

BOR-STICKSTOFF-HETEROCYCLEN. I.

DIE REAKTION VON ORGANOBORANEN MIT DER AZO-DOPPELBINDUNG.

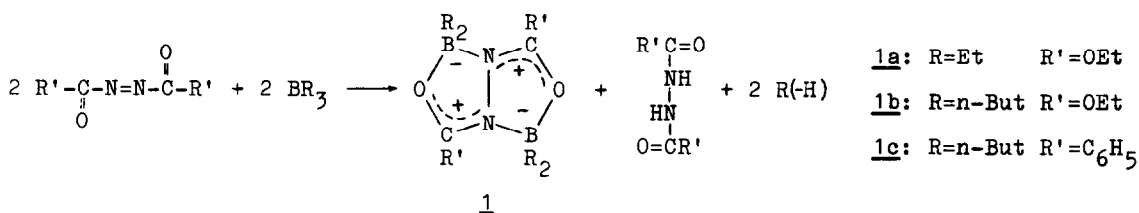
A. Haag und H. Baudisch

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-8520 Erlangen, Deutschland

(Received in Germany 14 December 1972; received in UK for publication 4 January 1973)

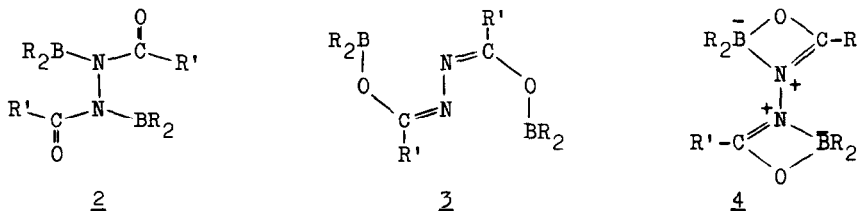
Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Reaktion von Azocarbonylverbindungen mit Organoboranen ^{1,2)}. Die kürzlich erschienene Arbeit von A.G. Davies und Mitarbeitern ³⁾ veranlaßt uns, einen Teil unserer Ergebnisse der Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester und Azodibenzoyl mit Triäthyl- und Tri-n-butylboran mitzuteilen. Wir finden, daß diese Reaktionen nach folgender Bruttogleichung praktisch quantitativ ablaufen:



Beim Zutropfen des Borans zur orangerot gefärbten Lösung der Azoverbindung in Äthyläther oder CCl₄ bei -10 bis +20°C wird spontan in exothermer Reaktion das Olefin freigesetzt. In CCl₄ fällt sofort Hydrazodicarbonsäurediäthylester bzw. Hydrazodibenzoyl aus, in Äthyläther erst gegen Ende der Reaktion. Die orangerote Färbung der Lösung geht in gelb über und verschwindet mit dem letzten Tropfen der äquimolaren Menge des Borans. Die Hydrazoverbindungen und die Olefine (Äthen, Buten-1) wurden anhand der IR-Spektren, des Schmelzpunktes, bzw. der gaschromatographischen Untersuchung der Dibromalkane eindeutig identifiziert. Die Reinausbeuten betragen 93% (Hydrazoverbindungen) bzw. 80% (Olefine) der Theorie. Die Verbindungen 1a-c fallen in 90% Ausbeute an; nach der Vakuumdestillation gewinnt man zwischen 70 und 80% analysenreine Substanzen.

Strukturuntersuchung.

Da die Solvolyse von 1 mit Wasser oder Alkoholen quantitativ Hydrazoverbindung und Dialkylborinsäure oder -ester ergibt, ist gesichert, daß das σ -Bindungsgerüst der Azoverbindung erhalten geblieben ist. Damit kommen neben 1 noch folgende Strukturen in Frage:



Das Fehlen einer starken Carbonylbande um 1700 cm^{-1} in den IR-Spektren von 1 widerlegt Struktur 2 ebenso, wie das Fehlen einer intensiven B-O-Valenzschwingung bei 1350 cm^{-1} Struktur 3 ausschließt. Damit verbleibt neben 1 nur noch 4 zur Diskussion. Abgesehen von der sterisch ungünstigen Bildung eines C-N-B-O-Vierringes zeigt das Massenspektrum kein Ion (auch kein neutrales Fragment) einer Massenzahl, die der halben Molekülmasse entspricht, wie für 4 erwartet werden müßte.

Vielmehr beweisen IR-, NMR- und MS-Spektren (Tab. 1-3), daß dem Reaktionsprodukt die bicyclische Struktur 1 zukommt. Ein analoges monocyclisches System ist in der Literatur beschrieben⁴⁾. Die Vierbindigkeit des Bors wird angezeigt durch die charakteristisch tief liegenden CH_2 -Valenzschwingungen α -ständiger Methylengruppen in den IR-Spektren, sowie durch ihre um 0,4 bis 0,6 ppm nach höherem Feld verschobenen $^1\text{H-NMR}$ -Signale. In Übereinklang damit steht das Auftreten zweier auffällig starker IR-Banden in typischer Lage für die Valenzschwingungen des $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Systems. Wie für 1a und 1b zu erwarten, ist die chemische

<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	Zuordnung
2825	2810	2800	BCH_2 streck
1608	1607	1563	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$ streck (asym + sym)
1518	1518	1408	
1114	1111	-	C-O-Et streck

Tabelle 1: IR-Schlüsselbanden [cm^{-1}] von 1a-c, aufgenommen in CCl_4 , ca. 5%

Verschiebung der beiden O-Äthyl-Gruppen in den NMR-Spektren völlig identisch. In den Massenspektren erscheinen die Molekülionen mit sehr geringer Intensität. Basepeak ist stets das Ion $(\text{M-R})^+$. Der Fragmentierungsverlauf ist plausibel und kann durch die charakteristischen Intensitätsverhältnisse der ^{10}B - und ^{11}B -

Isotope in den borhaltigen Ionen einfach abgeleitet werden. Die wichtigsten Übergänge sind durch Metastabile belegt.

<u>1a</u>			<u>1b</u>			<u>1c</u>		
m/e	m*	I	m/e	m*	I	m/e	m*	I
312 [M] ⁺		0,2	424 [M] ⁺		0,1	488 [M] ⁺		0,3
238 [M-C ₂ H ₅] ⁺		1000	367 [M-C ₄ H ₉] ⁺		1000	431 [M-C ₄ H ₉] ⁺		1000
255 [283-C ₂ H ₄] ⁺	230	105	339 [367-C ₂ H ₄] ⁺	313	25	375 [431-C ₄ H ₈] ⁺	326	6
227 [255-C ₂ H ₄] ⁺	202	75	311 [339-C ₂ H ₄] ⁺	286	18	291 [375-OBC ₄ H ₉] ⁺	226	115
199 [255-OBC ₂ H ₅] ⁺	155,5	70	281 [339-C ₄ H ₁₀] ⁺		60	und [431-OBC ₈ H ₁₇] ⁺	197	
197 [227-C ₂ H ₆] ⁺		90	253 [311-C ₄ H ₁₀] ⁺		100			
169 [199-C ₂ H ₆] ⁺		390	223 [281-C ₄ H ₁₀] ⁺		100			
141 [169-C ₂ H ₄] ⁺		560	210 [281-NCOC ₂ H ₅] ⁺		150			
			169 [253-OBC ₄ H ₉] ⁺		270			

Tabelle 2: Massenspektren von 1a-c (Varian-MAT CH4-B, EFO-4B-Quelle, 70 eV, Quellentemp. 150-180°C; relative Intensität (I): Basepeak=1000).

τ [ppm]	<u>1a</u>	τ [ppm]	<u>1b</u>	τ [ppm]	<u>1c</u>
5,7 (q)	OCH ₂ CH ₃ J=7,5 Hz	5,71 (q)	OCH ₂ CH ₃ J=7,5 Hz	2,1 (m)	H _{aromat}
8,66 (t)	OCH ₂ CH ₃	8,66 (t)	OCH ₂ CH ₃	2,5 (m)	
9,11-9,79 (m)	BCH ₂ CH ₃	8,5-9,4 (m)	BCH ₂ C ₃ H ₇	8,5-9,5 (m)	
		9,48-9,65 (m)	BCH ₂ C ₃ H ₇		

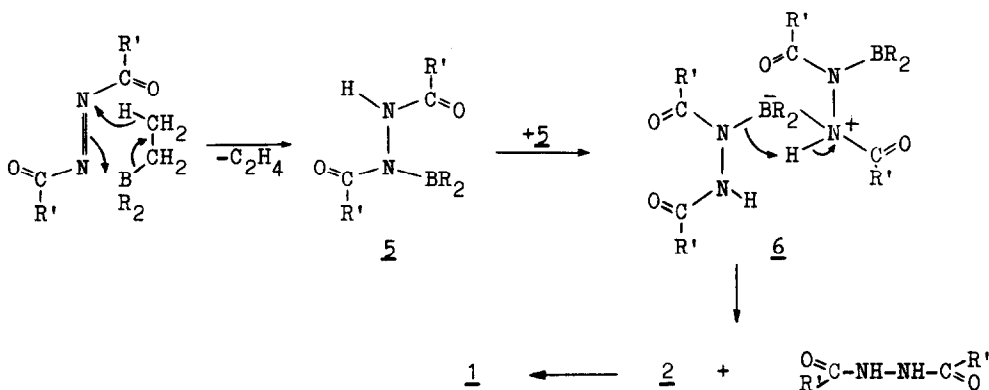
Tabelle 3: ¹H-NMR-Spektren von 1a-c (25-30% in CCl₄, Standard TMS; q = Quartett, t = Triplet, m = Multiplett).

Eigenschaften.

Die Verbindungen 1a-c lassen sich unzersetzt destillieren; die farblosen Destillate erstarren zu prächtigen Kristallen. 1a: Sdp_{0,4} 100°C; Smp 35°C. 1b: Sdp_{0,05} 115°C; Smp 65°C. 1c: Sdp_{0,01} 180°C; Smp 60°C. 1b und 1c können aus Petroläther umkristallisiert werden. 1a und 1b sind gegen Luft und Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich. Lösungen von 1a entzünden sich auf Filterpapier gegossen von selbst. Demgegenüber ist 1c wesentlich stabiler und zeigt an Luft erst nach einiger Zeit Anzeichen von Zersetzung. 1a-c sind gegen ätherische HCl beständig.

Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus.

Wie von A.G.Davies ^{3,5)} für cis-Azobenzol und Trialkylborane formuliert, nehmen wir an, daß auch im ersten Schritt der Reaktion von trans-Azodicarbonylverbindungen mit Trialkylboranen, die ein β -ständiges H-Atom besitzen, die Olefinabspaltung über einen 6-Ring-Übergangszustand erfolgt (Schema 1). 5 stellt jedoch nicht das Endprodukt der Reaktion dar und konnte bei unseren Reaktionsbedingungen nicht gefaßt werden. Es reagiert sofort und quantitativ mit einem zweiten Molekül 5 über die Zwischenstufe 6 zur Hydrazodicarbonylverbindung und 2, das zu 1 cyclisiert. Eine gezielte Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist im Gange, insbesondere dahingehend, ob radikalische Zwischenstufen beteiligt sind (vergl. ⁶⁾).



Schema 1: Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus(formuliert mit Triäthylboran).

Herrn Professor Dr. G. Hesse sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur.

- 1) A. Haag, unveröffentlichte Versuche (Colloquiumsvortrag Erlangen 1968)
- 2) H. Baudisch, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1971
- 3) A. G. Davies, B. P. Roberts und J. C. Scaiano, J.C.S. Perkin II 1972, 803
- 4) H. Nöth, W. Regnet, H. Rihl und R. Standfest, Chem. Ber. 104, 722 (1971)
- 5) A. G. Davies, K. G. Foot, B. P. Roberts und J. C. Scaiano, J. Organometal. Chem. 31, C 1 (1971)
- 6) H. C. Brown, "Boranes in Organic Chemistry", Cornell University Press Ithaca and London 1972, 410 ff.