

Darstellung und strukturelle Charakterisierung der *p*-Formylbenzolboronsäure

Herta Feulner, Gerald Linti und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. April 1990

Key Word: Benzeneboronic acid, *p*-formyl-**Contributions to the Chemistry of Boron, 206¹⁾. – Preparation and Structural Characterization of *p*-Formylbenzeneboronic Acid**

The Grignard compound prepared from 1-bromo-4-(diethoxy-methyl)benzene in tetrahydrofuran reacts with tri-*n*-butoxyborane to produce the title compound in 78% yield after hydrolytic workup. The molecule crystallizes in the triclinic

space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, its $B(OH)_2$ group showing extensive intermolecular hydrogen bonding. The formyl group is disordered.

p-Formylbenzolboronsäure (1) erhält man nach Torsell²⁾ durch Hydrolyse von *p*-(Dibrommethyl)benzolboronsäure. Da wir Probleme bei der Dibromierung der *p*-Tolylboronsäure³⁾ mit *N*-Bromsuccinimid hatten, suchten wir nach einem alternativen Syntheseweg, den die Reaktionsfolge (1) beschreibt. Diese Darstellung einer Boronsäure⁴⁾ liefert über alle Stufen hinweg **1** mit 70% Ausbeute. Das Anspringen der Grignard-Reaktion nach (1b) forderte Ultraschallaktivierung.

1 ist in Wasser und Acetonitril schwer löslich. Aus beiden Medien kristallisiert es in farblosen bis schwach gelblich gefärbten Nadeln, die dem triklinen System zugehören⁵⁾. In der Elementarzelle der Raumgruppe $P\bar{1}$ befinden sich 2 Moleküle. Die Formylgruppe ist fehlgeordnet. Die abschließende Verfeinerung mit einem Besetzungsfaktor 0.5 für die Atome O und H der Aldehydfunktion führte zu kompatiblen Temperaturparametern und rascher Konvergenz. Abb. 1 zeigt das 1-Molekül in ORTEP-Darstellung.

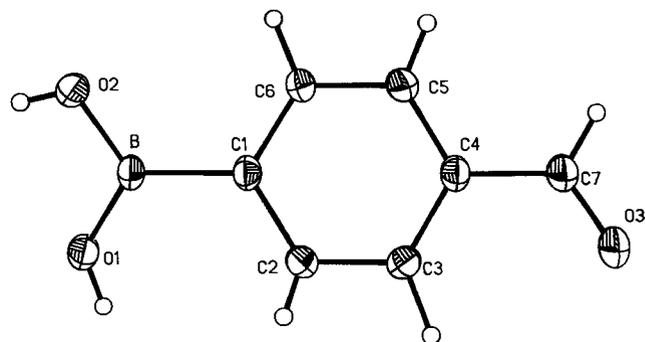
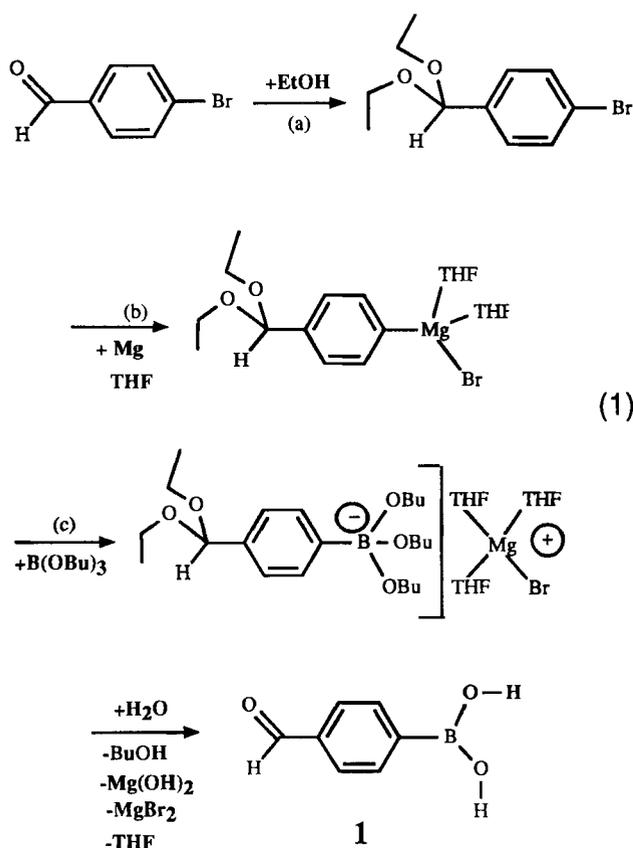


Abb. 1. ORTEP-Plot eines *p*-Formylbenzolboronsäure-Moleküls (1), thermische Ellipsoide entsprechen einer 30%-Wahrscheinlichkeitsskala. Bindungsabstände (in Å): B–C1 1.566(6), C1–C2 1.412(6), C2–C3 1.370(6), C3–C4 1.396(6), C4–C5 1.400(7), C5–C6 1.372(6), C6–C1 1.408(6), C4–C7 1.455(6), C7–O3 1.219(9), C7–O3a 1.222(9), B–O1 1.356(5), B–O2 1.365(5), O1–H7 0.84(5), O2–H8 0.79(7); Bindungswinkel (in °): B–C1–C2 121.6(4), C2–C1–C6 117.2(3), C1–C2–C3 122.0(4), C2–C3–C4 119.4(4), C3–C4–C5 120.0(4), C4–C5–C6 119.9(4), C5–C6–C1 121.5(4), C3–C4–C7 120.1(4), C4–C7–O3 124.3(5), C4–C7–O3a 125.9(5), O1–B–O2 117.9(4), O2–B–C1 121.1(3), O1–B–C1 121.0(3), B–O1–H7 132.3(37), B–O2–H8 103.6(47)

Die BO- und BC-Bindungsabstände entsprechen praktisch den in *p*-Brombenzolboronsäure gefundenen (1.54, 1.36 Å)⁶⁾. Die CC-Bindungen im Benzolring weichen in beiden Verbindungen z.T. deutlich vom Idealwert (1.395 Å) ab. Die Bindungen C2–C3 und C5–C6 sind deutlich kürzer als alle übrigen CC-Bindungen. Dies entspricht einer Verzerrung in Richtung einer chinoiden Struktur, die durch die Resonanzformeln $A \leftrightarrow B$ beschreibbar ist.

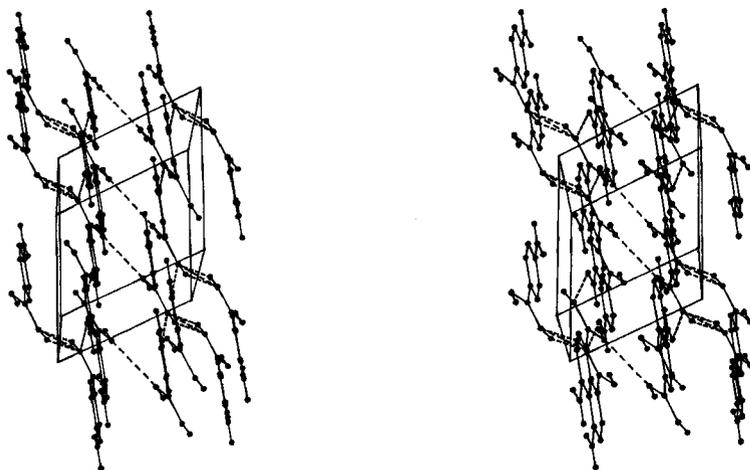
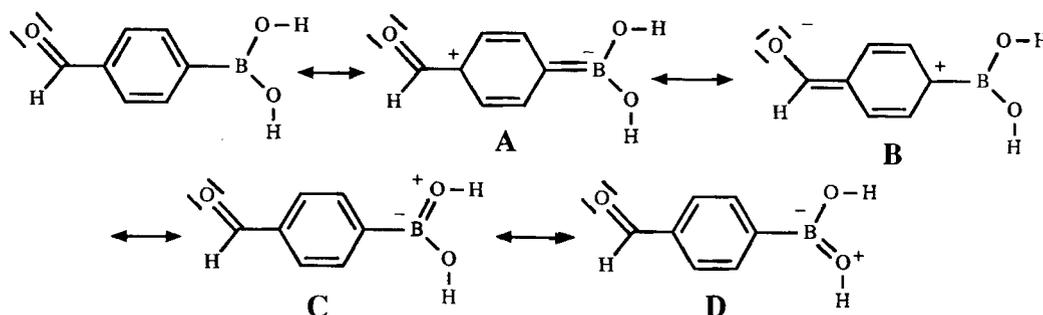


Abb. 2. Steeplot der Elementarzelle von 1, Aufsicht auf die *b,c*-Ebene längs der *a*-Achse, die um -20° gegen die Normalaufstellung verdreht wurde. H-Brückenbindungen sowie O...O-Kontakte sind mit gestrichelten Linien eingetragen



C und D repräsentieren den BO-Doppelbindungsanteil der $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppe⁷⁾. Der Carbonyl-CO-Abstand entspricht dem Normalabstand (1.215 Å). Während in *p*-Brombenzylboronsäure (Punktgruppe C_s) die BO_2 -Gruppe koplunar zum C_6 -Ring steht, liegt in **1** nur die CHO-Gruppe in der Ringebene (Interplanarwinkel 0.1°), während die BO_2 -Ebene um 21.5° gegen den Ring verdreht ist. Die HOB-Ebenen schließen mit der C1 – C6-Ebene einen Winkel von 19.9 bzw. 30.6° ein. Diese Anordnung ermöglicht im Kristall Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils zwei **1**-Molekülen (O1 – H7 ... O1b; 0.84, 2.07 Å, 155.9°). Ferner kommt es zur intermolekularen Wechselwirkung von H8 mit dem Carbonylsauerstoffatom (1.908 Å). Diese Wasserstoffbrückenbindungen zeigt Abb. 2.

1 löst sich mäßig gut in heißem Wasser, gut in wässriger 1 M KOH. Das ^{11}B -NMR-Signal zeigt mit $\delta = 1.4$ und $h_{1/2} = 86$ Hz ein tetrakoordiniertes Bor-Atom an, entsprechend der Borat-Bildung zu $[\text{OCH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_3]^-$. In Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Triethylamin liegt $\delta^{11}\text{B}$ hingegen bei 28.5 ($h_{1/2} = 134$ Hz), 28.3 ($h_{1/2} = 600$ Hz) bzw. 29. Dies entspricht Bor der Koordinationszahl 3; diese δ -Werte liegen im Bereich anderer $\text{R}'\text{B}(\text{OR})_2$ - bzw. $\text{R}'\text{B}(\text{OH})_2$ -Verbindungen ($\delta = 27 - 31$)⁹⁾. Danach ist Triethylamin weder in der Lage, an das Bor-Atom in **1** zu koordinieren, noch ein Proton zu abstrahieren.

Signale bei $\delta^1\text{H} = 10.05, 7.95, 7.93$ und 6.5 (breit) in Acetonitril stehen im Intensitätsverhältnis 1:(2:2):2 und entsprechen den CHO-, C_6H_4 - und $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppen. Da praktisch keine Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Signals in Acetonitril-Lösung feststellbar ist, dürfte **1** in Lösung monomer vorliegen. Ferner ist für **1** typisch das ^{13}C -NMR-Signal (in Dimethylsulfoxid) der Aldehyd-Gruppe bei $\delta = 192.5$. Das breite Signal des borständigen C-Atoms liegt bei $\delta^{13}\text{C} = 141$, die übrigen drei Signale des Benzolrings finden sich bei $\delta = 136.3, 133.8$ und 127.5 (Intensität 1:2:2). [Im Borat $\text{OCH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_3^-$ sind diese Signale alle um etwa 2.5 ppm zu höherem Feld verschoben.] Die ^{17}O -Resonanz der Aldehyd-

Gruppe wird bei $\delta = 562$, die der $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppe bei $\delta = 82$ (in DMSO) beobachtet.

Experimenteller Teil

4-Brombenzaldehyd-diethylacetal⁹⁾ wurde mit 84% Ausbeute erhalten, Sdp. $134^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr.

p-Formylbenzylboronsäure (**1**): 7.3 g (300 mmol) Mg-Späne werden mit 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) überschichtet und mit ca. 1 ml 1,2-Dibromethan aktiviert. Nach Abklingen der heftigen Reaktion pipettiert man die Lösung aus dem mit N_2 gefüllten Dreihalskolben ab, tropft 125 ml THF hinzu und etwa 1/3 einer Lösung von 64.0 g (247 mmol) des Acetals in 20 ml THF. Unter Rühren erwärmt man mit einem Wasserbad auf 35°C und bringt die Reaktion durch Einstrahlen von Ultraschall in Gang. Nach Anspringen der Grignard-Reaktion entfernt man das Wasserbad, tropft die Restmenge an Acetal zu, hält das Gemisch noch 1 h unter Rückfluß, überführt die Lösung in einen Tropftrichter und füllt mit THF auf 250 ml auf. Diese Lösung wird unter Rühren zu einem -68°C kalten Gemisch von 67 ml (250 mmol) $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und 100 ml THF getropft. Dabei bildet sich eine Suspension. Nach dem Auftauen wird noch 1 h gerührt. Von der dunkelrotbraunen Lösung wird alles Flüchtige bei 20°C i. Vak. (1 Torr) entfernt. Das zurückbleibende honigfarbene Öl löst sich in 200 ml Diethylether. Zutropfen von 160 ml eiskalter 1 M H_2SO_4 unter kräftigem Rühren bewirkt die Hydrolyse des Produkts. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Lösung dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach weitgehendem Entfernen des Ethers i. Vak. fügt man zum öligen Rückstand unter Rühren langsam so viel 30proz. KOH, bis die wässrige Phase alkalisch reagiert. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird $\text{H}_2\text{O}/\text{Butanol}$ als Azeotrop bei 35°C i. Vak. abdestilliert (eventuell ist diese Prozedur mit weiteren 50 ml Wasser zu wiederholen). Den Destillationsrückstand macht man mit 1 M

Tab. 1. Koordinaten der Nichtwasserstoffatome ($\times 10^4$) in Verbindung 1

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2488(6)	5708(5)	4301(5)	35(2)
C(2)	2154(6)	6124(6)	6214(6)	38(2)
C(3)	2168(7)	4743(6)	7606(6)	40(2)
C(4)	2498(6)	2867(6)	7139(6)	39(2)
C(5)	2841(7)	2404(6)	5254(6)	41(2)
C(6)	2843(6)	3798(6)	3870(6)	39(2)
C(7)	2508(7)	1385(6)	8604(6)	47(2)
B	2491(7)	7293(6)	2716(6)	36(2)
O(1)	1542(5)	9191(4)	3196(4)	49(1)
O(2)	3469(5)	6809(4)	809(4)	48(1)
O(3)	2227(13)	1659(10)	10278(10)	63(4)
O(3A)	2792(13)	-300(9)	8361(10)	62(3)

H₂SO₄ sauer, erhitzt 30 min unter Rückfluß und filtriert heiß vom orangebraun gefärbten Produkt ab. Beim Abkühlen des Filtrats fällt 1 aus. Der Filterkuchen wird noch 5–6mal mit je 20 ml heißem Wasser extrahiert und so weiteres 1 erhalten. Zweimaliges Umlösen der Rohfraktion aus heißem Wasser liefert 27.4 g (78%) 1 in fast farblosen, leicht gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 255–260°C (Lit.²⁾ 230–240°C). – IR (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3404, 3310 (Schulter) (νOH), 3208, 3068, 3053 (νCH), 1663 (νCO), 1107, 1082, 1041 (νBO₂), 981, 963, 837 (νBO₂), 737, 714, 657, 642, 626.

C₇H₇BO₃ (149.9) Ber. C 56.07 H 4.70 Gef. C 56.05 H 4.88

Röntgenstrukturanalyse von 1: Einkristall aus CH₃CN; Syntex-R3m-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator. – **Kristalldaten:** Kristallgröße 0.2 × 0.25 × 0.25 mm, $a = 7.323(2)$, $b = 7.459(2)$, $c = 7.464(2)$ Å, $\alpha = 82.89(0)$, $\beta = 68.68(0)$, $\gamma = 68.55(0)^\circ$, $V = 352.2$ Å³, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.419$ Mg/m³, $\mu = 0.10$ mm⁻¹, $F(000) = 158$; Meßtemperatur 20°C. – **Datensammlung:** $2\Theta = 2-50^\circ$ in $+/-h$, $+/-k$, $+/-l$, Reflexbreite 0.9°, Meßgeschwindigkeit 2.0–29.3°/min, 2 Kontrollreflexe nach je 48 Messungen, 2854 gemessene, 1252 symmetrieunabhängige, 1112 beobachtete [$I > 3\sigma(I)$] Reflexe. – **Strukturlösung und Verfeinerung:** Direkte Methoden (SHELXTL Plus), Verfeinerung mit voller Matrix, Nichtwasserstoff-Atome an-

isotrop, H-Atome als Reitermodell, fixiertes U_i ; Carbonyl-O- und Carbonyl-H-Atom fehlgeordnet mit Besetzungsfaktor 0.5 in die abschließende Verfeinerung einbezogen. 127 Parameter; $R = 0.0972$, $R_w = 0.181$; GOOF = 1.60, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0111(F)^2$, Reflexe:Parameter = 8.8:1; größte Restelektronendichte 0.33 e/Å³. Die Ortskoordinaten der Atome enthält Tab. 1¹⁰⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 87199-17-5 / 1-Brom-4-(diethoxymethyl)benzol: 34421-94-8

¹⁾ 205. Mitteilung: G. L. Wood, D. Dou, C. K. Narula, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1455.

²⁾ K. Torsell, *Arkiv Kemi* **10** (1957) 507.

³⁾ F. Beam, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1957) 4415.

⁴⁾ K. Torsell, E. N. V. Larsson, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 404.

⁵⁾ Strukturlösung und Verfeinerung in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 11.177(5)$, $b = 9.891(4)$, $c = 7.330(4)$ Å, $\beta = 118.37(3)^\circ$, $Z = 4$, konvergierte bei $R = 0.145$, $R_w = 0.151$. Die Formyl-Gruppe war ebenfalls fehlgeordnet. Eine Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe Cc , für die die Statistik nicht sprach, ergab noch schlechtere R -Werte.

⁶⁾ Z. V. Zvonkova, V. P. Glushkova, *Kristallografiya* **3** (1959) 559, zitiert in *Interatomic Distances, Supplement* (L. E. Sutton, Ed.), Special Publ. No. 18, Chem. Soc., London 1965.

⁷⁾ Dieser Abstand entspricht dem für Borsäure, Borsäureester bzw. Boroxinen gefundenen. Siehe Lit.⁶⁾.

⁸⁾ 124 von insgesamt 181 Verbindungen dieses Typs liegen in diesem Bereich, beispielsweise $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2(\text{CHCl}_3)$ 27.5, $\text{PhB}(\text{OH})_2(\text{EtOH})$ 28.4, $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2(\text{THF})$ 28.5, $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2(\text{THF})$ 29.5. Auszug aus der Datenbank „B-Base“, H. Nöth, E. Striedl in *Software-Entwicklungen Chemie* (F. Gausglitz, Ed.), **3** (1989) 101.

⁹⁾ Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Diethylacetalen in *Organikum*, S. 488, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981.

¹⁰⁾ Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Lcopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54754, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[124/90]