhält 16.3 g viskosen, gelblichen Rückstand. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2500 \text{ cm}^{-1}$ , 1540. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2$  (m, 4H), 2.9 (m, ca. 4H), 1.9 (m, ca. 9H), 1.1 (br. m, ca. 10H). –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = \text{ca. } 40$  bis ca.  $-40$  mit Spitzen bei 33.2, 28.5, 17.0, 4.1,  $-0.4$ ,  $-5.1$ ,  $-14.0$  und  $-39.3$ . – Vom Destillat (0.0001 Torr, Bad: ca. 120°C): MS (70 eV):  $m/z = 240$  [ $\text{M}^+$ ,  $\text{B}_2$ ].

a) *Oxidation mit alkalischem Dihydrogenperoxid:* 2 g Produkt gibt man bei 0°C langsam zu einer Lösung von 10 ml 6 N NaOH in 10 ml THF. Nach Beendigung der Gasabspaltung wird langsam eine Lösung von 5 ml 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 10 ml THF zugefügt, ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man sättigt anschließend mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , trennt die organische Phase ab und acetyliert mit  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin (ca. 12 h, Raumtemp.). GC/MS (CI/ $\text{NH}_3$ ): vgl. Tab. 1, Spalte Ia. Mit PSC (Kieselgel-Platten, 2 mm Schichtdicke; Hexan) erhält man zwei zähflüssige Komponenten.

N4:  $R_f = 0.8$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.1$  (s), 137.3 (s), 134.2 (s), 129.0 (d), 128.6 (d), 127.6 (d), 125.6 (d), 69.4 (d), 28.7 (t), 28.5 (t), 20.8 (q), 18.4 (t). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2$  (m, 4H), 6.14 (t, 1H), 2.75 (m, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.0 (m, 4H).

N5:  $R_f = 0.7$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.5$  (s), 134.7 (s), 132.9 (s), 128.6 (d), 127.9 (d), 125.4 (d), 125.3 (d), 69.0 (d), 34.2 (t), 27.2 (t), 25.7 (t), 20.3 (q). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2$  (m, 4H), 5.34 (m, 1H), 3.1 (dd, 1H), 2.7 (m, 2H), 2.0 (m, 6H).

b) *Oxidation mit wasserfreiem Trimethylamin-N-oxid (TMANO):* Festes, wasserfreies TMANO<sup>23)</sup> (ca. 2.0 g, 26.7 mmol) gibt man portionsweise zur Lösung von 1.0 g Hydroborierungs-Produkt in ca. 50 ml Toluol und erhitzt bis zur Beendigung der  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Abspaltung ca. 5 h unter Rückfluß (Vorlage: 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Nach Abkühlen wird vom überschüssigen TMANO abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin (ca. 12 h) O-acetyliert. – GC: vgl. Tab. 1 Spalte Ib.

c) *Oxidation mit alkalischem Dihydrogenperoxid nach Deuteriolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$ :* Zur Lösung von 1.0 g Hydroborierungs-Produkt in 10 ml THF werden bei 0°C 2 ml  $\text{D}_2\text{O}$  getropft, und das Gemisch wird nach Beendigung der Anfangsreaktion (Gasabspaltung) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach anschließender Zugabe von 5 ml 6 N NaOH mit 3 ml 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Verkochen wird mit  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin versetzt und ca. 12 h stehen gelassen. – GC/MS (CI/ $\text{NH}_3$ ): vgl. Tab. 1 Spalte Ic. – MS: Sämtliche [ $\text{M}^+ + 1$ ]-Ionen enthalten  $< 2\%$  D.

d) *Deuteriolyse mit  $[\text{D}_4]\text{Essigsäure}$ :* 5 ml  $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$  werden vorsichtig zu 1.0 g des i. Hochvak. destillierten Hydroborierungs-Produkts gegeben. Man erhitzt anschließend ca. 5 h unter Rückfluß, gibt  $\text{NaHCO}_3$  zur Neutralisation zu und extrahiert mit Diethylether. – GC/MS: vgl. Tab. 1 Spalte Id.

Tab. 3. Analytische Daten zur  $\text{>BH}$ -Boran-Reaktion der Arene vom Naphthalin-Typ

Verbindung			Bedingungen				Ergebnisse			
Formel (Molmasse)	mg	mmol	Art <sup>b)</sup>	Reagenz <sup>a)</sup>		Zeit (min)	Temp. (°C)	Nicht verbr. $\text{>BH}$ -Reagenz (mmol) <sup>c)</sup>	Kennzahlen <sup>d)</sup> (gerundet)	
				mg	mmol $\text{>BH}$				HZ	HZ <sub>BBN</sub>
Naphthalin (N3) (128.1)	251.6	1.96	1	906.3	6.73	60	130	6.35	0.2	–
	146.0	1.14	1	773.1	6.70	120	130	6.24	0.4	–
	205.9	1.32	1	782.6	5.81	120	130	5.44	0.3	–
	178.6	1.39	1	751.2	5.58	240	130	4.56	0.7	–
	176.0	1.37	1	861.2	6.39	960	130	4.73	1.2	–
	173.8	1.36	1	975.4	8.45	120	150	7.0	1.1	–
	142.8	1.11	2	634.1	5.23	360	130	5.23	–	0
1-Ethyl- naphthalin (156.2)	230.4	1.47	1	758.6	5.63	210	130	5.05	0.4	–
	123.8	0.79	2	670.4	5.53	360	130	5.52	–	0
2-Ethyl- naphthalin (156.2)	221.1	1.42	1	769.8	5.72	120	130	5.24	0.3	–
	230.0	1.47	1	758.8	5.63	210	130	4.85	0.5	–
1,4-Dimethyl- naphthalin (156.2)	152.6	0.98	1	684.2	5.93	120	130	5.91	0	–
	124.7	0.80	1	613.8	5.32	360	130	5.18	0.2	–
2-Phenyl- naphthalin (204.3)	159.6	0.78	1	791.2	5.87	120	130	5.39	0.6	–
Acenaphthen (154.2)	903.7	2.62	1	936.2	6.95	120	130	6.12	0.3	–
	281.5	1.82	1	851.4	6.32	240	130	5.32	0.6	–
	197.1	1.28	1	691.6	5.99	360	130	5.26	0.6	–
	229.0	1.48	2	671.5	5.54	120	130	5.53	–	0
Acenaphthylen (152.2)	213.9	1.4	1	904.5	6.72	30	130	5.29	1	–
	116.5	0.77	1	601.2	5.21	120	130	4.45	1	–
	123.5	0.81	2	351.1	2.90	120	130	2.08	–	1

<sup>a)</sup> Verwendet wurde **1** mit 7.31–8.67%  $\text{>BH}$ -Boran-Gehalt. – <sup>b)</sup> **1**: Tetrapropyldiboran(6) (TPDB), unverdünnt; **2**: (9-BBN)<sub>2</sub>, in Mesitylen. – <sup>c)</sup> Bestimmt mit 2-Ethylhexanol,  $T \leq 70^\circ\text{C}$ . – <sup>d)</sup> HZ, HZ<sub>BBN</sub>: Zu den Abkürzungen und Definitionen vgl. Lit.<sup>9)</sup>

**Naphthalin (N3) und TEDB**: Eine Lösung von 10.5 g (82.0 mmol) N3 und 35 ml (25.2 g) TEDB (14.8% Hydrid-H) (373 mmol  $\text{>BH}$ -Boran) in 20 ml Toluol wird in einem 100-ml-Stahlautoklaven unter Rühren 72 h auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Komponenten i. Vak. verbleiben 16.4 g gelblicher, viskoser Rückstand. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2495\text{ cm}^{-1}$ , 1550. – I. Vak. (0.001 Torr, Bad:  $T \leq 120^\circ\text{C}$ ) werden ca. 5.0 g farblose Flüssigkeit abdestilliert. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.9$  (br. s, 4H), 2.7 (br. 3.3H), 1.8 (m, 4.2H), 0.95 (m, 8.3H). – <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  ca. 40 bis ca. –40 mit Spitzen bei 33.9, 25.7, 15.4, –0.5, –12.9, –38.6. – GC (37 m SE 54 KS, *n*-C<sub>12</sub>-Standard): ca. 30% Eluierung. – GC/MS: N2 (7%), N3 (15%), IIa (9%), IIb (59%); IIa:  $m/z$  (%) = 226 (25) [B<sub>2</sub>], 128 (100), 97 (70), 69 (45); IIb:  $m/z$  (%) = 226 (25) [B<sub>2</sub>], 128 (75), 97 (100), 69 (70).

#### Produkte aus Anthracen

**Bis(dipropylboryl)tetrahydroanthracen aus Anthracen (A3) und TPDB**: Aus der Suspension von 5.85 g (32.8 mmol) A3 in 13.4 g TPDB (8.67% Hydrid-H) (116.2 mmol  $\text{>BH}$ -Boran) erhält man beim Erwärmen auf  $130\text{--}140^\circ\text{C}$  eine gelbe, klare Lösung. Nach 1.5 h fällt beim Abkühlen Festsubstanz aus, nach 10 h bildet sich kein Niederschlag mehr. Man leitet bei  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  Ethen ein, engt danach die gelbe, klare Flüssigkeit (20.1 g) i. Vak. ein [10.1 g (Bad:  $T < 60^\circ\text{C}$ )] und erhält 10.0 g leicht viskosen, gelblichgrünen Rückstand.

C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub> (374.2) Ber. B 5.78 B<sub>C</sub> 5.78 Gef. B 5.44 B<sub>C</sub> 5.3

A1, A4, A6, A10 und A13 aus Boryltetrahydroanthracenen: 9.0 g Rückstand in ca. 40 ml Toluol werden mit 11.7 g TMANO versetzt

Tab. 4. Analytische Daten zur  $\text{>BH}$ -Boran-Reaktion der Arene vom Anthracen-Typ

Verbindung			Bedingungen				Ergebnisse			
Formel (Molmasse)	mg	mmol	Art <sup>b)</sup>	Reagenz <sup>a)</sup>		Zeit (min)	Temp. (°C)	Nicht verbr. $\text{>BH}$ -Reagenz (mmol) <sup>c)</sup>	Kennzahlen <sup>d)</sup> (gerundet)	
				mg	mmol $\text{>BH}$				HZ	HZ <sub>BBN</sub>
Anthracen (A3) (178.2)	181.6	1.02	1	746.3	5.54	60	130	3.93	1.6	-
	157.0	0.88	1	751.9	5.58	90	130	3.77	2	-
	190.2	1.07	1	854.3	7.40	120	130	5.24	2	-
	388.6	2.18	1	1072.6	7.84	240	130	3.48	2	-
	123.2	0.69	1	921.3	7.98	480	130	6.18	2.6	-
	116.3	0.65	1	723.7	6.27	960	130	4.30	3	-
	102.5	0.58	1	763.1	6.61	120	150	4.92	2.9	-
	286.1	1.61	2	787.3	6.50	120	130	6.10	-	0.3
	111.5	0.63	2	1021.6	8.43	240	130	8.19	-	0.4
204.4	1.15	2	817.2	6.75	360	130	6.27	-	0.4	
2-Methyl- anthracen (192.3)	94.4	0.49	1	861.9	6.30	120	130	5.31	2	-
	89.9	0.47	1	589.4	5.11	360	130	4.16	2	-
	93.7	0.49	2	675.4	5.57	360	130	5.56	-	0
9,10-Di- methyl- anthracen (206.3)	56.8	0.28	1	790.9	5.78	120	130	5.23	2	-
	104.6	0.51	1	914.0 <sup>x)</sup>	6.68	360	130	5.39	2.5	-
Benz[a]- anthracen (228.3)	240.9	1.05	1	786.0	5.84	120	130	4.33	1.4	-
	238.5	1.04	1	932.9	6.93	360	130	4.80	2	-
Naphthacen (228.3)	83.1	0.36	1	578.0	5.01	120	130	4.12	2.5	-
	127.0	0.55	1	754.0	5.6	315	130	3.57	3.7	-
	146.1	0.64	1	763.1	6.61	360	130	4.21	3.8	-
	88.0	0.39	1	784.1	6.79	450	130	5.24	4.0	-
	104.5	0.46	1	735.5	6.37	960	130	4.51	>4	-
	102.5	0.45	1	702.4	6.10	120	150	4.25	4.1	-
	148.4	0.65	2	707.3	5.84	360	130	5.32	-	0.8
83.0	0.36	2	667.7	5.51	420	130	5.14	-	1	
Pentacen (278.4)	118.7	0.43	1	734.7	6.37	120	130 <sup>x)</sup>	6.36	0	-
	129.3	0.46	1	601.2	5.21	360	130 <sup>x)</sup>	5.15	0.1	-
				x) Dunkelviolette		Suspension				

<sup>a)</sup> Verwendet wurde 1 mit 7.31–8.67%  $\text{>BH}$ -Boran-Gehalt. – <sup>b)</sup> 1: Tetrapropyldiboran(6) (TPDB), unverdünnt; 2: (9-BBN)<sub>2</sub>, in Mesitylen. – <sup>c)</sup> Bestimmt mit 2-Ethylhexanol,  $T \leq 70^\circ\text{C}$ . – <sup>d)</sup> HZ, HZ<sub>BBN</sub>: Zu den Abkürzungen und Definitionen vgl. Lit.<sup>9)</sup>

und 2 h auf etwa  $120^\circ\text{C}$  (Bad) erhitzt (Verbrauch: 126 ml 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Von überschüssigem TMANO wird abfiltriert, zum Filtrat werden 2 ml  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [Zerstören von restlichem TMANO] gegeben und das Toluol wird unter Atmosphärendruck, dann i. Vak. (Bad:  $T < 45^\circ\text{C}$ ) abdestilliert. 40 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden zugegeben (Niederschlag) und bei Atmosphärendruck (bis  $85^\circ\text{C}$  Badtemp.) abdestilliert. Nach Entfernen von allem Leichtflüchtigen i. Vak. (0.01 Torr, Bad:  $T < 60^\circ\text{C}$ ) verbleiben 5.8 g Bor-freier (Flammenprobe), gelblicher, viskoser Rückstand, der nach *O*-Acetylieren mit

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin ein Produktgemisch mit 2% A1, 5.4% A3, 15.4% A4, 22.9% A6, 16.7% A10 und 26.1% A13 liefert (GC).

A1, A4, A6–A13 aus Anthracen (A3) und TPDB (1.0:14.4) [3 gleichgroße Ansätze Ia–Ic (vgl. Tab. 6) bei unterschiedlichen Reaktionszeiten]: Eine Suspension von 1.0 g (5.6 mmol) A3 in 5 ml (3.7 g) TPDB (8.67% Hydrid-H) (32 mmol  $\text{>BH}$ -Boran) wird  $x$  h ( $x = 1, 3$  und 16) auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Entfernen von allem Flüchtigen bei Raumtemp. i. Vak. wird mit wäßrig-alkalischem



Tab. 5. Analytische Daten zur  $\text{>BH}$ -Boran-Reaktion der Arene vom Phenanthren-Typ

Verbindung			Bedingungen					Ergebnisse	
Formel (Molmasse)	mg	mmol	Art <sup>b)</sup>	Reagenz <sup>a)</sup>		Zeit (min)	Temp. (°C)	Nicht verbr. $\text{>BH}$ -Reagenz (mmol) <sup>c)</sup>	Kennzahl <sup>d)</sup> HZ (gerundet)
				mg	mmol $\text{>BH}$				
Phenanthren (Ph) (178.2)	215.9	1.21	1	731.0	5.43	120	130	5.38	~ 0
	127.8	0.72	1	607.3	5.26	360	130	5.24	0
	144.2	0.81	1	605.2	5.24	120	150	5.20	0
Chrysen (228.3)	119.7	0.52	1	885.0 <sup>x)</sup>	6.57	120	130	6.58	0
	74.0	0.32	1	591.6	5.13	360	130	5.11	0
				x) In 2 ml Mesitylen, ab $-120^\circ\text{C}$ gelöst; bei Raumtemp. Nd.					
Triphenylen (228.3)	227.8	0.98	1	729.0 <sup>x)</sup>	5.41	120	130	5.41	0
				x) In 2 ml Mesitylen, bei $130^\circ\text{C}$ gelöst, Nd. beim Abkühlen					
3,4-Benz- phenanthren (228.3)	195.3	0.85	1	759.5	5.64	240	$130^y)$	5.37	0.3
				y) Ab $-50^\circ\text{C}$ gelbe, klare Lösung, kein Nd. beim Abkühlen auf Raumtemp.					
Picen (278.3)	81.3	0.29	1	689.4	5.12	120	$130^y)$	5.12	0
				y) Bleibt ungelöst					
Pyren (202.1)	357.4	1.77	1	814.4	6.05	120	$130^y)$	6.02	0
	150.1	0.74	1	618.6	5.36	360	130	5.35	0
				y) Ab $115^\circ\text{C}$ gelöst					
Perylen (252.31)	171.9	0.68	1	835.5 <sup>x)</sup>	6.21	120	130	6.18	0
	344.3	1.36	1	924.0 <sup>o)</sup>	6.86	120	130	6.79	0
				x) In 2 ml Mesitylen bei $130^\circ\text{C}$ ungelöst o) In 2 ml Dibutylether bei $130^\circ\text{C}$ ungelöst					

<sup>a)</sup> Verwendet wurde **1** mit 7.43–8.67 %  $\text{>BH}$ -Boran-Gehalt. – <sup>b)</sup> **1**: Tetrapropyldiboran(6) (TPDB) unverdünnt; **2**: (9-BBN)<sub>2</sub>, in Mesitylen. – <sup>c)</sup> Bestimmt mit 2-Ethylhexanol,  $T \geq 70^\circ\text{C}$ . – <sup>d)</sup> HZ: Zu der Abkürzung und Definition vgl. Lit.<sup>9)</sup>

$\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert und anschließend mit  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin *O*-acetyliert; GC-Analysen vgl. Tab. 2 Spalten Ia–Ic. Aus dem Produkt der 1-h-Reaktion erhält man mit PSC (Kieselgel-Platten, 2 mm Schichtdicke, Hexan) zwei Komponenten.

A10 (0.21 g):  $R_f = 0.6$ . – Schmp.  $103\text{--}104^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.4$  (s), 132.8 (s), 132.7 (s), 127.5 (d), 127.4 (d), 126.2 (d), 69.6 (d), 25.4 (t), 21.1 (q). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.81$  (s, 2H), 7.78 (dd, 2H), 6.14 (m, 2H), 2.16 (m, 4H), 2.14 (s, 6H).

A13 (0.28 g):  $R_f = 0.5$ . – Schmp.  $105\text{--}106^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.2$  (s), 170.1 (s), 132.9 (s), 132.3 (s), 132.0 (s), 131.4 (s), 127.6 (d), 127.1 (d), 126.8 (d), 126.6 (d), 126.1 (d), 125.4 (d), 68.9 (d), 67.2 (d), 34.4 (t), 33.9 (t), 21.1 (q, 2C). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.77$  (m, 3H), 7.61 (s, 1H), 7.43 (m, 2H), 6.23 (t, 1H), 5.25 (m, 1H), 3.26 (dd, 1H), 3.13 (dd, 1H), 2.52 (dt, 1H), 2.16 (dt, 1H), 2.14 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).

Die wie oben durchgeführte PSC-Trennung der Produkte aus der 16-h-Reaktion liefert A6.

A6 (0.24 g):  $R_f = 0.7$ . – Schmp.  $66\text{--}68^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.4$  (s), 134.0 (s), 132.3 (s), 132.0 (s), 131.9 (s), 127.1 (d), 126.8

(d), 126.1 (d), 125.9 (d), 125.0 (d), 124.9 (d), 65.5 (d), 34.6 (t), 27.9 (t), 26.3 (t). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.76$  (m, 1H), 7.73 (m, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.44 (t, 1H), 7.41 (t, 1H), 5.33 (m, 1H), 3.31 (dd, 1H), 3.07 (dd, 1H), 3.02 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 2.09 (s, 3H).

A1, A4–A12, A14 aus Anthracen (A3) und TEDB: Eine Suspension von 3.0 g (16.8 mmol) A3 in 8 ml (5.76 g) TEDB (1.30% Hydrid-H) (ca. 75 mmol  $\text{>BH}$ -Boran) wird im 100-ml-Autoklaven 64 h auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. I. Vak. wird alles Flüchtige entfernt und anschließend werden 3.2 g brauner, viskoser Rückstand mit wäbrig-alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert, dann wird mit  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin *O*-acetyliert; GC-Analyse s. Tab. 2, Spalte IIa.

A1, A2 und A4–A14 aus Anthracen (A3) und  $[\text{D}_2]\text{TEDB}$ : Eine Suspension von 1.0 g (5.6 mmol) A3 in 5 ml (3.6 g)  $[\text{D}_2]\text{TEDB}$  (1.37%  $\text{>BD}$ ) (49.3 mmol  $\text{>BD}$ -Boran) wird in einem 100-ml-Stahlautoklaven 20 h auf  $150^\circ\text{C}$  unter Schütteln erhitzt. Nach Entfernen von allem Leichtflüchtigen i. Vak. werden 1.26 g Rückstand mit wäbrig-alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert und anschließend wird mit  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin *O*-acetyliert: 1.1 g Produkt, mit GC/MS ( $\text{Cl}/\text{NH}_3$ ) analysiert, s. Tab. 2, Spalte IIb.

## Produkte aus Phenanthren (PH)

[9-D<sub>1</sub>]PH und [9,10-D<sub>2</sub>]PH aus PH mit [D<sub>2</sub>]TEDB: Eine Suspension von 0.5 g (2.8 mmol) PH in 1 ml (0.72 g) [D<sub>2</sub>]TEDB (1.37% >BD) (ca. 10 mmol >BD-Boran) und 5 ml Neohexan wird in einem 100-ml-Stahlautoklaven unter Rühren 40 h auf 150°C erhitzt. Nach Entfernen von allem Leichtflüchtigen i. Vak. wird das feste Produkt aus Ethanol umkristallisiert. — MS: m/z = 178 [M<sup>+</sup>] (86% [D<sub>0</sub>]PH), 179 [M<sup>+</sup>] (11% [9-D<sub>1</sub>]PH), 180 [M<sup>+</sup>] (3% [9,10-D<sub>2</sub>]PH).

## CAS-Registry-Nummern

A1: 2141-42-6 / [D<sub>1</sub>]A1: 118762-21-3 / [D<sub>2</sub>]A1: 118762-22-4 / [D<sub>3</sub>]A1: 118762-23-5 / A1 [2,3-(Pr<sub>2</sub>B)]: 118762-15-5 / A3: 120-12-7 / A3 (2-Me): 613-12-7 / A3 (9,10-Me<sub>2</sub>): 781-43-1 / [D<sub>1</sub>]A4: 118762-24-6 / [D<sub>2</sub>]A4: 118762-25-7 / [D<sub>3</sub>]A4: 118762-26-8 / A5: 118762-34-8 / [D<sub>1</sub>]A5: 118762-35-9 / [D<sub>2</sub>]A5: 118762-36-0 / [D<sub>3</sub>]A5: 118762-37-1 / A6: 82271-80-5 / [D<sub>1</sub>]A6: 118762-27-9 / [D<sub>2</sub>]A6: 118762-28-0 / [D<sub>3</sub>]A6: 118762-29-1 / A7: 118762-18-8 / A8: 113162-76-8 / A9: 118762-33-7 / A10: 118762-16-6 / A11: 118762-19-9 / A12: 110273-12-6 / A13: 118762-17-7 / A14: 118762-20-2 / N1: 119-64-2 / [D<sub>1</sub>]N1: 118762-30-4 / [D<sub>2</sub>]N1: 118762-31-5 / N1 [2,3-(Pr<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>]: 118762-14-4 / N2: 447-53-0 / [D<sub>1</sub>]N2: 118762-32-6 / N3: 91-20-3 / N3 (1-Et): 1127-76-0 / N3 (2-Et): 939-27-5 / N3 (1,4-Me<sub>2</sub>): 571-58-4 / N3 (2-Ph): 612-94-2 / [D<sub>1</sub>]N3: 1602-38-6 / N4: 21503-12-8 / N5: 71601-10-0 / N8: 57055-36-4 / [D<sub>x</sub>]N8: 118762-41-7 / 9-BBN: 280-64-8 / [9-D<sub>1</sub>]PH: 4819-99-2 / PH: 85-01-8 / [D<sub>2</sub>]PH: 70146-39-3 / TEDB: 12081-54-8 / TPDB: 22784-01-6 / 1,2-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 135-01-3 / Ph<sub>3</sub>CH: 519-73-3 / Ph<sub>2</sub>: 92-52-4 / 1,2,4-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>: 877-44-1 / Terphenyl: 26140-60-3 / Fluoren: 86-73-7 / Picen: 213-46-7 / Pyren: 129-00-0 / Perylen: 28350-87-0 / Chrysen: 218-01-9 / Pentacen: 135-48-8 / Mesitylen: 108-67-8 / Triphenylen: 217-59-4 / Naphthacen: 92-24-0 / Acenaphthen: 83-32-9 / Acenaphthylen: 208-96-8 / Benz[a]anthracen: 56-55-3 / [D<sub>1</sub>]Diacetoxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen: 118762-38-2 / [D<sub>2</sub>]Diacetoxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen: 118762-39-3 / [D<sub>3</sub>]Diacetoxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen: 118762-40-6

<sup>1)</sup> Auch 87. Mitteilung über Borverbindungen; 86. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 955.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> D. T. Hurd, *J. Amer. Chem. Soc.* **70** (1948) 2053. — <sup>2b)</sup> D. T. Hurd, *Chemistry of the Hydrides (The Hydrides of the Group III Elements — Boron — The Reactions of Diborane with Hydrocarbons)*, S. 86–88 (Alken-Hydroborierung und Aren-Borylierung), J. Wiley & Sons, New York 1952. — <sup>2c)</sup> R. Köster, K. Reinert, K.-H. Müller, *Angew. Chem.* **72** (1960) 78. — <sup>2d)</sup> R. Köster, *Aromatische Triorganoborane in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Hrsg.), S. 166f., Thieme, Stuttgart 1982.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> P. Paetzold, J. Hoffmann, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3724. — <sup>3b)</sup> R. Köster, *Dihalogen-organo-borane in Methoden der Organischen*

*Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Hrsg.), S. 439f., Thieme, Stuttgart 1982.

- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> R. Köster, K. Reinert, *Angew. Chem.* **71** (1959) 531. — <sup>4b)</sup> Vgl. Lit.<sup>2d)</sup>, S. 149ff.
- <sup>5)</sup> R. Köster, G. Benedikt, W. Fenzl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **702** (1967) 197.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> R. Köster, G. Willemsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1843. — <sup>6b)</sup> Vgl. Lit.<sup>2d)</sup>, S. 162. — <sup>6c)</sup> R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **75** (1963) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 323.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> R. Köster, K. Iwasaki, *Adv. Chem. Ser.* **42** (1964) 148. — <sup>7b)</sup> R. Köster, *Amino-diorgano-borane in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Hrsg.), S. 46, Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **720** (1968) 23. — <sup>8b)</sup> R. Köster, *Amino-hydro-organo-borane in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Hrsg.), S. 131, 136, Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>9)</sup> R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2850, dort S. 2862.
- <sup>10)</sup> Falls H<sub>2</sub> anstelle von Ar verwendet wird, ist bei den angewandten Bedingungen [T < 150°C/p(H<sub>2</sub>) < 1 atm] keine H<sub>2</sub>-Aufnahme festzustellen.
- <sup>11)</sup> R. Köster, *Umwandlung von Organobor-Verbindungen durch Oxydeborierung in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Hrsg.), S. 331ff., Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>12)</sup> Vgl. Lit.<sup>11)</sup>, S. 335f.
- <sup>13)</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik von Organobor-Wasserstoff-Verbindungen in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Hrsg.), S. 440f., Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>14)</sup> Die hohen [D<sub>6</sub>]-Anteile von N1–N3 aus der [D]-Acetolyse des Boryltetralin-Gemischs sind auf die Konzentrierung der Borfreien Produkte im untersuchten Destillat zurückzuführen.
- <sup>15)</sup> Eine intermolekulare Hydrodeborierung kann ausgeschlossen werden, da aus 1,2-Dihydronaphthalin (N2)/TPDB bei 140°C auch nach 16 h kein Tetralin gebildet wird.
- <sup>16)</sup> Reines [D<sub>2</sub>]TEDB reagiert bei 140°C unter >BD/>CH-Austausch und Abspaltung von [D<sub>x</sub>]Ethan (ca. 20%). Die Alkohololyse des verbleibenden Boran-Gemischs liefert ein H<sub>2</sub>/HD-Gemisch mit 90% H<sub>2</sub>.
- <sup>17)</sup> M. Yalpani, T. Lunow, R. Köster, *Chem. Ber.* **122** (1989) 687, nachstehend.
- <sup>18)</sup> GC-Analysen: G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- <sup>19)</sup> MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **3** (1973) 359. — <sup>20b)</sup> R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut, W. Frenzl, *Angew. Chem.* **83** (1971) 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 748.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 141ff. — <sup>21b)</sup> R. Köster, *Diorgano-hydro-borane in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Hrsg.), S. 333, Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> R. Köster, G. Griażnow, W. Larbig, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **672** (1964) 1, dort S. 27. — <sup>22b)</sup> Vgl. Lit.<sup>21b)</sup>, S. 338ff.
- <sup>23)</sup> R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704** (1967) 70.

[284/88]