

Zur Borylierung von Benzol und Naphthalin durch Dehalogenierungsprodukte von Dichlor(diisopropylamino)boran *

Anton Meller *, Dietmar Bromm, Walter Maringgele, Dieter Böhler
 und Gernot Elter

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
 (Eingegangen den 3. Februar 1988)

Abstract

The formation of the compounds $C_6H_6 \cdot xBN(i-C_3H_7)_2$ ($x = 1-6$) from the reaction of dichloro(diisopropylamino)borane with sodium/potassium alloy in 1,2-dimethoxyethane, has been confirmed by mass spectrometric studies (high resolution, field ionisation and collision activation using "linked scan" analysis). The compounds with $x = 2$ and $x = 3$ were separated from the reaction mixture and identified as compounds $C_6H_6 \cdot 2BN(i-C_3H_7)_2$ (Ia) and $C_6H_6 \cdot 3BN(i-C_3H_7)_2$ (II) by NMR (1H , ^{11}B , ^{13}C and ^{15}N). Hydrolysis of the naphthalene derivative, $C_{10}H_8 \cdot 2BN(i-C_3H_7)_2$ (III) in alkaline medium gives 1-methyl-2-propene-1-yl-benzene (IV) and 1-allyl-2-methylbenzene (V), which suggests that this moiety has structure IIIb (2,10-bis(diisopropylamino)-1,5-dihydro-1,5-epiborano-benzo[*c*]borepin) rather than that of isomeric IIIa (1,2-bis(diisopropylamino)-1,1*a*,2,8*b*-tetrahydro-borireno[2,3-*b*][3]benzoborepin).

Zusammenfassung

Durch massenspektrometrische Untersuchungen (Hochauflösung, Feldionisation und Stossaktivierungsspektroskopie bei Anwendung von "Linked Scan" Technik) kann gezeigt werden, dass aus Benzol und Dichlor(diisopropylamino)boran mit Na/K-Legierung in 1,2-Dimethoxyethan Verbindungen $C_6H_6 \cdot xBN(i-C_3H_7)_2$ ($x = 1-6$) entstehen. Von diesen konnten die Derivate mit $x = 2$ und $x = 3$ aus dem Reaktionsgemisch angereichert und durch NMR (1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N) als die Verbindungen $C_6H_6 \cdot 2BN(i-C_3H_7)_2$ (Ia) und $(C_6H_6 \cdot 3BN(i-C_3H_7)_2)$ (II) identifiziert werden. Die alkalische Hydrolyse des Derivates mit Naphthalin, $C_{10}H_8 \cdot 2BN(i-$

* Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag am 20. Juni 1988 gewidmet.

$C_3H_7)_2$ (III) führt zu 1-Methyl-2-propen-1-yl-benzol (IV) und 1-Allyl-2-methylbenzol (V). Demnach sollte III nicht als IIIa (1,2-Bis(diisopropylamino)-1,1*a*,2,8*b*-tetrahydro-borireno[2,3-*b*][3]benzo-borepin), sondern in der isomeren Struktur IIIb (2,10-Bis(diisopropylamino)-1,5-dihydro-1,5-epiborano-benzo[*c*]borepin) vorliegen.

Einleitung

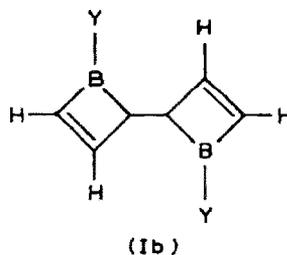
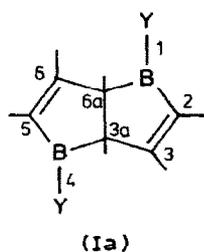
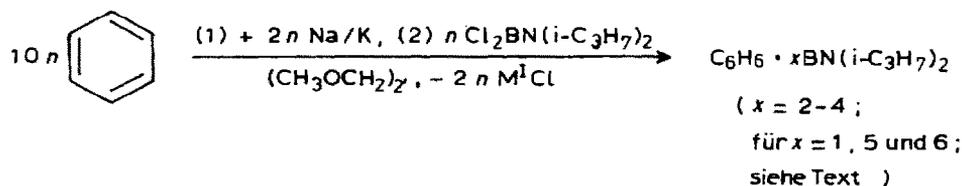
Kürzlich haben wir in einer vorläufigen Mitteilung über Carben-analoge Reaktionen der Dehalogenierungsprodukte von Dichlor(diisopropylamino)boran mit Acenaphthylen, Naphthalin und 1-Methylnaphthalin, in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan, berichtet [1]. Ebenso haben wir 1,3-Dihydro-1,3,2-diazaborole und 1,3,2-Diazaborolidine aus entsprechenden Umsetzungen mit Stickstoffheterocyclen erhalten [2].

Ergebnisse und Diskussion

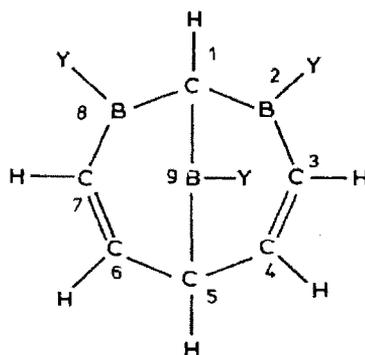
Massenspektroskopische Untersuchungen (Feldionisation) der bei analogen Umsetzungen mit 2-Methylnaphthalin und Phenanthren erhaltenen Produktgemische zeigen nun, dass diese Aromaten ein bis vier bzw. ein bis fünf Diisopropylaminoboren-Einheiten addieren können. Probleme der Strukturaufklärung resultieren dabei aus den Schwierigkeiten der Auftrennung der jeweils in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und den Reaktionsbedingungen erhaltenen Produktgemische. Da eine Reinisolierung dieser Produkte bisher nicht möglich war, konzentrierten wir uns vorerst auf die Umsetzungsprodukte von Benzol mit Dichlor(diisopropylamino)boran und Natrium-Kaliumlegierung in 1,2-Dimethoxyethan. Man findet, dass an Benzol ein bis sechs $[B-N(i-Pr)_2]$ -Einheiten addiert werden können.

Feldionisations-Massenspektren und Hochauflösung der entsprechenden Ionen bei Elektronenstossionisation zeigen, dass es sich hier formal um Additionen von "Diisopropylaminoboren" an Benzol handelt. Die durch Feldionisation erzeugten Molekülionen wurden im ersten feldfreien Raum durch Stoss mit einem Neutralgas (Stickstoff) angeregt und der sich anschliessende Zerfall in strukturspezifische Fragmentationen durch "Linked Scan"-Experimente erfasst.

Durch wiederholte fraktionierende Kugelrohrdestillation im Hochvakuum, konnten aus dem Gemisch der mit Benzol erhaltenen Produkte jene mit den Summenformeln $C_6H_6 \cdot 2BN(i-C_3H_7)_2$ (I) und $C_6H_6 \cdot 3BN(i-C_3H_7)_2$ (II) bis etwa jeweils 95% angereichert werden, was eine Auswertung der NMR-Spektren (1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N) ermöglichte. Demnach handelt es sich bei I um 1,4-Bis(diisopropylamino)-1,3*a*,4,6*a*-tetrahydroborolo[3,2-*b*]borol (Ia) und bei II um das 2,8,9-Tris(diisopropylamino)-2,8,9-triborabicyclo[3.3.1]nona-3,6-dien: Eine Variante für $C_6H_6 \cdot 2BN(i-C_3H_7)_2$ wäre die Struktur Ib, die sich anhand der NMR-Daten nicht völlig ausschliessen lässt. Eine Unterscheidung der Strukturen Ia und Ib durch die Hydrolyseprodukte ist ebenfalls nicht möglich, da beide zu 1,5-Hexadien führen müssen. Das Massenspektrum schliesst jedoch die Struktur Ib mit hoher Wahrscheinlichkeit aus, da bevorzugt eine Spaltung der die beiden Ringe verknüpfenden C-C-Bindung zu erwarten wäre. Jeder der viergliedrigen Ringe würde bei Abstraktion eines Elektrons zum 2 π -Aromaten, jedoch treten Ionen hierfür nicht auf.



($x = 2, Y = \text{N(i-C}_3\text{H}_7\text{)}_2$)

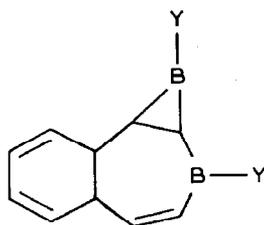


($x = 3$;
 $Y = \text{N(i-C}_3\text{H}_7\text{)}_2$)

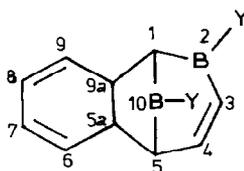
Sowohl Ia als II zeigen, dass offenbar bei der Einschlebung der formellen Boreinheiten bevorzugt Verbindungen entstehen, welche $[-\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-]$ Elemente enthalten.

Unterwirft man die in [1] beschriebene Verbindung IIIa der Oxidation mit H_2O_2 im alkalischen Medium, erhält man ein Substanzgemisch, in dem vor allem die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ (m/z 144) und sehr wenig an $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ (m/z 160) vorliegt. Die Verbindung mit m/z 144 kann durch die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren als 2-Naphthol identifiziert werden. Zugleich zeigt sich, dass offenbar bei der hydrolytischen Spaltung Umlagerungsreaktionen stattfinden. Die alkalische Hydrolyse der als IIIa beschriebenen Verbindung liefert ein Gemisch (etwa 1/1, GC) von zwei Substanzen mit der gleichen Molmasse 132. Protonen- und ^{13}C -NMR zeigen, dass es sich hierbei um 1-Methyl-2-propen-1-yl-benzol (IV) und 1-Allyl-2-methylbenzol (V) handelt. Dies lässt vermuten, dass es sich bei der Verbindung III nicht (wie zunächst angenommen [1]) um das 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,1a,2,8b-tetrahydroborireno[2,3-b][3]benzoborepin (IIIa), sondern das isomere 2,10-Bis(diisopro-

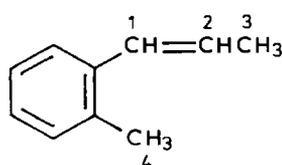
pylamino)-1,5-dihydro-1,5-epiborano-benzo[*c*]borepin (IIIb) handelt ($Y = N(i-C_3H_7)_2$):



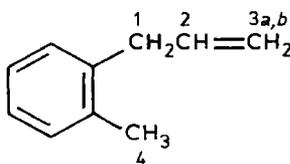
(III a)



(III b)



(IV)



(V)

Spektren und Diskussion

Massenspektren: Finnigan MAT 8230. NMR-Spektren (Standards): 1H , ^{13}C (TMS, int.), ^{11}B ($BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ext.), ^{15}N (CH_3NO_2 ext.); Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250. 1H : 5% in $CDCl_3$; ^{11}B : 20% in $CDCl_3$; ^{15}N : 50% in $CDCl_3 + Cr(acac)_3$.

Massenspektren: m/z

$C_6H_6 \cdot BN(i-C_3H_7)_2$; $C_{12}H_{20}BN$: FI: $M^+ = 189$ (ber. 189.1067).

$C_6H_6 \cdot 2BN(i-C_3H_7)_2$; $C_{18}H_{34}B_2N_2$: FI: $M^+ = 300$ V, Hochauflösung: 300.2907 (ber. 300.2908).

$C_6H_6 \cdot 3BN(i-C_3H_7)_2$; $C_{24}H_{48}B_3N_3$: FI: $M^+ = 411$, Hochauflösung: 411.4133 (ber. 411.4127).

$C_6H_6 \cdot 4BN(i-C_3H_7)_2$; $C_{30}H_{62}B_4N_4$: FI: $M^+ = 522$, Hochauflösung: 522.5346 (ber. 522.5356).

$C_6H_6 \cdot 5BN(i-C_3H_7)_2$; $C_{36}H_{76}B_5N_5$: EI: $M^+ = 633$ (ber. 633.0799).

$C_6H_6 \cdot 6BN(i-C_3H_7)_2$; $C_{42}H_{90}B_6N_6$: EI: $M^+ = 744$ (ber. 744.0732).

$C_{10}H_{12}$: FI: 132 (IV + V) (ber. 132.2048).

Die Species $C_6H_6 \cdot BN(i-C_3H_7)_2$ mit der Molmasse 189 wurde nur nach Reaktionen beobachtet, bei denen $F_2BN(i-C_3H_7)_2$ [3] in reinem Benzol dehalogeniert wurde, wobei die Temperatur bei der Aufarbeitung $60^\circ C$ nicht überschritt. Die beiden Species $C_6H_6 \cdot 5BN(i-C_3H_7)_2$ bzw. $C_6H_6 \cdot 6BN(i-C_3H_7)_2$ haben wir nur beobachtet, wenn das Reaktionsgemisch in 1,2-Dimethoxyethan einen molaren Unterschuss an Benzol enthält.

Bei den Linked Scan Experimenten findet man in allen Fällen eine CH_3 - und C_3H_7 -Abspaltung. Ist in den Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot x\text{BN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ x grösser als 2, so tritt ein Ion der Masse 235 mit hoher Intensität auf. Hochauflösung ergibt die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}_2$. Dieser Peak ist im normalen EI-Spektrum der Basispeak. Ein solches Ion ist nur aus der in Verbindung II enthaltenen Struktureinheit $\{\text{HC}[\text{BN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2\}$ erklärbar.

NMR-Spektren

Die einzelnen Positionen sind an den Formelbildern bezeichnet.

(* Feinstruktur infolge weiterer Fernkopplungen)

Ia: $\delta(^{11}\text{B}) = 43.9$, $\delta(^1\text{H}) = 5.80$ (d, $^3J(\text{HH})$ 8.0 Hz *, 2H, 2/5), 7.14 (d, $^3J(\text{HH})$ 8.0 Hz *, 2H, 3/6), 2.51 (s, br *, 2H, 3a/6a); 1.18 d + 1.20 d + 4.10 sept ($^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz: $2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.21 d + 1.24 d + 3.28 sept ($^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz: $2 \times (\text{CH}_3)_2(\text{CH})$). $\delta(^{13}\text{C}) = 129.3$ (br, 2/5), 162.60 (3/6), 44.5 (br, 3a/6a), 21.99 + 22.54 + 51.73 ($2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 25.15 + 25.52 + 44.34 ($2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

II: $\delta(^{11}\text{B}) = 41.4 + 47.0$ (sh) (etwa 2/1, $h/2 \approx 1600$ Hz), $\delta(^{15}\text{N}) = -243.3$; -252.3 (2/1). $\delta(^1\text{H}) = 1.52$ (s, br, 1H, 1), 2.64 (t von d: $^3J(\text{HH}(4/6))$ 7.1, $^4J(\text{HH}(1))$ 1.5 Hz, 1H, 5), 6.04 (d von d: $^3J(\text{HH}(4/6))$ 11.8, $^4J(\text{HH}(1))$ 1.1 Hz, 2H, 3/7), 6.88 (d von d: $^3J(\text{HH}(3/7))$ 11.8, $^3J(\text{HH}(5))$ 7.1 Hz, 2H, 4/6), 1.24 d + 1.28 d + 3.30 sept ($^3J(\text{HH})$ 7.1 Hz: $2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.16 d + 3.42 sept ($^3J(\text{HH})$ 7.0 Hz: $1 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.08 d + 3.88 sept ($^3J(\text{HH})$ 7.0 Hz: $1 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.08 d + 4.21 sept ($^3J(\text{HH})$ 7.0 Hz: $2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$). $\delta(^{13}\text{C}) = 31.2$ (br, 1), 37.7 (br, 5); 132.6 (br, 3/7), 152.01 (4/6). 25.52 + 25.83 + 44.60 ($2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 24.57 + 44.60 ($1 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 22.82 + 46.33 ($1 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 21.89 + 22.43 + 48.80 ($2 \times (\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

IIIb: Die Messwerte (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N) sind identisch mit den in [1] (für das isomere IIIa) angegebenen. Jedoch verändern sich die Zuordnungen für $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ (mit Ausnahme der Isopropylgruppen) zur Struktur IIIb wie folgt: $\delta(^1\text{H}) = 2.87$ (s, br, 1H, 1), 5.88 (d von d, $^3J(\text{HH})$ 11.7, $^4J(\text{HH}(1))$ 1.8 Hz, 1H, 3), 7.33 (d von d, $^3J(\text{HH}(3))$ 11.7, $^3J(\text{HH}(5))$ 8.4 Hz, 1H, 4), 3.22 (d von d, $^3J(\text{HH}(4))$ 8.4, $^4J(\text{HH}(1))$ 1.4 Hz, 1H, 5), 7.08 (m, 1H, 6), 6.85 (m, 1H, 7), 6.93 (m, 1H, 8), 7.09 (m, 1H, 9). $\delta(^{13}\text{C}) = 39.27$ (br, 1), 129.81 (br, 3), 155.27 (4), 43.12 (br, 5), 148.74 (9a), 150.60 (5a), 122.53 (6), 122.84 (7), 124.89 (8), 123.81 (9).

IV + V (Gemisch $\approx 1/1$): $\delta(^1\text{H}) = 1.69$ (d von d, $^3J(\text{HH}(2))$ 7.0, $^4J(\text{HH}(1))$ 1.8 Hz, 3H, IV/3), 5.77 (d von q, $^3J(\text{HH}(1))$ 11.4, $^3J(\text{HH}(3))$ 7.0 Hz, 1H, IV/2), 6.42 (d von q, $^3J(\text{HH}(2))$ 11.4, $^4J(\text{HH}(3))$ 1.8 Hz, 1H, IV/1), 5.02 (d von d von t, $^2J(\text{HH}(3b))$ 1.9, $^3J(\text{HH}(2))$ 10.1, $^4J(\text{HH}(1))$ 1.5 Hz, 1H, V/3a), 4.95 (d von d von t, $^2J(\text{HH}(3a))$ 1.9, $^3J(\text{HH}(2))$ 17.0, $^4J(\text{HH}(1))$ 1.8 Hz, 1H, V/3b), 5.90 (d von d von t, $^3J(\text{HH}(3b))$ 17.0, $^3J(\text{HH}(3a))$ 10.1, $^3J(\text{HH}(1))$ 6.3 Hz, 1H, V/2), 3.30 (d von d von d, $^3J(\text{HH}(2))$ 6.3, $^4J(\text{HH}(3b))$ 1.8, $^4J(\text{HH}(3a))$ 1.5 Hz, 2H, V/1); 2.20 + 2.23 (s, je 3H, IV/4, V/4); 6.9–7.2 (zus. 8H arom.). $\delta(^{13}\text{C})$: 14.30 (IV/3), 37.73 (V/1), 115.58 (V/3), 19.26 + 19.78 (IV/4, V/4), $11 \times \text{CH}$: 125.30, 126.07, 126.34, 126.66, 126.76, 129.00, 129.14, 129.17, 129.85, 130.15, 136.63; $4 \times \text{C}_q$: 136.20, 136.26, 136.56, 138.03.

Bemerkenswert sind die bei den Verbindungen II und IIIb beobachteten HH-Kopplungen über die Boratome (Quadrupolkerne) hinweg. So findet man in II solche Kopplungen des Protons in 1 mit jenen in 3 und 7 (4J je 1.1 Hz) und mit jenem in 5 (4J 1.5 Hz). Die Möglichkeit von allylischen Kopplungen wurde durch selektive Entkopplung ausgeschlossen. Dasselbe gilt in IIIb für $^4J(\text{H}(3)\text{H}(1))$ 1.8 und $^4J(\text{H}(5)\text{H}(1))$ 1.4 Hz. Solche HH-Kopplungen über B-Atome hinweg sind unseres Wissens bisher nur in Carboranen bei ^{11}B -Entkopplung beobachtet worden [4].

Beschreibung der Versuche

All Reaktionen wurden unter trockenem N₂ durchgeführt. Ausgangsverbindung: Cl₂BN(i-C₃H₇)₂ [5].

1,4-Bis(diisopropylamino)-1,3a,4,6a-tetrahydroborolo[3,2-b]borol (Ia) und 2,8,9-Tris(diisopropylamino)-2,8,9-tribora-bicyclo[3.3.1]nona-3,6-dien (II)

1 mol Na/K-Legierung (7.7 g Na + 26.0 g K) werden bei Raumtemperatur in einem Gemisch von 5.63 mol (439.5 g, 500 ml) Benzol und 1.0 mol (90.1 g) 1,2-Dimethoxyethan 30 h gerührt, wobei sich die Lösung moosgrün färbt. Hierauf werden 0.5 mol (91.1 g) Cl₂BN(i-C₃H₇)₂ während 90 min zugetropft. Die Lösung erwärmt sich dabei bis auf 75°C und färbt sich tiefschwarz. Nach 25 h Kochen unter Rückfluss und Abfiltrieren von festen Anteilen auf der Drucknutsche wird ein rötlich-oranges Filtrat erhalten. Nach Abdestillieren von überschüssigem Benzol und Dimethoxyethan wird der Rückstand über eine Mikrodestille bei etwa 0.2 mbar destilliert (starke Schaumbildung). Im Bereich von 125 bis 215°C gehen dabei 18.6 g über, wobei die leichter flüchtigen Anteile u.a. auch 2,4,6-Tris(diisopropylamino)-boroxin enthalten, die höherflüchtigen Produkte noch nicht identifizierte Oligomere. Bei der Redestillation bei 0.005 mbar wird von 105 bis 155°C gesammelt. Wiederholte Destillation im Mehrkugelrohr bei 0.002 mbar ergeben je etwa 1 g an Ia und II bei 110 bis 117°C bzw. 120 bis 130°C (Luftbadtemperatur) als zähe gelbliche Öle, Ia mit Kristallisationstendenz. Schmp. ca. 81°C.

Hydrolyse von III

5.5 g III (Darstellung s. [1]) werden mit 50 ml 30%iger wässriger NaOH 2 d unter Rückfluss gekocht. Die beiden Phasen werden getrennt, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, die wässrige Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Anteile wurden über MgSO₄ getrocknet und der Ether abdestilliert. Bei 60°C/25 mbar erhält man 2 g des Gemisches von 1-Methyl-2-propen-1-yl-benzol (IV) und 1-Allyl-2-methylbenzol (V) (Ausbeute über 90%).

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer (Universität Bayreuth) sind wir für Literaturhinweise bezüglich NMR-Kopplungen verpflichtet.

Literatur

- 1 A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, Chem. Ber., 120 (1987) 1437.
- 2 W. Maringgele, D. Bromm und A. Meller, Tetrahedron, 44 (1988) 1053.
- 3 W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber., 105 (1972) 2883.
- 4 T. Onak und E. Wan, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 665 (und weitere Veröffentlichungen von T. Onak et al.).
- 5 J.F. Brown, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 1219.