

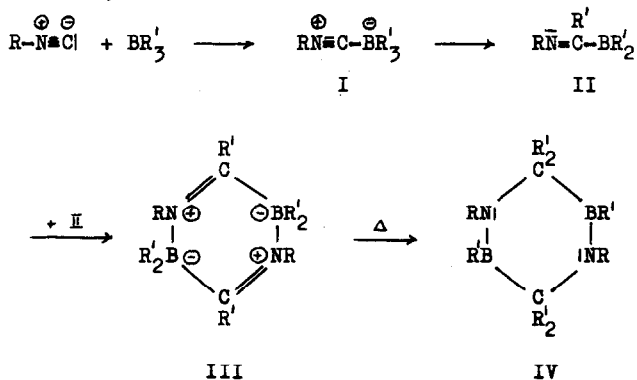
ÜBER DIE UMSETZUNG VON TRI-n-BUTYLBORAN MIT PHENYLISONITRIL
 IN GEGENWART VON BENZALANILIN

G.Hesse, H.Witte und W.Gulden

Institut für organische Chemie der Universität
 Erlangen - Nürnberg

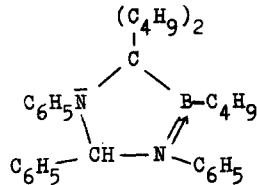
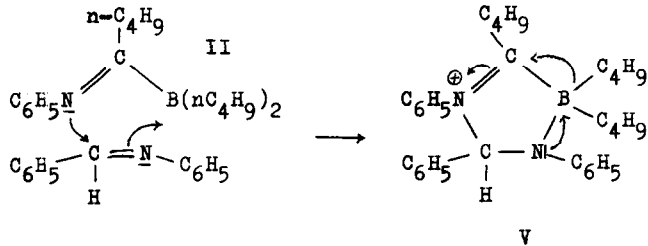
(Received 2 April 1966)

Das erste Zwischenprodukt der Umsetzung von Organoboranen und Isonitrilen zu den Bor-Stickstoff-Heterocyclen III und IV konnte in einigen Fällen isoliert werden¹⁾. Für die Stufe II fehlte bisher jedoch der experimentelle Beweis.



Durch Zusatz von Benzalanilin bei der Reaktion von Tri-n-butylboran und Phenylisonitril unter den angegebenen Bedingun-

gen^{1e)} könnten wir II abfangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert durch Zugabe von Methanol eine farblose Verbindung vom Schmp. 102°, der wir die Struktur VI zuschreiben.



VI

Der durch eine 1,3-Cycloaddition primär gebildete Ring V wird unter den Versuchsbedingungen (35°) in VI umgelagert. Die entsprechende Umlagerung von III in IV erfolgt erst bei sehr viel höherer Temperatur. Für die geringere Stabilität von V dürfte vor allem die Verknüpfung des Bors mit dreibindigem Stickstoff verantwortlich sein.

VI wurde in einer Ausbeute von 72% erhalten. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben befriedigende Werte. Die an der Luft bei Raumtemperatur völlig beständige Verbindung wird durch einstündiges Erhitzen auf 240° unter Stickstoff nicht zersetzt.

Im H-KMR-Spektrum (60 MHz, innerer Standard TMS, Lösungsmittel CDCl_3) erscheinen die 27 aliphatischen Protonen der Butylgruppen zwischen 0.5 und 2.0 ppm als breites Signal mit komplexer Struktur, das Proton der $\text{>CH=C}_6\text{H}_5$ -Gruppe als Singulett der Intensität 1 bei 6.0 ppm und 15 aromatische Protonen zwischen 6.4 und 7.2 ppm.

Durch Erhitzen in einem Gemisch aus Dioxan und wässriger Salzsäure unter Stickstoff wird Anilin (91%, als Hydrochlorid) und Benzaldehyd (23%, als DNP) gebildet. Durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid/Lauge nach Abtrennen des Anilin-Hydrochlorids erhält man 79% Di-n-Butylketon.

Der entsprechende Ansatz mit Triäthylboran, Phenylisocyanid und Benzalanilin ergab unter gleichen Versuchsbedingungen nur III ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$). Offenbar erfolgt die Dimerisierung hier schneller als die Abfangreaktion.

Tri-n-butylboran, Phenylisocyanid und Phenylisocyanat reagieren ebenfalls im Verhältnis 1:1:1. Das in gleicher Weise isolierte Reaktionsprodukt kann durch Destillation (Sdp. 190-192°/0.005 mm) gereinigt werden. Schmp. 54°.

Die farblose Verbindung zersetzt sich langsam an der Luft.

Aromatische Nitrile addieren 2 Moleküle der Zwischenstufe II, denn im kristallisierten Reaktionsprodukt findet man die Komponenten im Verhältnis 1:2:2 vereinigt.

Die mit Benzonitril und p-Chlorbenzonitril entstehenden schwach grünen Verbindungen haben einen Schmp. von 99° bzw. 108-110°; sie sind völlig luftbeständig und wurden in beiden Fällen mit 75% Ausbeute erhalten.

Über diese Versuche wird später ausführlich berichtet.

LITERATUR

- 1a) G.Hesse und H.Witte, Angew.Chem. 75, 791 (1963)
- b) J.Casanova Jr. und R.E.Schuster, Tetrahedron Letters (1964), 405
- c) S.Bresadola, G.Carraro, C.Pecile, A.Turco, Tetrahedron Letters (1964), 3185
- d) J.Casanova Jr., H.R.Kiefer, D.Kuwada, A.H.Boulton, Tetrahedron Letters (1965), 703
- e) G.Hesse und H.Witte, Liebigs Ann.Chem. 687, 1 (1965)
- f) G.Hesse, H.Witte und G.Bittner, Liebigs Ann.Chem. 687, 9 (1965)