

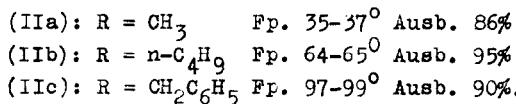
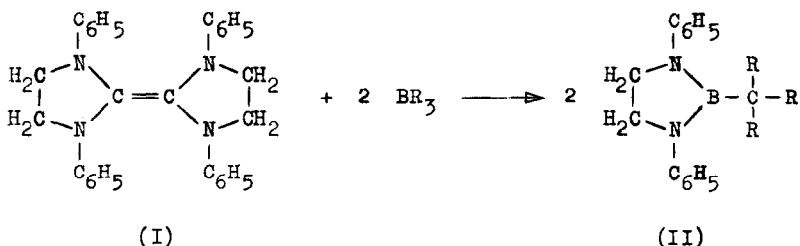
UMSETZUNG VON BORALKYLEN MIT
BIS(1,3-DIPHENYL-IMIDAZOLIDINYLDIEN-2).

G.Hesse und A.Haag

Institut für Organische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg.

(Received 5 March 1965)

Boralkyle reagieren bei längerem Erhitzen in Toluol mit Bis(1,3-diphenyl-imidazolidinyldien-2) (I)¹⁾ im Molverhältnis 2:1 in sehr guten Ausbeuten zu 1,3-Diphenyl-2-bora-imidazolidinen (II).



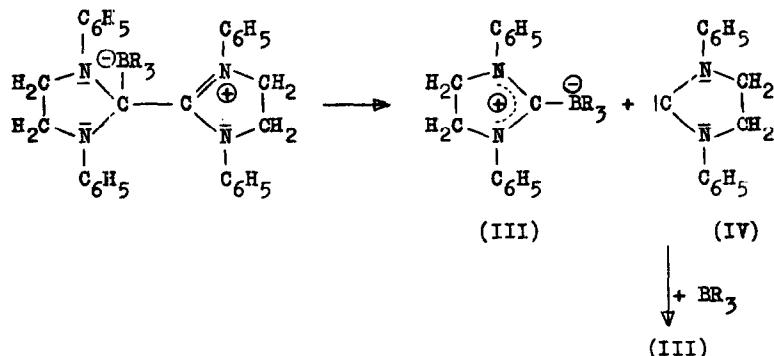
Unter nachgereinigtem Stickstoff leiteten wir gasförmiges Bortrimethyl beziehungsweise tropften wir Toluol-Lösungen von Bortri(n)butyl oder Bortribenzyli in schwach siedende Suspensionen des Dimeren des "Wanzlick-Carbens" in Toluol. Nach 2 bis 3 Stunden waren völlig klare, orange bis rot gefärbte Lösungen entstanden, die sich beim Weitererhitzen aufhellten. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielten wir

(IIa,b,c) als zähe Öle, die nur zögernd kristallisierten. Sie wurden aus absolutem Methanol umkristallisiert. (IIa,b,c) sind farblose, gegen Luftsauerstoff empfindliche Verbindungen. Sie sind gut löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Äther, mäßig in Petroläther, schwer in kaltem Methanol.

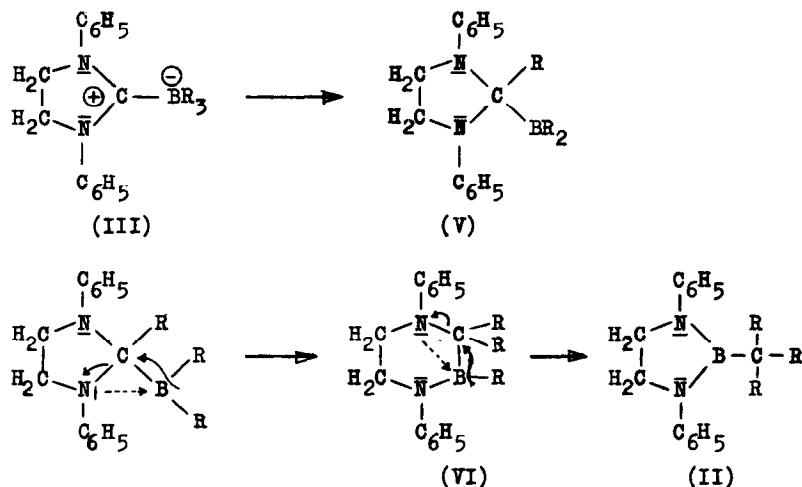
Die Struktur von (II) ist durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, Infrarotspektren und Abbaureaktionen gesichert. Hydrolyse von (II) mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure ergibt 1,2-Dianilinoethan in quantitativer Ausbeute und t-Alkylborsäure; ihre Oxydation mit Hydroperoxid/²⁾ Natronlauge in Tetrahydrofuran²⁾ liefert die tertiären Alkohole : t-Butanol (IIa) Ausb. 55% Tri-n-butylcarbinol (IIb) Ausb. 85% Tribenzylcarbinol (IIc) Ausb. 82% (bezogen auf eingesetzte Verbindung II).

Die Bildung der 1,3-Diphenyl-2-bora-imidazolidine erklären wir mit folgendem Mechanismus :

1.) Anlagerung der Lewis-Säure BR_3 an (I), Spaltung in "Borylid"(III) und nucleophiles Carben (IV) im Sinne des von D.M.Lemal³⁾ vorgeschlagenen Mechanismus und schließlich Reaktion eines weiteren BR_3 -Moleküls mit dem Carben (IV) zu (III) :



2.) Intramolekulare Umlagerung des "Borylids". Sie beginnt mit der von uns beschriebenen anionotropen Wanderung eines Alkylrestes vom tetravalenten Bor zum positiven Kohlenstoff⁴⁾ unter Bildung der Zwischenstufe (V). Die Ausbildung einer Borazanbindung führt über einen Dreiringzustand zu Ringerweiterung und erneuter Wanderung eines Alkylrestes von B nach C (VI). Wiederholung dieser Folge ergibt unter Ringverengung das Boraimidazolidin (II).



Einen analogen Reaktionsschritt formulieren M.E.D.Hillman⁵⁾
bei der Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Boralkylen und
H.Witte⁶⁾ bei der Reaktion von 1.4-Diphenyl-2.3.3.5.6.6-
hexaalkyl-2.5-dibora-piperazin mit Aluminiumchlorid.

Weitere Untersuchungen dieser Reaktion sind im Gange.

-
- 1) H.W.Wanzlick, Angew.Chem. 74, 129 (1962)
 - 2) J.R.Johnson, M.G.van Campen, J.Amer.chem.Soc. 60, 121 (1938)
 - 3) D.M.Lemal, R.A.Lovald, K.I.Kawano, J.Amer.chem.Soc. 86, 2518 (1964)
 - 4) Diplomarbeit A.Haag, Erlangen 1962
H.Jäger, G.Hesse, Chem.Ber. 95, 345 (1962)
 - 5) M.E.D.Hillman, J.Amer.chem.Soc. 84, 4715 (1962)
 - 6) H.Witte, Tetrahedron Letters 16, 1127 (1965)