

Synthesen und Struktur von Diborylacetylenen[☆]

Hartmut Schulz, Gernot Gabbert, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, F. R. G.

Eingegangen am 12. Februar 1993

Key Words: Bis(boryl)acetylenes / Borylacetylenes / Bis(stannyl)acetylenes / Acetylene, boryl and stannyl derivatives / 1,3,2-Dioxaborole derivatives

Syntheses and Structure of Diborylacetylenes^{*}

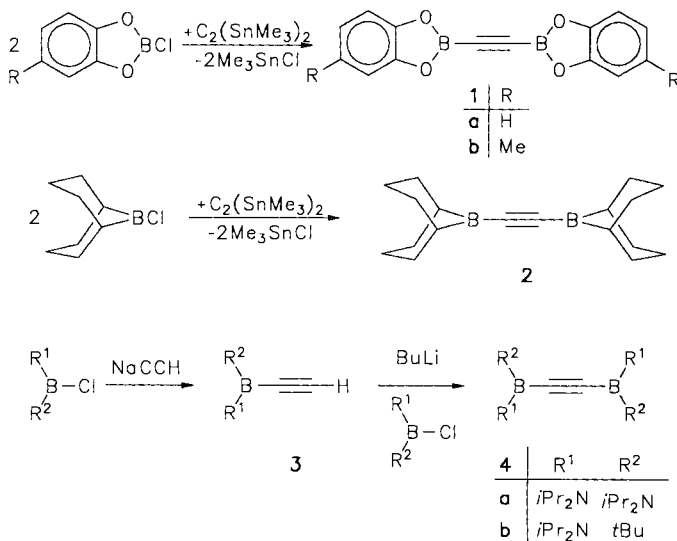
Reactions of bis(trimethylstannyl)acetylene with 2-chloro-1,3,2-benzodioxaborole derivatives or 9-chloro-9-borabicyclo[3.3.1]nonane lead to the corresponding diborylacetylenes **1a, b** and **2**. Sodium acetylide reacts with R^1R^2BCl to give

$R^1R^2BC\equiv CH$ (**3a, b**), which are converted to $R^1R^2BC\equiv CBR^1R^2$ (**4a, b**) by lithiation and subsequent treatment with more R^1R^2BCl ($R^1 = iPr_2N$, $R^2 = iPr_2N$ or tBu). X-Ray structure analyses are performed for **1a**, **4a**, and **4b**.

Stabile Diborylacetylene sind dann gut zugänglich, wenn das Bor mit Elektronendonoren wie Amino- oder Alkoxy-Gruppen substituiert ist. Wrackmeyer und Nöth^[1] haben sich aus bindungstheoretischem Interesse in den siebziger Jahren mit diesen Verbindungen beschäftigt und umfangreiche NMR-Untersuchungen durchgeführt. Das erste röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Derivat stammt von Meller et al.^[2]; sie erhielten Bis[(diisopropylamino)methoxyboryl]acetylen bei der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin/Na (1:2) mit Dichlor(diisopropylamino)boran in 1,2-Dimethoxyethan. Unser Interesse gilt dem synthetischen Potential von Diborylacetylenen als Edukte für neue borreiche Liganden in der Komplexchemie. Wir beschreiben hier Darstellung und Eigenschaften der neuen Diboryl-Derivate **1–4**.

stannyl)acetylen mit R^1R^2BCl unter Bildung von Diborylacetylenen und Me_3SnCl substituieren. Mit 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol und 2-Chlor-5-methyl-1,3,2-benzodioxaborol sind so die elektronisch stabilisierten Diborylacetylene **1a** und **1b** gut zugänglich. Bei Reaktionsführung in der Kälte und in großer Verdünnung werden Ausbeuten > 90% erreicht. **1a** und **1b** zeigen eine bemerkenswerte Stabilität: sie sublimieren bei $140^\circ C/10^{-2}$ Torr und sind im festen Zustand luftstabil.

Die Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)acetylen mit 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan führt zum Triorganoboran **2**, das nur sterisch stabilisiert und äußerst luftempfindlich ist. Bei der Sublimation treten große Verluste auf. Selbst unter Schutzgas tritt in der Kälte langsam Zersetzung ein. Dagegen ist das mit Diisopropylaminogruppen stabilisierte, aus dem Monoborylacetylen **3a** hergestellte Diborylacetylen **4a** luftstabil. Auch das kristalline **4b** zeigt eine gute thermische und hydrolytische Stabilität. Von den NMR-spektroskopischen Daten sind vor allem die ¹¹B-NMR-Werte und die ¹³C-Verschiebungen der sp-hybridisierten C-Atome von Interesse, da sie Informationen über den Bindungscharakter der B–C≡C–B-Einheit liefern. Die ¹¹B-NMR-Werte sind in **1a, b** ($\delta = 24, 23$), **2** ($\delta = 78$), **3a, b** ($\delta = 25, 35$) und **4a, b** ($\delta = 31, 39$) im Vergleich zu entsprechenden gesättigten Verbindungen ($\delta = 28–31$; $80–90$ bzw. $30–35$)^[1,5] leicht nach höherem Feld verschoben. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen für die acetylenischen Kohlenstoffatome liegen relativ zu denen der Dialkylalkine ($\delta = 70–90$) bei tiefem Feld (**1a, b**: $\delta = 93, 98$; **4a, b**: $\delta = 119, 125$). Besonders stark ist dieser Effekt beim Triorganoboran **2** erkennbar: $\delta = 141$. Diese Verschiebungen können durch einen partiellen Abfluß der Elektronendichte erklärt werden. Andererseits sind auch Anisotropieeffekte der Dreifachbindung zu berücksichtigen^[1].



Lappert^[3] sowie Wrackmeyer^[4] haben durch Spaltung der (Trimethylstannyl)alkin-Bindung mit Metallhalogeniden Übergangsmetallalkinyl-Verbindungen aufgebaut. Analog lassen sich die Trimethylstannylgruppen in Bis(trimethyl-

Röntgenstrukturanalysen von **1a**, **4a**, **4b**

Die Strukturen von **1a**, **4a** und **4b** stimmen mit den Ergebnissen für 1,2-Bis[(diisopropylamino)methoxyboryl]-

acetylen^[2] überein (Abb. 1–3). In der nahezu linearen Gruppierung B–C≡C–B ist der C–C-Abstand im Vergleich zu isolierten Dreifachbindungen (R–C≡C–R)^[6] geringfügig aufgeweitet (1.197–1.211 gegenüber 1.183 Å) und der B–C-Abstand gegenüber einer B–C-Bindung verkürzt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Strukturdaten der Monoborylalkyne Mes₂B–C≡C–Mes^[7] und [Ph–C≡C–BNMe₂]₂^[8]. Ob dies auf eine Delokalisierung zurückzuführen ist, läßt sich nicht sagen, da die Änderungen relativ gering sind. Andererseits ist die Aufweitung von Dreifachbindungen durch Delokalisierung allgemein sehr gering (1.192 gegenüber 1.183 Å)^[6]. Die Boratome sind in allen Verbindungen planar koordiniert. Während im (Diisopropylamino)methoxy-De-

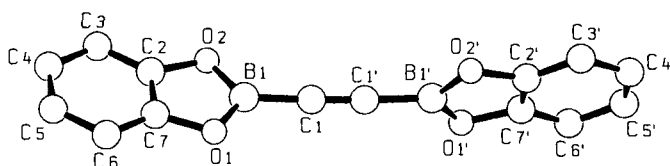


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**^[17]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C1' 1.197(3), B1–C1 1.522(3), B1–O1 1.380(2), B1–O2 1.375(2); C1'–C1–B1 177.4(2), C1–B1–O1 122.9(1), C1–B1–O2 124.8(1), O1–B1–O2 112.3(1)

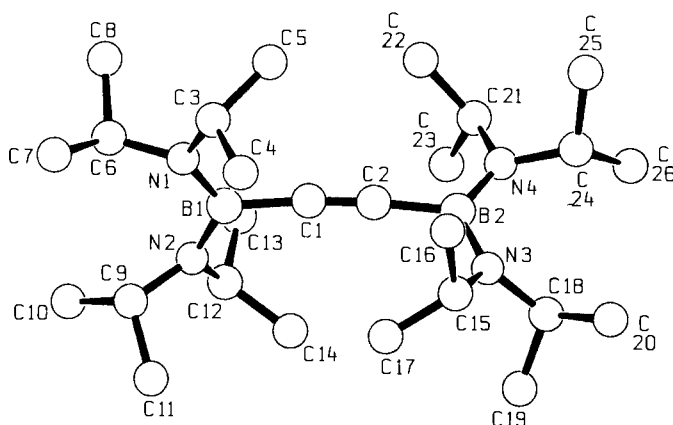


Abb. 2. Molekülstruktur von **4a**^[17]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.212(3), B1–C1 1.564(4), B2–C2 1.562(4), B–N 1.414–1.438(3); B1–C1–C2 175.3(2), B2–C2–C1 175.5(2)

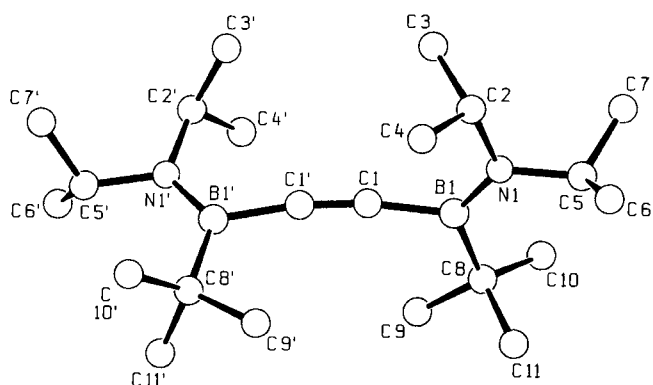


Abb. 3. Molekülstruktur von **4b**^[17]; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C1' 1.212(5), B1–C1 1.557(4), B1–N1 1.403(4), B1–C8 1.625(5); C1'–C1–B1 171.8(2), C1–B1–N1 119.9(3), C1–B1–C8 114.2(2), N1–B1–C8 125.8(2)

rivat die beiden Ebenen coplanar sind, stehen sie in **1a** (74.8°), **4a** (80.1°) und **4b** (79.9°) nahezu senkrecht zueinander. Dies ist in **4a** und **4b** auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Diisopropylamino- bzw. *tert*-Butylgruppen an beiden Boratomen zurückzuführen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. – NMR: Jeol-FX-90 (¹H, ¹³C, Standard waren die Restsignale im deuterierten Lösungsmittel, auf Tetramethylsilan umgerechnet). – MS: Varian MAT CH7. – Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt: C₆H₄O₂BCl^[9], CH₃–C₆H₃O₂BCl^[10], (iPr₂N)₂BCl^[11], iPr₂NBCl₂^[12] 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan^[13], (Me₃Sn)₂C₂^[14].

Bis(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)acetylen (1a), **Bis(5-methyl-1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)acetylen (1b)** und **Bis(9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)acetylen (2)**: 3.50 g (10.0 mmol) (Me₃Sn)₂C₂ und 22.0 mmol der entsprechenden Borkomponente (**1a**: 3.40 g C₆H₄O₂BCl; **1b**: 3.70 g CH₃C₆H₃O₂BCl, **2**: 3.50 g 9-Chlor-9-borabicyclo[3.3.1]nonan) werden jeweils in 40 ml Toluol gelöst und die Lösungen gleichzeitig bei –78 °C in 100 ml Toluol getropft. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **1a**, **1b** bei 140 °C/10^{–2} Torr sublimiert. **1a** und **1b** werden aus CH₂Cl₂, **2** aus Pentan umkristallisiert.

1a: 1.94 g (74%), Schmp. 128 °C. – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 24. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.27–7.20 (m, 4H, CH), 7.16–7.09 (m, 4H, CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.42, 123.58 und 112.91 (C_{ar}), 93 (br., BC). – MS (EI), *m/z* (%): 262 (78) [M⁺]. – C₁₄H₈B₂O₄ (261.8): ber. C 64.22, H 3.08; gef. C 63.66, H 3.15.

1b: 2.32 g (80%), Schmp. 125 °C. – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 23. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.15–6.91 (m, 6H, CH), 2.38 (s, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.49, 133.68 und 145.35 (C-*i*), 112.19, 123.99 und 113.41 (CH), 98 (br., BC), 21.37 (CH₃). – MS (EI), *m/z* (%): 290 (100) [M⁺].

2: 2.5 g (94%), Schmp. 108 °C. – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 78. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.10–1.95 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂), 1.90–1.70 (m, 16H, BCHCH₂), 1.30–1.17 [m, 4H, BCH(CH₂)₂]. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 141 (br., BC), 33.92 (BCHCH₂), 32 (br., BCH), 23.45 (CH₂CH₂CH₂). – MS (EI), *m/z* (%): 266 (100) [M⁺]. – C₁₈H₂₈B₂ (266.1): ber. C 81.26, H 10.61; gef. C 78.70, H 10.58. – *Borcarbid-Bildung.

[Bis(diisopropylamino)boryl]acetylen (3a): Zu einer Suspension von 6.00 g (128 mmol) Natriumacetylid in 50 ml THF werden bei 0 °C 31.0 g (128 mmol) Chlorbis(diisopropylamino)boran gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt, NaCl abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abkondensiert. Durch Destillation bei 52 °C/10 Torr wird **3a** rein erhalten; Ausb. 22.3 g (74%), Schmp. 27 °C. – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 25. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.43 [sept, 4H, CH(CH₃)₂], 2.53 (s, 1H, CH), 1.29 [d, 24H, CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (C₆D₆): Signal von BC nicht beobachtet; δ = 95 (br., CH), 47.33 [CH(CH₃)₂], 24.21 [CH(CH₃)₂]. – EI (MS), *m/z* (%): 236 (18) [M⁺], 221 (100) [M⁺ – Me], 193 (60) [M⁺ – C₃H₇]. – C₁₄H₂₉BN₂ (236.2): ber. C 71.19, H 12.37, N 11.86; gef. C 70.91, H 12.64, N 11.71.

[*tert*-Butyl(*diisopropylamino*)boryl]acetylen (**3b**): Analog zu **3a**: Aus 6.30 g (134 mmol) NaC₂H und 27.2 g (134 mmol) *t*Bu(*i*Pr₂N)BCl werden 15.0 g (61%) **3b** erhalten; Sdp. 93 °C/20 Torr. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.03 (sept, 1 H, CH), 3.01 (sept, 1 H, CH), 2.82 (s, 1 H, CH), 1.52 (d, 6 H, CH₃), 1.20 (s, 9 H, CH₃), 0.87 (d, 6 H, CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): Signal von BC nicht beobachtet; δ = 99.30 (HC), 49.62 (CH), 46.47 (CH), 30.56 (CH₃), 24.62 (CH₂), 21.45 (CH₃). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 36.2. — MS-EI, *m/z* (%): 193 (19) [M⁺], 178 (38) [M⁺ - Me], 136 (100) [M⁺ - CMe₃]. — C₁₂H₂₄BN (193.1): ber. C 74.63, H 12.53; gef. C 74.47, H 12.67.

Bis[bis(*diisopropylamino*)boryl]acetylen (**4a**): Zu einer Lösung von 3.4 g (14 mmol) **3a** werden bei 0 °C 14 mmol Butyllithium und nach Erwärmen auf Raumtemp. 3.5 g (14 mmol) Chlorbis(*diisopropylamino*)boran gegeben. Es wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend das ausgefallene LiCl abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation bei 120 °C/5 · 10⁻³ Torr erhält man 3.8 g **4a** (60%), Schmp. 73 °C. — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 31. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.62 [sept, 8 H, CH(CH₃)₂], 1.35 [d, 48 H, CH(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 119 (br., BC), 47 [CH(CH₃)₂], 24 [CH(CH₃)₂]. — MS (EI), *m/z* (%): 446 (18) [M⁺], 431 (59) [M⁺ - CH₃], 403 (100) [M⁺ - C₃H₇]. — C₂₆H₅₆B₂N₄ (446.4): ber. C 69.93, H 12.65, N 12.55; gef. C 69.87, H 12.85, N 12.47.

Bis[*tert*-butyl(*diisopropylamino*)boryl]acetylen (**4b**): Analog zu **4a** werden 5.00 g (26.0 mmol) **3b** mit 26 mmol BuLi deprotoniert und anschließend mit 5.30 g (26.0 mmol) *t*Bu(*i*Pr₂N)BCl umgesetzt; Ausb. 3.78 g (72%) **4b**, Schmp. 116 °C (Subl.). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.09 (sept, 2 H, CH), 3.07 (sept, 2 H, CH), 1.60 (d, 12 H, CH₃), 1.28 (s, 18 H, CH₃), 0.91 (d, 12 H, CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 125

(br., BC≡), 49.5 (CH), 46.2 (CH), 30.9 (CH₃), 25.0 (CH₃), 21.2 (CH₃), 21 (br., BC). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 39. — MS (EI), *m/z* (%): 360 (5) [M⁺], 345 (4) [M⁺ - CH₃], 303 (100) [M⁺ - CMe₃], 43 (29) [C₃H₇⁺]. — C₂₂H₄₆B₂N₂ (360.3): ber. C 73.35, H 12.87, N 7.78; gef. C 73.39, H 13.11, N 7.78.

tert-Butylchlor(*diisopropylamino*)boran: Zu 27.5 g (150 mmol) (*i*Pr₂N)BCl₂ in 100 ml Hexan werden bei Raumtemp. 150 mmol *t*BuLi-Lösung gegeben, danach wird LiCl abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 86 °C/10 Torr destilliert; Ausb. 22.5 g (73%). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.95 (sept, 1 H, CH), 3.10 (sept, 1 H, CH), 1.40 (d, 6 H, CH₃), 1.14 (s, 9 H, CH₃), 0.85 (d, 6 H, CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): Signal von BC nicht beobachtet; δ = 49.7 (CH), 47.0 (CH), 30.3 (CH₃), 23.8 (CH₃), 21.6 (CH₃). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 43. — MS (EI), *m/z* (%): 203 (6) [M⁺], 188 (81) [M⁺ - Me], 146 (15) [M⁺ - CMe₃], 43 (100) [C₃H₇⁺]. — C₁₀H₂₃BClN (203.6): ber. C 59.00, H 11.39; gef. C 59.20, H 11.34.

Kristallstrukturanalysen von **1a**, **4a** und **4b**^[15]: Tab. 1 enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, ω-Scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur für **4a** und **4b** wurde durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Direkten Methoden. Wasserstoffatome wurden für **1a** in gefundenen Lagen isotrop verfeinert, in **4a** und **4b** in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe (CH₃) mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren eingegeben. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86^[16] durchgeführt.

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen

	1a	4a	4b
Formel	C ₁₄ H ₈ B ₂ O ₄	C ₂₆ H ₅₆ B ₂ N ₄	C ₂₂ H ₄₆ B ₂ N ₂
Molmasse	261.8	446.4	360.3
Kristallsystem	rhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	Pnaa	P1	C2/c
a [Å]	7.091(5)	10.206(5)	23.166(15)
b [Å]	12.180(9)	10.852(5)	8.983(5)
c [Å]	14.595(11)	15.529(8)	18.031(11)
α [°]	90.0	74.43(3)	90.0
β [°]	90.0	74.34(3)	136.86(3)
γ [°]	90.0	80.94(3)	90.0
Zellvolumen [Å ³]	1261	1589	2566
Z	4	2	4
d [gcm ⁻³]	1.38	0.93	0.93
μ [cm ⁻¹]	0.6	0.3	0.3
Kristallgröße [mm]	0.4x0.4x0.5	0.3x0.6x0.7	0.6x0.7x0.8
Transmissionsber.	-	0.92-1.00	0.83-1.00
2θ _{max} [°]	52	46	50
Reflexe gemessen	1578	4417	2421
beobachtet (I > 2σ _I)	838	2711	1304
hkl-Bereich	8,15,18	± 11, ± 11,7	± 27,10,21
Verfeinerung			
anisotrop	O,C,B	N,C,B	N,C,B
isotrop	H	H	H
Zahl der Parameter	107	342	153
R	0.041	0.058	0.075
R _w	0.046	0.063	0.093
max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.2	0.2	0.2

- * Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.
^[1] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1086–1094.
^[2] A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1437–1439.
^[3] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 767–779.
^[4] A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer, W. Bensch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 233–242.
^[5] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR, Grundlagen und Fortschritte* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Bd. 14, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
^[6] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1987**, 1–19.
^[7] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853.
^[8] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972.
^[9] W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield, *J. Chem. Soc.* **1959**, *II*, 1529–1535.
^[10] Analog zur Vorschrift in Lit.^[9] aus 1,2-Dihydroxy-4-methylbenzol und BCl₃.
^[11] D. W. Aubrey, W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1786–1789.
^[12] Analog zur Vorschrift in Lit.^[11] aus HN(*i*C₃H₇)₂ und BCl₃.
^[13] H. C. Brown, S. U. Kulkarni, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 281–293.
^[14] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, C21-C25.
^[15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57175, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
^[16] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.
^[17] E. Keller, *SCHAKAL88*, Universität Freiburg, **1988**.

[55/93]