

Preliminary communication

EINE EINFACHE SYNTHESE VON 3-BOROLENEN. DIE DARSTELLUNG VON 1-PHENYL-3-BOROLEN

G.E. HERBERICH*, B. HESSNER und D. SÖHNEN

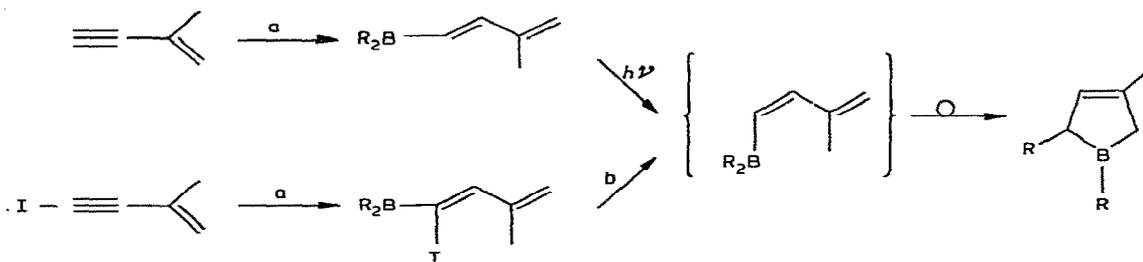
*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
 Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 22. April 1982)

Summary

The reactions of (1,3-diene)magnesium addition compounds with boron halides provide a simple route to 3-borolenes. 1-Phenyl-3-borolene, its trimethylamine adduct and tetramethylammonium (1,1-diphenylborata-3-cyclopentene) are described in detail.

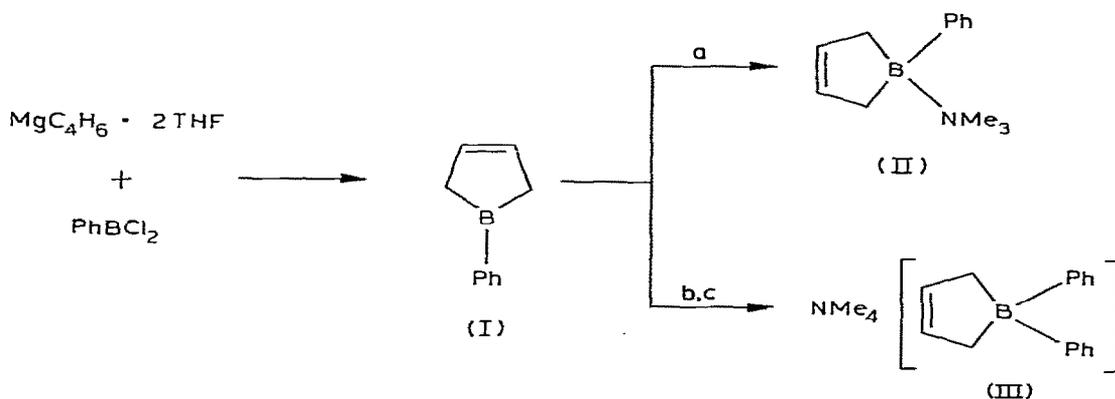
Die Klasse der 3-Borolene ist bisher ausschliesslich nach einer eleganten Methode von Zweifel et al. zugänglich [1,2]. Geeignete 1,3-Enine werden mit sekundären Boranen hydroboriert und in situ über die hypothetischen *cis*-1,3-Dienylborane zu 3-Borolenen cyclisiert (Schema 1). Die so erhaltenen 3-Borolene enthalten mit Notwendigkeit am B-Atom und an C(2) eine sperrige Alkyl-Gruppe und an C(2) und C(3) ein H-Atom. Kein 3-Borolen ist bisher in Substanz isoliert worden.



SCHEMA 1. (a) R_2BH/THF ($R = C_6H_{11}$ u.a.); (b) $K[BH(sec-Bu)_3]$ oder $Li[BHEt_3]$ in THF.

Wir berichten hier mit einem ersten Beispiel über eine neue Synthese von 3-Borolenen (Schema 2). Butendiylbis(tetrahydrofuran)magnesium, $MgC_4H_6 \cdot 2THF$, welches leicht als reiner Feststoff aus Butadien und Magne-

sium in THF zugänglich ist [3], reagiert mit Dichlorphenylboran in Diethylether bereits bei -80°C glatt zum 1-Phenyl-3-borolen (I), welches sich durch Destillation als wasserklare, farblose Flüssigkeit isolieren lässt. I bildet erwartungsgemäss mit Trimethylamin ein gut kristallisierendes Addukt II. Lithiumphenyl liefert unter Quarternisierung am Bor eine gut etherlösliche ölige Verbindung. Zur Charakterisierung wurde diese mit einer wässrigen Tetramethylammoniumbromid-Lösung in das Salz III überführt. Die Konstitution der drei neuen Verbindungen folgt in einfacher Weise aus ihren Spektren. (Für Vergleichsmaterial zu den ^{11}B -NMR-Daten siehe Ref. 4).



SCHEMA 2. (a) NMe_3 in Et_2O ; (b) LiPh in Et_2O ; (c) NMe_4Br in H_2O .

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist die hier vorgestellte Synthese verallgemeinerungsfähig und erlaubt die Einführung verschiedenster Substituenten am Bor und an den C-Atomen des 3-Borolen-Rings. Magnesium-Verbindungen in fester Form sind von Isopren [5], 2,3-Dimethylbutadien [6] und 1,4-Diphenylbutadien [6] bekannt. Wir prüfen zur Zeit den Anwendungsbereich der Methode und mögliche Verwendungen der 3-Borolene und der Borata-3-cyclopenten-Salze in organischen und metallorganischen Synthesen.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luftausschluss mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit.

1-Phenyl-3-borolen (I). In 350 ml Diethylether suspendiert man unter Rühren bei -80°C 28.4 g (23.8 ml, 0.18 mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$, fügt dann im Verlauf von 1 h portionsweise 40 g (0.18 mol) $\text{MgC}_4\text{H}_6 \cdot 2\text{THF}$ zu, rührt noch 2 h bei -80°C und 1 h bei 20°C . Abfiltrieren der ausgefallenen Magnesium-Salze, Abziehen des Ethers bei 20 mbar und zuletzt bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-6}$ bar und Destillation bei $40-60^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur liefert 14.8 g (104 mmol, 58%) farbloses I, Sdp. $28^{\circ}\text{C}/10^{-6}$ bar, wasserempfindlich. Gef.: C, 84.34; H, 7.85. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{B}$ ber.: C, 84.58; H, 7.81%.

Massenspektrum (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$) 142 (100; M^+), 140 (60; $M - \text{H}_2$), 126 (25; $M - \text{CH}_4$), 114 (60; $M - \text{H}_2$, $-\text{C}_2\text{H}_2$), 89 (27; $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}^+$), 87 (19; 89 -

H₂), 64 (30; $M - C_6H_6$), 63 (29; $C_4H_4B^+$). ¹H-NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), in Substanz, 60 MHz, int. TMS): 7.6 m(br) (2H), 7.15 m(br) (3H), 6.01 s (3-H, 4-H), 2.12 s (2CH₂). ¹¹B-NMR-Spektrum (in Substanz): $\delta + 86$ ppm gg. ext. BF₃·OEt₂.

Trimethylamin-(1-phenyl-3-borolen) (II). Zu 0.7 g (1 ml, 12 mmol) NMe₃ in 4 ml Diethylether gibt man bei -80°C 1.60 g (11.3 mmol) I und erhält durch Erwärmen auf 30°C eine klare Lösung. Stufenweises Kühlen bis -80°C liefert 1.90 g (9.5 mmol, 84%) farblose Kristalle. Schmp. 90°C , luft- und wasserbeständig, gut löslich in CH₂Cl₂ und in warmen Et₂O, wenig löslich in Pentan. Gef.: C, 77.47; H, 9.78. C₁₃H₂₀BN ber.: C, 77.64; H, 10.02%.

Massenspektrum (70 eV): m/e (I_{rel}) 201 (4; M^+), 142 (100; $M - NMe_3$), 140 (80; $142 - H_2$), 126 (70; $142 - CH_4$), 114 (82; $142 - H_2, - C_2H_2$), 89 (70; $C_6H_6B^+$), 87 (64; $89 - H_2$), 64 (70; $142 - C_6H_6$), 63 (70; $C_4H_4B^+$). ¹H-NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), CDCl₃, 60 MHz, int. TMS): 7.5 m(br) (2H), 7.2 m(br) (3H), 5.79 s(br) (3-H, 4-H), 2.20 s (3CH₃), 1.43 s(br) (2CH₂). ¹¹B-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂): $\delta + 5.4$ ppm gg. ext. BF₃·OEt₂.

Tetramethylammonium-(1,1-diphenylborata-3-cyclopenten) (III). Zu 8.7 mmol LiPh in 10 ml Et₂O fügt man unter Rühren 1.24 g (8.7 mmol) I bei 0°C , rührt noch 10 min bei Raumtemperatur und zieht den Ether im Vakuum ab. Der ölige Rückstand wird unter Schütteln mit 3 ml H₂O und dann mit einer Lösung von 1.34 g (8.7 mmol) NMe₄Br in 3 ml H₂O versetzt. Die farblose Fällung wird abfiltriert und mit H₂O, wenig EtOH und mit Et₂O gewaschen. Umkristallisieren aus Aceton/Et₂O liefert 2.38 g (8.1 mmol, 93%) farblose Kristalle von III, Schmp. $177-178^\circ\text{C}$, luft- und wasserbeständig, leicht löslich in THF und Aceton, wenig löslich in Et₂O, H₂O und CHCl₃. Gef.: C, 81.86; H, 9.42. C₂₀H₂₈BN ber.: C, 81.91; H, 9.62%.

¹H-NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), THF-*d*₈, 60 MHz, int. TMS): 7.4 m(br) (4H), 6.9 m(br) (6H), 5.52–5.92 "Quartett" (3-H, 4-H), 1.95 s (4CH₃), 1.29–1.55 "Quartett" (2CH₂). ¹¹B-NMR-Spektrum (THF-*d*₈): -9.4 ppm gg. ext. BF₃·OEt₂.

Literatur

- 1 G.M. Clark, K.G. Hancock und G. Zweifel, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1308.
- 2 G. Zweifel, S.J. Backlund und T. Leung, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5192.
- 3 K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, J. Organometal. Chem., 113 (1976) 201.
- 4 H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, in: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausgeber), NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin und Heidelberg, 1978.
- 5 H. Yasuda, Y. Nakano, K. Natsukawa und H. Tani, Macromolecules, 11 (1978) 586.
- 6 H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, Organometallics, 1 (1982) 388.