

Journal of Organometallic Chemistry, 174 (1979) 141–147
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE ADDITION VON TETRAHALOGENO-DIBORAN(4)-MOLEKÜLEN AN DIENE

WOLFGANG HAUBOLD * und KLAUS STANZL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Februar 1979)

Summary

The additions of one mol of B_2Cl_4 or B_2F_4 to 1,3-butadiene yield 1,4-bis(dihalogenoboryl)-2-butene, $X_2BCH_2CH=CHCH_2BX_2$. In the case of the chlorine compound a further molecule B_2Cl_4 can be added to the butene double bond. In the reaction of diboron tetrahalides with methyl-substituted conjugated or cumulated dienes we observed fast polymerisation of the hydrocarbons rather than addition reactions in almost all cases. The chemical and spectroscopic properties of the compounds are described.

Zusammenfassung

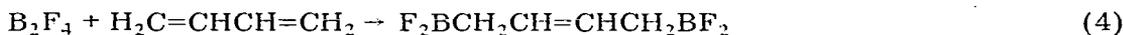
Die Anlagerung von einem Mol B_2Cl_4 oder B_2F_4 an 1,3-Butadien führt zum 1,4-Bis(dihalogenoboryl)-2-buten, $X_2BCH_2CH=CHCH_2BX_2$. Im Falle der Chlorverbindung lässt sich ein weiteres Molekül B_2Cl_4 an die Butendoppelbindung anlagern. Bei der Umsetzung von Dibortetrahalogeniden mit methylsubstituierten konjugierten oder kumulierten Dienen beobachteten wir in fast allen Fällen eine schnelle Polymerisation der Kohlenwasserstoffe aber kaum eine Anlagerungsreaktion. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen werden beschrieben.

Einleitung

Die Addition von Tetrahalogeno-diboran(4)-Molekülen, im folgenden Dibor-tetrahalogenide genannt, an einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist an zahlreichen Beispielen untersucht [1] und als eine *cis*-Anlagerung erkannt worden [2,3]. Das Verhalten von B_2X_4 gegenüber mehrfach ungesättigten CH-Verbindungen wurde am Beispiel des Acetylens [3,4], 1,3-Cyclohexadiens [5], Cyclopropens [6], Vinyl- und Methylencyclopropans [7] studiert. In einer sehr frühen Arbeit berichten Schlesinger und Mitarbeiter [8] u.a. auch über das Ver-

XI ist charakterisiert durch ein breites ^{11}B -NMR-Signal, durch ein 16 Linien Multiplett im Bereich von 1.3 bis 3.3 ppm des Protonenspektrums und die in CCl_4 aufgenommenen Schwingungsspektren, die keine Banden für olefinische CH- oder C=C-Schwingungen aufweisen.

Aus B_2F_4 und 1,3-Butadien entsteht bei verlängerter Reaktionszeit das entsprechende 1,4-diborylierte 2-Buten XII.



(II)

(III)

(XII)

Das Massenspektrum von XII gibt Aufschluss über die Bruttozusammensetzung, das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei komplexe Multipletts für die CH_2 - und $=\text{CH}$ -Protonen im Intensitätsverhältnis 2/1, und ebenso entsprechen die Schwingungsspektren von XII wie im Falle von IX der Erwartung.

In der Reihe der substituierten Butadiene, d.h. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (IV), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (V), $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ (VI) and $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ (VII), wurde nur beim Isopren IV eine 1,4-Addition gefunden, deren Endprodukt aber nicht immer mit aufriedenstellender Genauigkeit charakterisiert werden konnte. Bei allen anderen Dienen beobachteten wir, dass eine durch die Lewisäure B_2X_4 katalysierte Polymerisation schneller abläuft als eine Addition. Auch wenn die Umsetzung in n-Pentan durchgeführt wurde, trat bei -130°C , dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels, bereits eine Gelbfärbung auf, die beim weiteren Erwärmen zunahm. Der grösste Teil des eingesetzten Dibortetrahalogenids, das selbst thermolabil ist, konnte unverändert zurückerhalten werden.

Die schnelle, eine Addition verhindernde Polymerisation tritt auch beim 2-Methyl-2,3-pentadien, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_3$, auf. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb -78°C werden bis 80% des eingesetzten B_2Cl_4 , aber kein Kohlenwasserstoff zurückerhalten. Katalytische Mengen BCl_3 führen ebenfalls schon bei tiefen Temperaturen zur Polymerisation.

Diskussion

Für die *cis*-Anlagerung von B_2X_4 -Molekülen an einfache Olefine wird ein Vierringübergangszustand angenommen [2], bei dem eine bindende Wechselwirkung zwischen dem höchsten besetzten Orbital des Kohlenwasserstoffs und dem tiefsten unbesetzten Orbital des B_2X_4 -Moleküls zustande kommt. Beide Orbitale besitzen die dafür geeignete Symmetrie. Die Weiterreaktion unter Knüpfung der B—C- und Spaltung der B—B-Bindung führt zum *cis*-Produkt. Der gleiche Verlauf wäre für eine 1,2-Anlagerung an 1,3-Butadiene anzunehmen (Fig. 1a). Für die aufgefundenene 1,4-Borylierung kann dagegen kein entsprechender Übergangszustand angenommen werden. Bei der in Fig. 1b gezeigten *cis*-oiden Konformation von C_4H_6 und einem ebenen B_2X_4 -Molekül besitzen das höchste besetzte und das tiefste nicht besetzte Orbital ungleiche Symmetrie. Erst eine Konformationsänderung an einem oder beiden Molekülen, dazu sind in beiden Fällen nur geringe Energien erforderlich, ermöglicht eine optimale Wechselwirkung. Das Dibortetrahalogenid müsste aus der ebenen Anordnung mit D_{2h} -Symmetrie in eine Konformation mit D_{2d} -Symmetrie und senkrecht

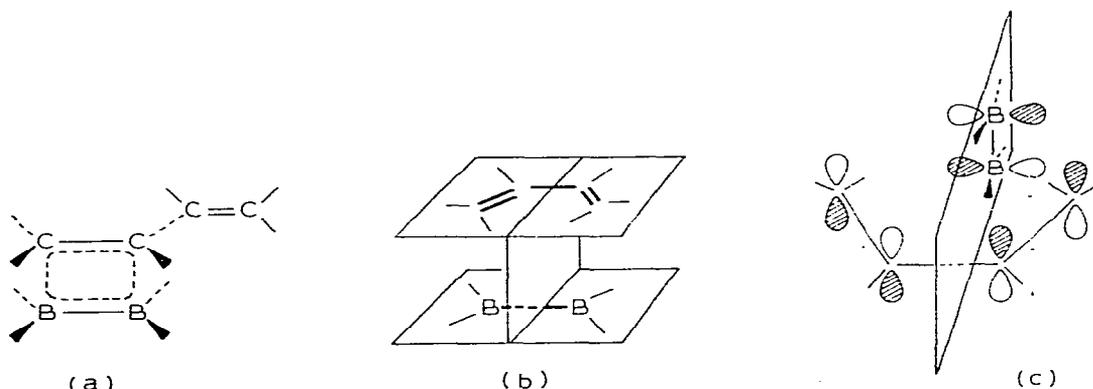


Fig. 1.

zueinander angeordneten Bor- p_z -Orbitalen übergehen. Eine geringe Drehung in der C(2)—C(3)-Achse des C_4H_6 würde die Ausbildung eines Übergangszustandes mit bindender Wechselwirkung erleichtern. Eine vierte mögliche Molekülanordnung zeigt Fig. 1c. Welcher der diskutierten Reaktionsabläufe der richtige ist, sollte sich durch die Untersuchung des Verhaltens von substituierten 1,3-Dienen entscheiden lassen.

Die Erschwerung oder Erleichterung eines Übergangszustands bei substituierten, sterisch anspruchsvolleren Butadienen sollte gegebenenfalls zu anderen als reinen 1,4-Borylierungen führen. Die bevorzugte Polymerisation dieser Moleküle erlaubt keine Antwort auf die gestellte Frage.

Der Beweis der 1,4-Anlagerung an unsubstituiertes 1,3-Butadien lässt sich mit spektroskopischen Mitteln und auf chemischem Wege erbringen. Die Frage, ob das reine *cis*-Produkt von IX oder ein *cis/trans*-Gemisch vorliegt, ist nicht ganz geklärt. Das bei der Hydrolyse und Oxidation von IX entstehende *cis*-Dihydroxi-2-buten macht einen sterisch eindeutigen Ablauf wahrscheinlich. Mit Hilfe der Schwingungsspektren von IX lässt sich das Vorliegen der reinen *cis*-Verbindung nicht zweifelsfrei beweisen, wie dies beim Borylierungsprodukt von Acetylen [3] möglich war. Da IR- und Raman-spektren bei Raumtemperatur vermessen wurden, ist nicht auszuschließen, dass IX unter diesen Bedingungen bereits teilweise in die *trans*-Form umgewandelt vorlag.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit Hilfe der Standardhochvakuumtechnik durchgeführt [10]. Zur Aufnahme der Spektren standen folgende Messgeräte zur Verfügung: ^{11}B -NMR-Spektren: Jeol Kernresonanzspektrometer JNM-C-60-HL; 1H -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WP-60 der Fa. Bruker AG (für Verbindung IX auch ein HFX-90 Gerät).

δ -Werte mit positivem Vorzeichen bedeuten Verschiebungen zu niedrigerer Feldstärke relativ zum Standard. Für ^{11}B -Daten wurde $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, für 1H -Werte TMS als Standard und $CDCl_3$ als Lösungsmittel verwendet.

Ramanspektren: Coderg Spektrophotometer PH O, Anregung mit der blau-

grünen (4880 Å) bzw. gelbgrünen (5145 Å) Linie eines Argonlasers, Aufnahmebereich 4000 bis 100 cm^{-1} ; Infrarotspektren: Perkin—Elmer Spektrophotometer Modell 457, Aufnahmebereich 4000 bis 250 cm^{-1} ; Massenspektren: Massenspektrometer Varian MAT 111 mit Direkteinlass.

B_2Cl_4 [11] und B_2F_4 [12] wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt. Die untersuchten Kohlenwasserstoffe waren grösstenteils handelsübliche Chemikalien. 2-Methyl-2,3-pentadien erhält man aus 2-Methyl-2-buten, Tetra-bromkohlenstoff und Methyllithium [13]. Tetramethylallen konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Darstellung von 1,4-Bis(dichlorboryl)-2-buten, $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{BCl}_2$ (IX)

6.04 mmol 1,3-Butadien und 1.60 mmol B_2Cl_4 werden in kleinen Mengen bei -196°C so in ein evakuiertes Glasgefäss kondensiert, dass sich dünne Schichten des Kohlenwasserstoffs und des Borhalogenids abwechseln. Bei -78°C hat sich nach 15 min. alles verflüssigt, nach 2 Std. beginnt die Ausscheidung eines festen, kristallin aussehenden Stoffes. Unter gelegentlichem Schütteln hält man 24 Std. auf -78°C , pumpt bei -45°C alle flüchtigen Bestandteile ab und wiegt den Rückstand aus. Es werden 4.48 mmol reines Butadien als flüchtige Komponente zurückerhalten, ausserdem fallen 351 mg (theoretische Ausbeute 1.60 mmol oder 348.2 mg) IX an. Gef.: B, 9.2; Cl, 64.3; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 231. $\text{C}_4\text{H}_6\text{B}_2\text{Cl}_4$ (217.6) ber.: B, 9.92; Cl, 65.22%.

Anmerkung zur Arbeitstechnik. Die Reaktionspartner und der von ihnen gegebenenfalls zurückerhaltene Anteil werden gasvolumetrisch auf $\pm 1\%$ bestimmt, Endprodukte auf $\pm 2\%$ genau ausgewogen. Bei diesen 98 bis 100 proz. Umsätzen mit vollständiger Bilanzierung der Reaktionspartner zeigt die Analyse des Produkts erwartungsgemäss nur die Summe der nicht zurückgewonnenen Ausgangsverbindungen an.

Die Hydrolyse von IX wurde in Anlehnung an Literaturangaben [9] mit O_2 freiem Wasser bei 0°C durchgeführt, die Oxidation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung erreicht und das Diol durch Ausetthern gesammelt. Bei der gaschromatografischen Bestimmung zeigten das Oxidationsprodukt und die Vergleichssubstanz *cis*- $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ auf der ersten Säule gleiche Retentionszeiten (155 s), auf der zweiten wurden 123 bzw. 121 s gemessen.

Hewlett Packard Gaschromatograph 5710 A; 1. Säule: 10% Silicone Gum Rubber UCC-W-982 auf Chromosorb W-AW-DMCS 80/100; 2. Säule: 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W-HP 100/120

Spektroskopische Daten von IX

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Signal bei δ 58 ppm registriert, dessen Lage der Erwartung für ein Alkyldichlorboran entspricht und Anordnungen wie $(\text{CH}_2)_2\text{BCl}$ oder $\text{>C}=\text{CHBCl}_2$ ausschliesst. Das zur Strukturaufklärung wichtige ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 90 MHz (ohne Lösungsmittel) zwei Signale bei δ 3.00 und δ 6.10 ppm im Intensitätsverhältnis von 2.0/1.0; es handelt sich um ein breites Pseudodublett und ein 1/2/1-Pseudotriplett mit $^3J \approx 4\text{ Hz}$. Durch die benachbarte Borylgruppe erfahren die CH_2 -Protonen eine Hochfeldverschiebung, so dass sich in erster Näherung ein $\text{A}_2\text{A}'_2\text{XX}'$ -Spektrum (mit J_{AX} gross gegenüber den anderen Kopplungskonstanten) ergibt. Die Borkerne führen nur zu der bekannten Linienverbreiterung. Für die isomere Verbindung $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{CH}(\text{BCl}_2)$ -

CH=CH₂, die bei einer 1,2-Anlagerung gebildet würde, erwartet man ein sehr viel komplexeres A₂BYX₂-Spektrum; ausserdem müssten in diesem Fall die Signalgruppen im olefinischen Bereich und die im Hochfeldbereich mit gleicher Intensität auftreten.

Die Schwingungsspektren des Butenderivats IX enthalten als typische, eindeutig zuzuordnende Absorptionen Banden für olefinische und gesättigte CH-Gruppen und solche für zwei Arten von C=C Vibrationen (bei 1660 cm⁻¹ nur RE und 1640 cm⁻¹ RE und IR). Man findet ausserdem starke IR-Absorptionen bei 1060 und 1030 cm⁻¹ ($\nu(\text{B}-\text{C})$) sowie bei 922 und 970 cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{BCl}_2)$). Die stärkste Ramanlinie, verursacht durch die symmetrische BCl₂-Valenzschwingung, ist zum Dublett aufgespalten (573 und 600 cm⁻¹). Die Daten reichen nicht aus, um zwischen dem Vorliegen der reinen *cis*-Verbindung oder eines *cis/trans*-Gemisches zu unterscheiden. Tieftemperaturmessungen konnten weder im Falle der NMR- noch der Schwingungsspektren durchgeführt werden.

Darstellung von 1,2,3,4-Tetrakis(dichlorboryl)butan, Cl₂BCH₂CH(BCl₂)CH(BCl₂)CH₂BCl₂ (XI)

1.0 mmol 1,3-Butadien, 2.0 mmol B₂Cl₄ und 2.9 mmol n-Pentan werden "schichtweise" in ein Reaktionsgefäss kondensiert, das noch einen Magnetrührstab enthält. Nach einer 10 stdg. Reaktionszeit bei -78°C und einer gleich langen bei -45°C hält man am Ende, jeweils unter Rühren, noch 2 Std. auf 0°C. Alle bei -45/-21°C flüchtigen Anteile werden in eine auf -196°C gekühlte Falle gepumpt. Es sammeln sich darin 2.9 mmol n-Pentan, das nach Aussage des IR-Spektrums frei von BCl-Verbindungen und Butadien ist. Die zurückbleibende Substanz (gefunden 370 mg, berechnet 381 mg) spaltet beim Lagern BCl₃ ab. Die Spektren wurden sofort nach der Darstellung aufgenommen. Gef.: B, 10.8; Cl, 73.7. C₄H₆B₄Cl₈ (380.9) ber.: B, 11.34; Cl, 74.47%.

XI verursacht im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei δ 59 ppm (Halbwertsbreite 200 Hz). Nach eintägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur erscheint zusätzlich der scharfe Peak von BCl₃. Das Protonenspektrum besteht aus einem Multiplett mit 16 Linien (Halbwertsbreiten 2 bis 8 Hz) im Bereich zwischen δ 1.3 und 3.3 ppm. Auch unter Vernachlässigung einer B-C-H-Kopplung ist das A₂A'₂BB'-System mit grossen Linienbreiten zu komplex, um genauer analysiert werden zu können, zumal da C(2) und C(3) noch Chiralitätszentren darstellen.

Das in CCl₄ aufgenommene Ramanspektrum enthält bei 631 und 593 cm⁻¹ die starken, polarisierten Linien der sym. BCl₂-Valenzbewegung der zwei verschiedenartigen Dichlorborylgruppen. Banden für olefinische CH- oder C=C-Schwingungen treten nicht auf.

Darstellung von 1,4-Bis(difluorboryl)-2-buten, F₂BCH₂CH=CHCH₂BF₂ (XII)

8.0 mmol 1,3-Butadien und 2.0 mmol B₂F₄ werden "schichtweise" in ein evakuiertes Gefäss kondensiert. Die Mischung wird für 40 Std. auf -78°C erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion kurz auf -63 und -45°C gehalten. Bei -63°C lassen sich 6.2 mmol eines Gases abpumpen, bei dem es sich um 1,3-Butadien handelt, das mit wenig BF₃ verunreinigt ist.

Das Massenspektrum von XII (Anregungsenergie 80 eV) zeigt im Bereich von *m/e* 150-152 die Molekülpeakserie mit dem für ein B₂-Molekül erwarteten Iso-

topenmuster. Der Basispeak tritt bei m/e 49 ($^{11}\text{BF}_2^+$) auf.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht aus einem Multiplett im Bereich von δ 1.00 bis 2.18 ppm sowie einer zweiten Signalgruppe zwischen 4.83 bis 5.5 ppm. Das Intensitätsverhältnis beträgt 2.0/1.0.

Für die olefinischen und gesättigten CH-Gruppen findet man IR-Banden bei 3095 bzw. 2930 cm^{-1} , für die C=C-Schwingung eine Absorption bei 1640 cm^{-1} . Im Bereich von 1500 bis 1270 cm^{-1} treten die intensiven BF-Valenz- und CH-Deformationsschwingungen auf, die im einzelnen schwer zuzuordnen sind.

Reaktion von B_2Cl_4 und B_2F_4 mit überschüssigem Isopren $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH}_2$ (IV)

Mit Hilfe der oben beschriebenen Arbeitstechnik wurden die Reaktionen zwischen B_2Cl_4 bzw. B_2F_4 mit überschüssigem Isopren studiert. Der Anteil und die Reinheit des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs zeigen, dass nicht immer 100%ige Umsetzungen ablaufen. Nach Aussage des $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrums liegen auch geringe Anteile Bortrihalogenid im Rohprodukt vor. Infrarotspektroskopisch lassen sich wiederum olefinische CH- und C=C-Gruppen nachweisen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen für das Intensitätsverhältnis von Hochfeldsignalen zu olefinischen Protonensignalen den Wert 7/1 auf, wie es für ein Molekül $\text{X}_2\text{BCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{BX}_2$ erwartet wird. Für die 1,2-Additionsprodukte $\text{X}_2\text{BCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{BX}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $\text{X}_2\text{BCH}_2\text{CH}(\text{BX}_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ würde das Verhältnis 5/3 bzw. 6/2 betragen.

Auf die Beschreibung der Experimente mit den weiteren, im ersten Teil erwähnten Dienen kann verzichtet werden, da die prinzipiell gleiche Arbeitstechnik angewandt und keine bisher unbekanntes Verbindungen isoliert wurden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 34, Borverbindungen Teil 9, S. 219 ff., Springer Verlag Heidelberg, 1976.
- 2 R.W. Rudolph, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 4216; M. Zeldin, A.R. Gatti und Th. Wartik, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 4217.
- 3 W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allgem. Chem., 406 (1974) 171.
- 4 C. Chambers, A.K. Holliday und S.M. Walker, Proc. Chem. Soc., (1964) 286.
- 5 M. Zeldin und Th. Wartik, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 1337.
- 6 S. Rosen und M. Zeldin, J. Organometal. Chem., 31 (1971) 319.
- 7 W. Haubold und K. Stanzl, Chem. Ber., 111 (178) 2108.
- 8 P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry und H.I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 6368.
- 9 H.K. Saha, L.J. Glicenstein und G. Urry, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 37.
- 10 D.F. Shriver, The Manipulation of Air Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 11 A.G. Massay, D.S. Urch und A.K. Holliday, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 365.
- 12 A. Finch und H.I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 3573.
- 13 L. Skatteböl, Acta Chem. Scand., 17 (1963) 1683.