

Preliminary communication

KATALYTISCHE OLEFINISOMERISIERUNG VON 3-BOROLENEN; DER ERSTE ZUGANG ZU 2-BOROLENEN

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

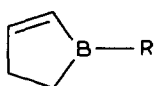
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 9. September 1983)

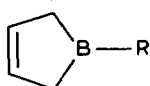
Summary

The first 2-borolenes $\overline{\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{BR}}$ (Ia: R = NPr^i_2 , Ib: R = Ph) have been obtained by catalytic isomerization of the corresponding 3-borolenes $\overline{\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{BR}}$ (II). $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ is used as catalyst precursor and slowly forms inactive (borole)rhodium complexes $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNPr}^i_2)\text{RhCl}]_2$ (III) and $\text{Rh}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})_3$ (IV).

Die Chemie der ungesättigten boracarbocyclischen Verbindungen ist, wie jüngst zusammenfassende Darstellungen zeigen [1, 2], noch immer sehr lückenhaft und unsystematisch. So ist auch die Klasse der 2-Borolene I völlig unbekannt. Wir haben jüngst eine einfache allgemeine Synthese von 3-Borolenen II gefunden [3]. Diese 3-Borolene reagieren mit verschiedensten metallorganischen Übergangsmetall-Verbindungen unter dehydrierender Komplexierung zu (Borol)metall-Komplexen [4]. ^{11}B -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt, dass dabei zunächst im Reaktionsgemisch durch katalytische Olefinisomerisierung 2-Borolene gebildet werden. In günstigen Fällen kann diese Reaktion zur Darstellung von 2-Borolenen dienen.



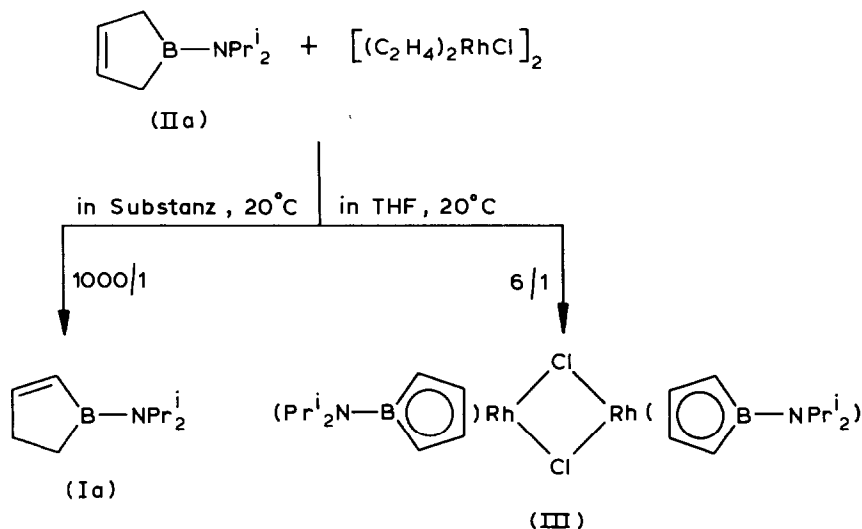
(I)



(II)

(a, R = NPr^i_2 ; b, R = Ph)

So reagiert 1-Diisopropylamino-3-borolen (IIa), gut zugänglich nach unserer Synthese von 3-Borolen [3, 5], bei Raumtemperatur mit katalytischen Mengen von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ [6, 7] (Molverhältnis 1000/1) mit 98% Ausbeute zum isomeren 2-Borolen Ia (Schema 1). Aus dem nichtflüchtigen Destillationsrückstand lässt sich der bei Raumtemperatur katalytisch inaktive Borol-Komplex III isolieren. Dieser Komplex III kann aber auch als Hauptprodukt erhalten werden, wenn man mit einem geringen Überschuss an 3-Borolen IIa (Molverhältnis 6/1) und im basischen THF als Lösungsmittel arbeitet; das 2-Borolen Ia reagiert ebenso.



SCHEMA 1

Dagegen wird 1-Phenyl-3-borolen (IIb) [3] durch $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ nur mit geringer Cyclenzahl (Molverhältnis 20/1) zu 1-Phenyl-2-borolen (Ib) isomerisiert. Als Stoppkomplex entsteht dabei der Tripeldecker-Sandwichkomplex $Rh_2(C_4H_4BPh)_3$ (IV) [4], dessen Bildung in THF wieder stärker begünstigt ist.

Weitere Katalysatoren sind z.B. das bei Raumtemperatur hochwirksame $RuH_2(PPh_3)_4$ [8, 9] in CH_2Cl_2 , wo es als $RuHCl(PPh_3)_3$ [10, 11] vorliegen dürfte, ferner $RuCl_2(PPh_3)_3$ [12, 13] und das wenig aktive $RhCl(PPh_3)_3$ [14, 15]. Durch Stoppkomplex-Bildung desaktivierte Systeme lassen sich oft durch Erwärmen reaktivieren. So bewirkt selbst der Stoppkomplex III bei 140°C wieder Isomerisierung von IIa.

Die Diisopropylamino-Verbindung Ia empfiehlt sich offenbar als Zwischenprodukt für die Synthese anderer 2-Borolene I. Ia addiert Organyllithium-Verbindungen zu Amidoboraten, die durch Protolyse 1-Alkyl- und 1-Aryl-2-borolene liefern. Ferner reagiert Ia mit Methanol stöchiometrisch zu 1-Methoxy-2-borolen und mit Hydrogenchlorid zu 1-Chlor-2-borolen. Über derartige Reaktionen wird später ausführlich berichtet werden.

Experimentelles

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

1-Diisopropylamino-2-borolen (Ia). Zu 86.3 g (0.52 mol) IIa [3, 5] fügt man bei Raumtemp. 0.20 g (0.51 mol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ (10 Portionen, verteilt über 3 h) and rührt das sich intensiv rot färbende Reaktionsgemisch über Nacht.

(a) Abziehen im Vakuum (10^{-6} bar) und Kondensieren in eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Vorlage liefert 84.2 g (0.51 mol, 98%) farbloses Ia; Sdp. $75^\circ C/15$ mbar, wasserempfindlich, lagerfähig. Gef.: C, 72.99; H, 12.20; N, 8.74. $C_{10}H_{20}BN$ ber.: C, 72.76; H 12.21; N, 8.48%. Massenspektrum (70 eV): m/e ($I_{rel.}$) 165(15; M^+), 150(100; $M - CH_3$), 108(62; $150 - C_3H_6$). 1H -NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), $CDCl_3$, 270 MHz, int. TMS): 7.17 dt (3-H), 6.20 dt (2-H), 2.31 "tt" (4- CH_2), 1.03 "t" (5- CH_2), J_{23} 8.1 Hz, J_{24} 1.9 Hz; Pr^i -Gruppen: 3.63 Septett (CH), 3.47 Septett (CH), 1.22 d (2 CH_3), 1.13 d (2 CH_3), 3J 6.7 Hz. ^{11}B -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): δ 48 ppm gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$.

(b) Lösen des Destillationsrückstandes in CH_2Cl_2 , Filtration und Kristallisation aus CH_2Cl_2/Et_2O bei $-78^\circ C$ liefert 0.13 g (0.22 mmol, 43% bezogen auf eingesetzten Katalysator) kristallines III. Daten siehe unten.

Di- μ -chloro-bis[(1-diisopropylaminoborol)rhodium] (III). Zu 5.1 g (31 mmol) IIa oder Ia in 15 ml THF fügt man 2.00 g (5.14 mmol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ [6, 7] und rührt über Nacht bei Raumtemperatur oder 4 h bei $40-50^\circ C$. Man zieht das Solvens und das überschüssige 2-Borolen Ia im Vakuum (bis 10^{-6} bar) bei Badtemperaturen von $20^\circ C$ bis zuletzt $60^\circ C$ bis zur völligen Trockne ab. Aufnehmen des Rückstandes in 30 ml CH_2Cl_2 , Filtrieren und zweimalige Kristallisation aus CH_2Cl_2/Et_2O bei $-78^\circ C$ liefert 2.00 g (3.32 mmol, 65%) tiefrote Kristalle von III; Zers. $\geq 150^\circ C$, luftbeständig, gut löslich in CH_2Cl_2 , C_6H_6 , Et_2O , wenig löslich in Pentan. Gef.: C, 39.80, H, 5.95. $C_{20}H_{36}B_2Cl_2N_2Rh_2$ ber.: C, 39.85; H, 6.02%. Massenspektrum (70 eV): m/e ($I_{rel.}$) 602(50; M^+), 587(100; $M - CH_3$), 286(71; $M/2 - CH_3$), 208(90; $286 - C_3H_7Cl$), 167(63; $(C_4H_4BH)Rh^+$). 1H -NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), $CDCl_3$, 60 MHz, int. TMS): 5.19 m (3-H, 4-H), 3.61 m (2-H, 5-H); Pr^i -Gruppen: 3.42 Septett (2CH), 1.30 d (2 CH_3), 1.24 d (2 CH_3), 3J 7.0 Hz; interne Rotation um die B-N-Bindung bei Raumtemp. langsam. ^{11}B -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, $50^\circ C$): δ 23 ppm gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$.

1-Phenyl-2-borolen (Ib). Zu 5.00 g (35.2 mmol) IIb [3] in 10 ml CH_2Cl_2 fügt man bei Raumtemperaturen 0.65 g (1.67 mmol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ [6, 7] (10 Portionen, verteilt über 3 h) und rührt noch 5 h. Bei der Katalysatorzugabe ist Gasentwicklung zu sehen.

(a) Zunächst zieht man das Solvens bei 20 mbar ab. Destillation im Hochvakuum (10^{-6} bar) bei Badtemperatur von $20^\circ C$ bis zuletzt $80^\circ C$ ergibt in der auf $-78^\circ C$ gekühlten Vorlage 3.25 g (22.9 mmol, 65%) farbloses Ib; Sdp. $102^\circ C/24$ mbar, wasserempfindlich, lagerfähig. Gef.: C, 84.27; H, 7.77. $C_{10}H_{11}B$ ber.: C, 84.58; H, 7.81%. Massenspektrum (70 eV): m/e ($I_{rel.}$) 142(100; M^+), 140(55; $M - H_2$), 114(45; $M - C_2H_4$). 1H -NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), CD_2Cl_2 , 270 MHz, int. TMS): 7.87 m (2 H_o + 3-H), 7.35 m (2 H_m + H_p), 6.86 dt (2-H), 2.54 m (4- CH_2), 1.59 "t" (5- CH_2), J_{23} 7.6, J_{24} 1.8 Hz. ^{11}B -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2): δ 74 ppm gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$.

(b) Lösen des Destillationrückstands in CH_2Cl_2 , Filtration über reichlich Al_2O_3 (4% H_2O), Einengen des orangeroten Eluats und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan oder aus Aceton bei $-78^\circ C$ liefert 0.41 g (0.66 mmol, 39% bezogen auf eingesetzten Katalysator) rotorangefarbene Kristalle von IV.

Literatur

- 1 J.H. Morris, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Herausgeber), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 311.
- 2 R. Köster, in H. Kropf (Herausgeber), *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. XIII/3a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982, S. 174ff.
- 3 G.E. Herberich, B. Hessner und D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.*, **233** (1982) C35.
- 4 G.E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive und L. Zelenka, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 5 G.E. Herberich und D. Söhnen, unveröffentlicht.
- 6 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 722.
- 7 R. Cramer, *Inorg. Synth.*, **15** (1974) 14.
- 8 T. Ito, S. Kitazume, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3011.
- 9 R. Young und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **17** (1977) 75.
- 10 P.S. Hallman, B.R. McGarvey und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3143.
- 11 J.J. Levison und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2947.
- 12 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28** (1966) 946.
- 13 P.S. Hallman, T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **12** (1970) 237.
- 14 F.H. Jardine, *Progr. Inorg. Chem.*, **28** (1981) 63.
- 15 J.A. Osborn und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **10** (1967) 67.