

Borheterocyclen, 2. Mitt.¹

Von

M. Pailer* und **H. Huemer**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. Dezember 1963)

Phenylborsäure bzw. Phenylbordichlorid wurde mit einer Reihe bifunktioneller Ausgangssubstanzen zu fünf- und sechsgliedrigen Borheterocyclen kondensiert, wobei das Boratom einem, zwei oder drei weiteren Heteroatomen im Ring benachbart ist.

Vor einiger Zeit haben wir über die Darstellung einer Reihe von phenylsubstituierten, fünf- und sechsgliedrigen Borheterocyclen berichtet, wobei vor allem ihre Bildungstendenz sowie ihre Beständigkeit untersucht wurde¹. Mit der gleichen Zielsetzung haben wir nun eine Reihe weiterer Borheterocyclen synthetisiert und Ringe aufgebaut, in denen das Bor einem, zwei oder drei anderen Heteroatomen benachbart ist. Bei den von uns synthetisierten Verbindungen konnten wir zum Teil voneinander stark abweichende Eigenschaften feststellen.

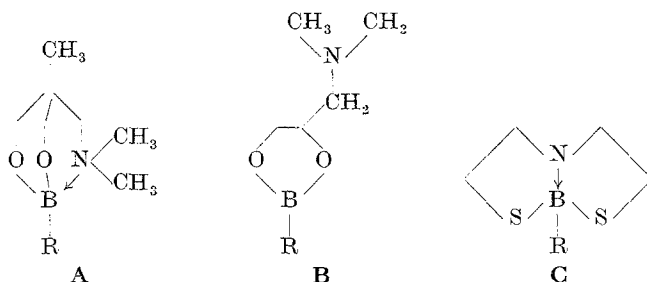
Für die Synthese der Verbindungen I bis XI wurde mit Vorteil die Methode der Abspaltung von Wasser durch Azeotropdestillation mit Toluol angewendet, wie sie zuerst von *Letsinger*² für die Kondensation von o-Phenylendiamin mit Phenylborsäure beschrieben wurde und wie wir sie auch zur Darstellung einer Reihe solcher borsäureesterartigen Ringverbindungen bereits in unserer ersten Arbeit angewendet haben. Bei der Synthese der Verbindungen XII bis XVII gingen wir von Phenylbordichlorid aus.

Die Verbindungen I bis V sind zunächst von besonderem Interesse. Es handelt sich dabei um cyclische Ester der Phenylborsäure mit 1,3-Propandiolen, bei denen infolge einer geeignet substituierten Seitenkette die Ausbildung eines inneren Salzes mit einer dem Chinuclidin ähnlichen Käfigstruktur (A) ermöglicht wird. Die Valenzen lassen sich

* Herrn Prof. Dr. *A. Brukl* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ *M. Pailer* und *W. Fenzl*, Mh. Chem. **92**, 1294 (1961).

² *R. L. Letsinger* und *S. B. Hamilton*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5411 (1958).



spannungsfrei im Molekül anordnen. Die erhaltenen Verbindungen kristallisieren sehr gut. Hierin und vor allem durch ihre große Beständigkeit gegenüber Hydrolyse unterscheiden sie sich grundlegend von den gewöhnlichen cyclischen Estern der Phenylborsäure mit Alkandiolen. Die Elektronenlücke am Bor ist durch die Dimethylaminogruppe vor dem nukleophilen Angriff eines Reagens mit einem freien Elektronenpaar (z. B. :OH_2) abgeschirmt. Wenn man zum Vergleich 3-Dimethylamino-methyl-1,2-propandiol mit Phenylborsäure kondensiert, erhält man nur ein sehr zähflüssiges, hygroskopisches Öl, weil hier eine solche Salzbildung aus sterischen Gründen (vergleiche **B**) nur unter inneren Spannungen im Molekül möglich ist.

Die Ausbeuten an I bis V betragen meist bis zu 90%. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Toluol oder Toluol—Petroläther.

Bei den Verbindungen VI, VII und XII handelt es sich ebenfalls um Verbindungen des tetravalenten Bors (Typ C). XII ist das Thioanaloge zu dem von *Letsinger*³ synthetisierten Phenylborsäureester des Di-äthanolamins. Es ist sehr hygroskopisch und konnte nur aus Phenylbor-dichlorid und Di-(thioäthanol)-amin in Gegenwart eines Überschusses an Triäthylamin zum Abfangen von während der Reaktion freiwerdendem HCl dargestellt werden.

Die stabilen Verbindungen VIII und IX konnten in kristalliner Form, X und XI nur als zähflüssige Öle erhalten werden, deren Reinigung nur durch Kugelrohrdestillation möglich war.

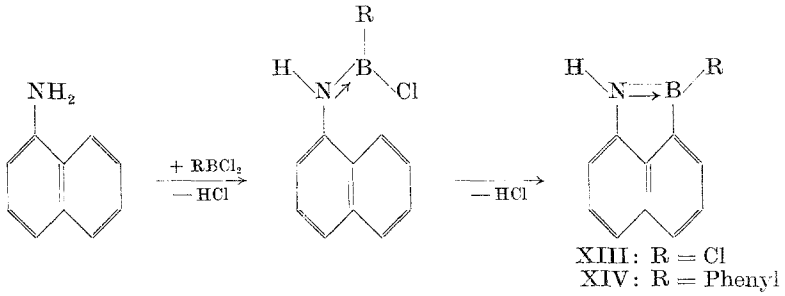
Bei den Verbindungen XIII—XVI handelt es sich infolge der Möglichkeit zur Ausbildung eines 6π -Elektronensystems um Heterocyklen mit aromatischem Charakter. Nach *M. J. S. Dewar*^{4, 5} sollte man diese Verbindungen als Borazaro-acenaphthylene, Borazaro-oxazol und Boroxarofuran bezeichnen.

Die Synthese von XIII und XIV kann man sich in der letzten Stufe über eine elektrophile Substitutionsreaktion (AlCl_3 als Katalysator) verlaufend denken:

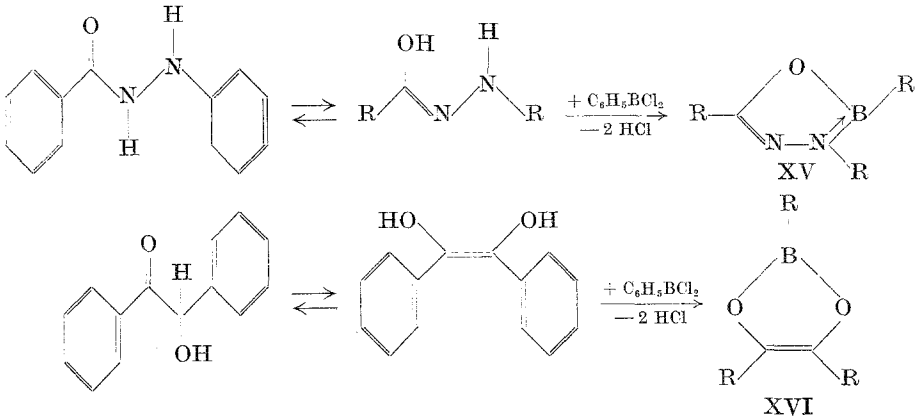
³ *R. L. Letsinger* und *J. Skoog*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2491 (1955).

⁴ *M. J. S. Dewar* und *R. Dietz*, *Tetrahedron* [London] **15**, 26—34 (1961).

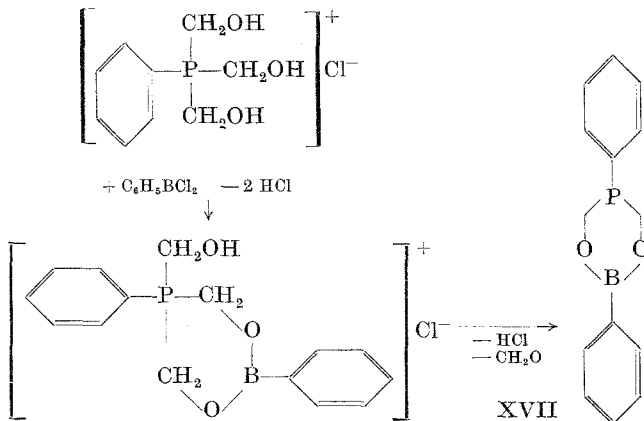
⁵ *M. J. S. Dewar* und *P. M. Mailis*, *Tetrahedron* [London] **15**, 35 (1961).



Bei XV und XVI verlief der Ringschluß über die „Enolform“ des Benzoesäurephenylhydrazids beziehungsweise des Benzoin:



Schließlich gelang die Synthese eines neuen Bor-Phosphorheterocyclus aus Trimethylolphenylphosphoniumchlorid⁶ und Phenylbordichlorid:



⁶ H. Schindlbauer und K. Kirsch, Österr. Chemiker-Ztg. 62, 322 (1961), Monatshefte für Chemie, Bd. 95/2

Infolge Fehlens eines geeigneten Lösungsmittels, sowohl für das salzartige und gegen Amine nicht beständige Trimethylol-phenylphosphoniumchlorid, als auch für das mit protonenaktiven Verbindungen sofort HCl abspaltende Phenylbordichlorid und wegen der Möglichkeit von Seitenreaktionen (z. B. des Zwischenproduktes der obigen Reaktionsgleichung mit noch unverbrauchtem $C_6H_5BCl_2$) war die Ausbeute unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen gering, und es entstand eine größere Menge polymeren Harzes.

Alle erhaltenen Verbindungen sind thermisch sehr beständig und lassen sich zum Großteil im Vakuum destillieren. Nur XIII und XIV zersetzen sich beim Schmelzen, aber man kann sie in kleinen Ansätzen im Hochvakuum 30 bis 40° C unterhalb des Schmelzpunktes reinsublimieren.

Experimenteller Teil

1. Kondensationen mit Phenylborsäure

Bei den Verbindungen I bis VI und VIII bis XI wurde je 0,01 Mol Phenylborsäure (0,02 Mol bei IX) mit je 0,01 Mol der borfreien Komponente in einem 250 ml-Rundkolben in 200 ml Toluol gelöst, und das Azeotrop Toluol—Wasser langsam über eine ca. 20 cm lange Kolonne abdestilliert, bis allmählich die Siedetemp. des reinen Toluols erreicht wurde. Wenn beim Abkühlen der Lösung zuerst noch keine Kristalle ausfielen (z. B. bei III, IV und VIII), wurde noch weiter eingeeengt und langsam Petroläther zugesetzt. Nochmaliges Umkristallisieren aus absolutem Benzol oder Benzol—Petroläther ergab meist schon sehr reine Substanzen.

Bei den Verbindungen V, X und XI wurde das Toluol zuletzt unter vermindertem Druck vollständig entfernt, und die Kondensate wurden durch Kugelrohrdestillation im Vak. gereinigt.

VII wurde infolge der Unlöslichkeit von Ausgangs- und Endprodukt in Toluol und wegen der großen Bildungstendenz dieser quartären Borverbindung dargestellt, indem 0,02 Mol Phenylborsäure und 0,01 Mol 1,2-Bis-(diäthanolamino)-äthan in heißem, absol. Alkohol aufgelöst, die Lösung abkühlen gelassen und die ausgefallenen Kristalle nochmals aus absol. Alkohol umkristallisiert wurden.

Die übrigen experimentellen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

2. Kondensationen mit Phenylbordichlorid

XII: 3 ml Dithioäthanolamin und 10 g Triäthylamin wurden in 100 ml absol. Toluol unter N_2 -Atmosphäre zum Sieden erhitzt, 3,2 ml Phenylbordichlorid in 50 ml absol. Toluol wurden innerhalb von 5 Min. zutropfen gelassen, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Es wurde noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht, dann das grob kristalline $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ durch Filtrieren der heißen Lösung abgetrennt, diese noch um ein Drittel eingeeengt und langsam über Nacht abkühlen gelassen. Die erhaltenen Kristalle wurden noch zweimal aus absol. Toluol umkristallisiert.

XIII: 4 g 1-Naphthylamin wurden in 150 ml absol. Toluol in einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Vibromischer, Einleitrohr und Rückflußkühler, aufgelöst. Unter gutem Rühren wurde in den in einem Dewargefaß auf — 60° C gekühlten Dreihalskolben BCl_3 -Gas eingeleitet, das nach

Tabelle 1

Ausgangsmaterial	Formel	Schmp.	Reaktionsprodukt Sdp.*	Ausb. %
2-Methyl-2-(dimethyl-amino- methyl)-1,3-propandiol	I	145—146°	—	91
2,2-Bis-(dimethyl-aminomethyl)- 1,3-propandiol	II	153—154°	—	85
1,1,1-Trishydroxymethyläthan	III	103—104°	—	86
1,1,1-Trishydroxymethylpropan	IV	64—65°	—	76
2-Methyl-2-brommethyl-1,3- propandiol	V	48—50°	125—130° a)	63
N-Methyl-dimiäthanolan	VI	110—111°	—	45
1,2-Bis-(diäthanolamino)äthan	VII	266—270° (Z)	—	90
Benzilsäure	VIII	126—127°	—	85
Trishydroxymethylaminomethan	IX	154—155°	—	54
2-(2-Hydroxyäthyl)-piperidin	X	—	80—90° b)	31
2-Hydroxyäthylhydrazin	XI	—	90—100° c)	58
Dithioäthanolanin	XII	158—160°	—	47
1-Naphthylamin	XIII	190—192° (Z)	155—165° d)	90
1-Naphthylamin	XIV	243—246° (Z)	220—225° d)	85
Benzoessäurephenylhydrazid	XV	98—99°	120—140° e)	72
Benzoin	XVI	76—78°	120—130° f)	63
Trismethylol-phenyl-phospho- niumchlorid	XVII	106—108°	95—105° d)	15

*) Luftbadtemperatur

a) 16 mm; b) 0,4 mm; c) 0,01 mm; d) 0,001 mm; e) 0,005 mm; f) 0,1 mm; (Z) unter Zersetzung.

G. Brauer⁷ aus AlCl_3 und KBF_4 entwickelt wurde. Unter ständigem Röhren wurde über Nacht auf Raumtemp. erwärmen gelassen, langsam bis zum Sieden des Toluols erhitzt, 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Lösung im Vak. eingengt, die in der Kälte ausgefallenen Kristalle abfiltriert und im Hochvak. reinsublimiert.

XIV: 3,25 g 1-Naphthylamin und 3,00 ml Phenylbordichlorid wurden in 100 ml absol. Toluol 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht, und anschließend die schwach violett gefärbte Lösung im Vak. eingengt. Beim Abkühlen auf -15°C fielen braungefärbte, noch unreine Kristalle aus, die durch Sublimation im Hochvak. gereinigt wurden.

XV: 4,25 g Benzoessäurephenylhydrazid wurden in 70 ml heißem, absol. Toluol gelöst, und dazu 2,70 g Phenylbordichlorid in 10 ml absol. Toluol langsam zufließen gelassen. Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Toluol im Vak. abgedampft, und die zurückbleibenden Kristalle durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

⁷ G. Brauer, „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“ (1954), S. 586.

XVI: 3,1 g Benzoin und 2 ml Phenylbordichlorid wurden in einem kleinen Kölbchen im Ölbad zuerst 30 Min. auf 120° C und dann 4 Stdn. auf 170° C erwärmt. Die Reinigung der Substanz erfolgte durch zweimalige Destillation in einem Kugelrohr an der Ölpumpe.

Tabelle 2

	C _{ber.}	C _{gef.}	H _{ber.}	H _{gef.}	N _{ber.}	N _{gef.}	Anm.
I C ₁₃ H ₂₀ O ₂ NB	67,12	66,63	8,65	8,21	6,00	6,00	
II C ₁₅ H ₂₅ O ₂ N ₂ B	65,34	64,98	9,14	9,26	10,15	10,15	
III C ₁₁ H ₁₅ O ₃ B	64,08	64,23	7,38	7,07			
IV C ₁₂ H ₁₇ O ₃ B	65,60	65,20	7,76	7,45			
V C ₁₁ H ₁₄ O ₂ BBr	49,10	49,09	5,25	5,50			g)
VI C ₁₁ H ₁₆ O ₂ NB	64,48	64,00	7,85	7,36	6,82	6,68	
VII C ₂₂ H ₃₀ O ₄ N ₂ B ₂	64,85	64,43	7,35	7,53	6,83	6,99	
VIII C ₂₀ H ₁₅ O ₃ B	76,51	76,49	4,77	4,78			
IX C ₁₆ H ₁₇ O ₃ NB ₂	65,60	65,00	5,83	5,89	4,78	4,40	
X C ₁₃ H ₁₈ NOB	72,61	72,81	8,42	8,14	6,51	6,36	
XI C ₈ H ₁₁ N ₂ OB	59,28	58,58	6,86	6,43	17,31	16,89	
XII C ₁₀ H ₁₄ NBS ₂	53,73	52,51	6,26	6,42	6,25	5,38	h)
XIII C ₁₀ H ₇ NBCl	64,22	62,91	3,73	3,90	7,47	6,93	i)
XIV C ₁₆ H ₁₂ NB	84,10	84,17	5,29	5,35	6,13	6,52	
XV C ₁₉ H ₁₅ N ₂ OB	76,63	76,31	5,05	5,26	9,40	9,20	
XVI C ₂₀ H ₁₅ O ₂ B	80,59	80,49	5,07	5,25			
XVII C ₁₄ H ₁₄ O ₂ PB	65,69	64,47	5,48	5,48			

ber. gef.

g) Br 29,71 29,30;

h) S 28,70 28,87;

i) Cl 19,00 18,81.

XVII: 4,8 g Trismethylol-phenylphosphoniumchlorid wurden in 100 ml absol. Toluol durch Erwärmen auf 100° C zum Schmelzen gebracht und unter gutem Rühren mit dem Vibromischer mit 3,2 g Phenylbordichlorid in 15 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch weitere 20 Min. auf 100° C erwärmt. Es trat starke HCl-Entwicklung ein. Ein großer Teil des Ausgangsproduktes verharzte und bildete an den Wänden des Rundkolbens feste Krusten. Die überstehende heiße Lösung wurde dekantiert, das Toluol im Vak. abgedampft, und der feste, kristalline Rückstand im Hochvak. sublimiert.