

Borylierung von Arylsilanen, I

Ein allgemeiner, einfacher und selektiver Zugang zu Phenylhalogenboranen

Dieter Kaufmann

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 24. November 1986

Borylation of Arylsilanes, I. – A General, Easy, and Selective Access to Phenylhalogenboranes

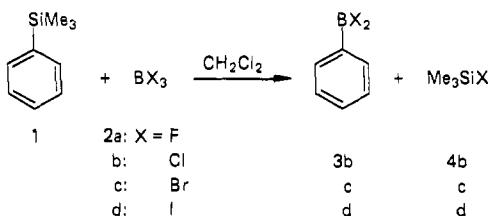
Upon treatment with trihaloboranes **2b–d** the phenyltrimethylsilanes **1, 6, 8**, and **10** yield the corresponding phenylhalogenboranes **3, 7, 9**, and **11** with high selectivity. Benzylicsilanes are not attacked.

Arylsilane haben als selektive und vielseitige Arylierungsmittel in den letzten 25 Jahren ein breites Anwendungsfeld gefunden, da die elektrophile Desilylierung mit einer Vielzahl von Reagenzien bereits unter schonenden Bedingungen häufig ohne Bildung von Nebenprodukten gelingt¹⁾. Die benötigten Arylsilane sind vielfach käuflich oder synthetisch leicht zugänglich²⁾. Zur Darstellung von Arylhalogenboranen sind die entsprechenden Organosilane dagegen bisher nicht gezielt eingesetzt worden; stattdessen wurden bevorzugt die entsprechenden Arylzinn- oder Quecksilberverbindungen verwendet³⁾.

Als einfachster Vertreter aus der Reihe der silylierten Benzoldeivate wurde Trimethylphenylsilan⁴⁾ (**1**) mit den Trihalogenboranen **2a–d** umgesetzt. Dichlormethan erwies sich nicht nur wegen seines niedrigen Schmelz- und Siedepunktes als sehr geeignetes Lösungsmittel. Offensichtlich aktiviert es auch die Halogenborane, so daß die Umsetzung mit Organosilanen schon unter erheblich milderden und damit selektiveren Bedingungen durchgeführt werden kann als beim Einsatz der reinen Halogenborane oder von Lösungen in Kohlenwasserstoffen.

Die Abspaltung einer Methylgruppe des Tetramethylsilans durch reines Tribromboran erfolgt nach den Untersuchungen von Haubold, Gemmler und Kraatz⁵⁾ erst bei 150°C innerhalb von einem Tag. Bei Verwendung einer 10proz. Lösung von **2c** in Dichlormethan war die Umsetzung schon bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages vollständig.

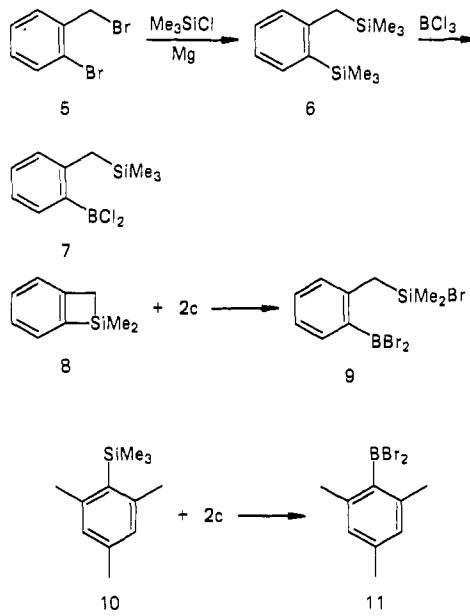
Wegen der Stabilisierung eines β-ständigen Carbenium-Ions durch Silylgruppen (β-Effekt) können Arylsilane schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen unter Spaltung der Aryl–Si-Bindung zu Arylboranen umgesetzt werden. Zur Darstellung der Dihalogenphenylborane **3** wurde zur Lösung des Trihalogenborans **2** (im Falle von **2d** Suspension) in Dichlormethan bei –78°C das Arylsilan getropft. Während sich Trifluorboran (**2a**) als inert erwies, setzte sich **1** mit den übrigen drei Trihalogenboranen schon bei tiefen



Temperaturen vollständig unter Bildung der Dihalogenphenylborane **3b–d** um.

Da unter diesen Bedingungen ausschließlich Öffnung der Phenyl–Si-Bindung eintritt, betragen die Ausbeuten 92, 94 und 84%; die Aufarbeitung ist wegen der leichtflüchtigen Halogentrimethylsilane **4** einfach: nach Abziehen aller leichtflüchtigen Komponenten bleibt das weitgehend reine Dihalogenphenylboran zurück, das bei Bedarf destillativ weiter gereinigt werden kann.

Bei Umsetzungen mit **2b** oder **c** ist der Reaktivitätsunterschied zwischen einem Aryl- und Benzylicsilan derart groß, daß beim Vorliegen einer intramolekularen Konkurrenzsituation nur die Borylierung der aromatischen Position erfolgt. Diese Reaktionsweise gilt für offenketige zweifach silylierte Aromaten wie Trimethyl[2-(trimethylsilyl)benzyl]silan⁶⁾ (**6**), das durch reduktive Silylierung von 2-Brombenzylbromid (**5**) in HMPT zugänglich ist, und aus dem durch Umsetzung mit **2b** ausschließlich **7** entsteht. Aber auch das hochgespannte, cyclische 1,2-Dihydro-1,1-dimethylbenzosilet⁷⁾ (**8**) reagiert mit **2c** ausschließlich unter Ar–Si-Spaltung und Bildung von **9**.



Sterisch anspruchsvoll *o*-alkylierte Tetraarylstanane sind zur Transmetallierung durch Halogenborane nur schlecht geeignet⁸⁾. Da die Trimethylsilylgruppe vergleichsweise klein und damit das Aryl-α-C-Atom leicht angreifbar ist, können dagegen selbst sterisch stark gehinderte Arylsilane wie Trimethyl(2,4,6-trimethylphenyl)silan⁹⁾ (**10**) problemlos als Vorläufer entsprechender Dihalogenphenylborane wie **11**¹⁰⁾ dienen.

Damit bietet sich die *ipso*-Borylierung von Phenyltrimethylsilanen durch Trihalogenborane als z. Zt. einfachste und beste Labormethode zur Darstellung vieler Dihalogenphenylborane an.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta = 7.15$ für [D₅]Benzol bzw. 7.26 für Chloroform. — ¹¹B-NMR: Bruker WH 90 und AM 360; $\delta = 0$ für (C₂H₅)₂O—BF₃. — MS: Varian MAT CH 7, Varian MAT 311A (Hochauflösung), GC-MS-Kombination: GC Varian 1400 und MS Varian MAT 112.

Alle Reaktionen wurden unter reinst-Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Dichlor-(3b), Dibrom-(3c) und Diiodphenylboran (3d)^{11,12,13}: Zu einer -78°C kalten, magnetisch gerührten Lösung (im Falle von **2d** Suspension) von 0.105 mol des Trihalogenborans **2** in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan wurden innerhalb von 15 min 15.0 g (0.10 mol) Trimethylphenylsilan (**1**) getropft. Man hielt die Mischung 1 h bei -78°C , ließ dann langsam auf Raumtemp. erwärmen und zog anschließend i. Vak. bei 30°C alle leicht flüchtigen Substanzen ab. Zurück blieben die Dihalogenphenylborane **3b-d**, wobei **3b** und **c** meist bereits ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch rein anfielen, während **3d** durch Destillation weiter gereinigt werden mußte. Ausb. (dest.) 14.6 g (92%) **3b**, 23.3 g (94%) **3c**, 28.7 g (84%) **3d**.

Trimethyl[2-(trimethylsilyl)benzyl]silan (6): Zu einer Mischung aus 3.16 g (0.13 mol) Magnesiumspänen, 16.3 g (0.15 mol) Chlor-trimethylsilan und 100 ml HMPT wurde bei Raumtemp. so langsam eine Lösung von 15.0 g (60 mmol) 2-Brombenzylbromid (**5**) in 20 ml HPMT getropft, daß die Temp. nicht über 100°C stieg. Man hielt bei dieser Temp. 2 d, kondensierte dann bei 0.01 Torr alles Flüchtige ab, goß in 500 ml Wasser und extrahierte fünfmal mit je 50 ml *n*-Pantan. Die Pentanphase wurde zehnmal mit je 100 ml Wasser gewaschen, dann mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Mit Hilfe einer GC-MS-Kombination (3 m 3% SE 30, 140°C) ließ sich neben **6** (rel. Anteil 91%, rel. Ret.-Zeit 1.34) noch ein weiteres Isomer (9%, 1.00) nachweisen. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert, farblose Flüssigkeit, Sdp. $82^{\circ}\text{C}/1$ Torr, Ausb. 7.78 g (41%) **6**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.05$ (s, 9 H), 0.33 (s, 9 H), 2.32 (s, 2 H), 7.10 (d, 1 H), 7.11 (t, 1 H), 7.28 (t, 1 H), 7.48 (d, 1 H). — MS (70 eV): m/z (%) = 236 (M⁺, 11), 221 (6), 205 (2), 148 (69), 133 (46), 105 (7), 73 (100), 45 (26), 43 (9).

C₁₃H₂₄Si₂ Ber. 236.1417 Gef. 236.1408 (MS)

[2-(Dichlorboryl)benzyl]trimethylsilan (7): Eine Lösung von 11.82 g (50.0 mmol) **6** in 20 ml Dichlormethan wurde bei -78°C mit 51 ml einer 1 M Lösung von Trichlorboran (51.0 mmol) in Dichlormethan versetzt. Man hielt 1 h bei dieser Temp., ließ dann auf Raumtemp. erwärmen und kondensierte alle leicht flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Der Rückstand wurde destilliert, 10.4 g (85%) **7**, farblose Flüssigkeit, Sdp. $45^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr. — ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.10$ (s, 9 H), 2.66 (s, 2 H), 6.80 (d, 1 H), 6.84

(t, 1 H), 7.06 (t, 1 H), 7.89 (d, 1 H). — ¹¹B-NMR (28.88 MHz, CH₂Cl₂): $\delta = 56.7$. — MS (70 eV): m/z (%) = 244 (M⁺, 3), 136 (14), 133 (11), 73 (100), 45 (12).

C₁₀H₁₅BCl₂Si Ber. 244.0413 Gef. 244.0398 (MS)

Brom[2-(dibromboryl)benzyl]dimethylsilan (9): Zu einer Lösung von 296 mg (2.0 mmol) **8** in 5 ml Dichlormethan tropfte man per Spritze innerhalb von 15 min eine Lösung von 190 μl (2.0 mmol) Tribromboran in 3 ml Dichlormethan. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde alles leicht Flüchtige i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 70°C umkondensiert, Ausb. 630 mg (79%) **9**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.54$ (s, 6 H), 3.20 (s, 2 H), 7.19 (d, 1 H), 7.23 (dt, 1 H), 7.44 (dt, 1 H), 7.91 (dd, 1 H). — MS (70 eV): m/z (%) = 398 (M⁺, 11), 180 (100), 137 (64). — ¹¹B-NMR (28.88 MHz, CH₂Cl₂): $\delta = 58.9$.

C₉H₁₂BBBr₃Si Ber. 397.8332 Gef. 397.8322 (MS)

Dibrom(2,4,6-trimethylphenyl)boran (11): Eine Lösung von 0.96 g (5.0 mmol) Trimethyl(2,4,6-trimethylphenyl)silan (**10**) in 10 ml Dichlormethan wurde bei -78°C mit 0.57 ml (6.0 mmol) Tribromboran versetzt. Man ließ langsam auf Raumtemp. erwärmen, zog alles leicht Flüchtige i. Vak. ab und kondensierte den Rückstand bei $90^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr um: 1.09 g (75%) **11**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.37$ (s, 3 H), 2.39 (s, 6 H), 6.90 (bs, 2 H). — ¹¹B-NMR (115.55 MHz): $\delta = 62.5$. — MS (70 eV): m/z (%) = 292 (M⁺, 26), 211 (76), 120 (49), 105 (100).

CAS-Registry-Nummern

1: 768-32-1 / **3b**: 873-51-8 / **3c**: 4151-77-3 / **3d**: 17381-60-1 / **5**: 3433-80-5 / **6**: 1899-74-7 / **7**: 106880-61-9 / **8**: 17158-47-3 / **9**: 106880-62-0 / **10**: 2060-91-5 / **11**: 87025-39-6

- ¹⁾ W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1983.
- ²⁾ D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841.
- ³⁾ R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 1. Aufl., Bd. 13/3a, S. 432ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁴⁾ H. Freiser, M. V. Eagle, J. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2821.
- ⁵⁾ W. Haubold, A. Gemmler, U. Kraatz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 140.
- ⁶⁾ Die Autoren erwähnen die Verbindung **6**, ohne eine Synthese anzugeben und ohne sie zu charakterisieren: R. W. Bott, C. Eaborn, K. Leyshon, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1548.
- ⁷⁾ C. Eaborn, D. R. M. Walton, M. Chan, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 251.
- ⁸⁾ D. Kaufmann, W. Schacht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁾ F. Effenberger, D. Häbich, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 842.
- ¹⁰⁾ Synthetisiert durch Umsetzung der Arylquecksilberverbindung mit **2c** in 48proz. Ausb.: O. Exner, U. Folli, S. Marcaccioli, P. Vivarelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 757.
- ¹¹⁾ P. M. Treichel, J. Benedict, R. G. Haines, *Inorg. Synth.* **13** (1972) 32.
- ¹²⁾ H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 399.
- ¹³⁾ M. Schmidt, W. Siebert, F. Rittig, *Chem. Ber.* **101** (1968) 281.

[306/86]