

杂芳核(对(*N,N*-二烷基氨基)二氯硼烷的三烷基化反应, 二乙胺合三(2-苯并噻唑基)硼烷的合成及其晶体结构

袁国正* 王向东 薛孔玲

(武汉大学化学系, 武汉)

本文报道(*N,N*-二烷基氨基)二氯硼烷的反常三烷基化反应. 2-苯并噻唑基 Grignard 剂与(*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷反应, 得到二乙胺合三(2-苯并噻唑基)硼烷, 并讨论了反应机理. 分子结构经 X 单晶结构分析确证. 晶体结构属正交晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$, 晶胞参数 $a=11.570(3)$, $b=12.496(4)$, $c=16.577(4)$ nm; $Z=4$, $V=2397.3$ nm³, $D_c=1.348$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=3.167$ cm⁻¹.

烃基金属化试剂对(*N,N*-二烷基氨基)二氯硼烷的正常反应为二烷基化, Coates^[1]因而将其推荐用于合成二烷基硼化合物. 我们在将该反应推广应用于合成杂芳核硼化合物时, 意外地发现 π 电子反馈能力强的呋喃核可使(*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷发生明显的三烷基化反应^[2]. 由于这类三烷基化反应过去文献上未见报道, 我们继续开展了其它杂芳核发生这类反应的研究. 本文报道 2-苯并噻唑基 Grignard 剂对(*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷的三烷基化反应及其产物的 X 单晶结构研究.

实 验

(*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷的三烷基化及二乙胺合三(2-苯并噻唑基)硼烷的合成 (*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷按文献[3]制备. 有关波谱在岛津 IR-450 红外光谱仪, EM-360 60 MHz 核磁共振仪上测定.

在 N₂ 气保护下, 按文献[4]的方法, 由 3.7 g (0.15 mol) Mg 片和 16.4 g (0.15 mol) EtBr 在 75 mL 无水 THF 中制备 EtMgBr-THF 溶液, 然后在 20°C 和搅拌下缓慢滴加 13.5 g (0.10 mol) 苯并噻唑溶于 30 mL 无水 THF 的溶液, 充分反应至无乙烷气体. 再滴加 7.7 g (0.05 mol) (*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷和 60 mL 无水 THF 组成的溶液, 加毕继续搅拌 1 h. 用 100 mL 4% 的 H₂SO₄ 水溶液慢慢加入使水解, 乙醚萃取液水洗至中性, 蒸馏浓缩至结晶析出, 过滤, 用适量 95% EtOH 洗, 得到粗产物(滤液部分加入适量乙醇胺及 50% EtOH 处理, 未发现相应的二芳基硼螯合物产生). 粗产物用 CHCl₃-EtOH 重结晶, 得无色结晶产物 5.0 g, 产率 31% (改变 2-苯并噻唑基溴化镁和(*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷的反应摩尔比为 3:1 时, 产率为 41%), m.p. 204—206°C, C₂₅H₂₃BN₄S₃ (计算值: C, 61.74; H, 4.77; N, 11.52; B, 2.22. 实测值: C, 61.45; H, 4.73; N, 11.24; B, 2.05). ν_{max} : 3200 (m, NH), 3050 (m, CH₂), 1557 (w, C=N), 1455 (s, CH₃), 1430 (s, B-aryl), 645 (w, B-N), 440 (m, 苯并噻唑基) cm⁻¹. δ_{H} (CDCl₃): 1.33 (6H, t, 2×CH₃), 2.86—3.90 (4H, m, 2×CH₂), 5.73 (1H, br, NH), 7.25

* 1988 年 10 月 5 日收到.

表1 非氢原子坐标、等效热参数(\AA^2)及标准偏差

原 子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (eq)
S(1)	0.3252(2)	0.0804(2)	0.0269(2)	2.99(6)
S(2)	0.172(5)	-0.0869(3)	0.2143(2)	3.63(7)
S(3)	0.2773(2)	-0.2250(2)	0.0682(2)	2.91(6)
N	0.5241(2)	-0.0613(2)	0.214(5)	2.6(2)
N(1)	0.5430(7)	0.0592(7)	0.0607(5)	2.2(2)
N(2)	0.299(5)	0.0781(6)	0.2452(6)	2.9(2)
N(3)	0.4957(5)	-0.231(5)	0.1042(7)	2.3(2)
B	0.4128(8)	-0.0525(8)	0.1545(6)	2.2(3)
C(1)	0.4913(7)	-0.1369(5)	0.287(5)	6.5(4)
C(2)	0.5980(7)	-0.1670(6)	0.3285(5)	8.3(6)
C(3)	0.567(5)	0.046(2)	0.246(1)	3.0(3)
C(4)	0.6990(8)	0.058(5)	0.232(2)	7.4(6)
C(11)	0.536(1)	0.129(1)	-0.006(5)	2.6(3)
C(12)	0.4227(9)	0.1499(9)	-0.0334(6)	2.5(3)
C(13)	0.399(5)	0.217(1)	-0.099(1)	3.6(3)
C(14)	0.496(1)	0.261(5)	-0.1381(9)	3.8(3)
C(15)	0.6062(8)	0.2422(6)	-0.111(5)	4.0(3)
C(16)	0.6296(9)	0.1767(7)	-0.0442(6)	3.6(3)
C(17)	0.442(5)	0.028(1)	0.0849(9)	2.1(2)
C(21)	0.1953(6)	0.094(5)	0.284(1)	2.8(3)
C(22)	0.1145(8)	0.0141(7)	0.277(5)	3.1(5)
C(23)	0.001(1)	0.017(1)	0.3105(7)	4.2(4)
C(24)	-0.022(5)	0.109(1)	0.355(1)	4.3(3)
C(25)	0.0574(7)	0.190(5)	0.3638(9)	4.6(4)
C(26)	0.1663(7)	0.1859(5)	0.330(5)	4.6(3)
C(27)	0.3012(9)	-0.0136(8)	0.2052(6)	2.4(2)
C(31)	0.3519(7)	-0.331(5)	0.036(1)	2.7(3)
C(32)	0.468(5)	-0.324(1)	0.0601(8)	2.3(2)
C(33)	0.546(1)	-0.4034(7)	0.041(5)	3.2(3)
C(34)	0.508(1)	-0.491(1)	-0.0064(7)	3.9(3)
C(35)	0.392(5)	-497(1)	-0.033(1)	4.1(3)
C(36)	0.3109(7)	-0.417(5)	-0.010(1)	3.8(3)
C(37)	0.405(1)	-0.1702(7)	0.114(5)	2.3(2)

表2 部分键长、键角值

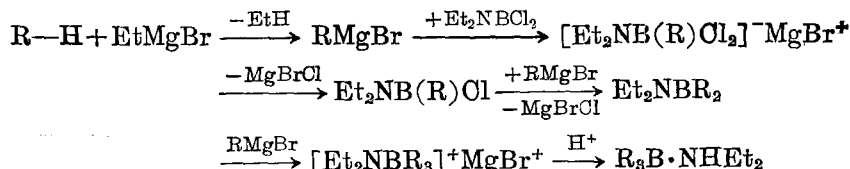
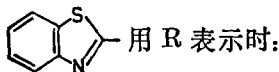
(a) 键长(\AA)			
B—N	1.63(5)	B—C(27)	1.613(14)
B—C(17)	1.56(2)	B—C(37)	1.62(3)
(b) 键角($^\circ$)			
N—B—C(17)	109.(2)	B—C(17)—S(1)	118.(3)
N—B—C(27)	110.(2)	B—C(17)—N(1)	128.(3)
N—B—C(37)	104.(2)	B—C(27)—S(2)	125.(1)
C(17)—B—C(27)	111.(2)	B—C(27)—N(2)	122.(2)
C(17)—B—C(37)	107.(3)	B—C(37)—S(3)	123.(2)
C(27)—B—C(37)	116.(1)	B—C(37)—N(3)	122.(3)
C(1)—N—B	109.(1)		
C(3)—N—B	114.(2)		

—8.18(12H, m, ArH)ppm.

晶体结构测定 选取该化合物的单晶,在 Nonius-CAD4 四圆衍射仪上,用 Mo K_{α} 射线收集衍射数据,共收集到 1731 个 $I > 3\sigma(I)$ 的独立衍射点,同时得到该化合物的晶体学数据如下: $C_{25}H_{25}BN_4S_3$, 属正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$, 晶胞参数为 $a=11.570(3)$, $b=12.494(4)$, $c=16.577(4)$ nm; $V=2397.3$ nm³, $Z=4$; 密度计算值 $D_c=1.348$ g/cm³, 吸收系数 $\mu=3.167$ cm⁻¹. 衍射强度数据经 Lp 因子校正及经验吸收校正,晶体结构采用直接法解出,经全矩阵最小二乘精修,修正参数包括全部非氢原子坐标及有关各向异性温度因子. 计算过程采用 CAD4 衍射仪附属的 SDP 程序,最终一致性因子 $R=0.062$. 所得全部非氢原子坐标及等效各向同性温度因子列于表 1,主要键长、键角列于表 2.

结果与讨论

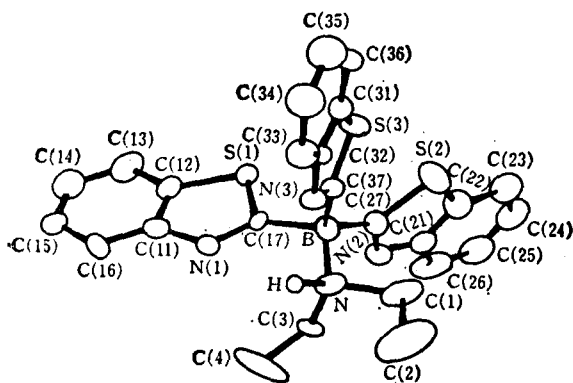
2-苯并噻唑基 Grignard 剂和(*N,N*-二乙胺基)二氯硼烷在 THF 中以 2:1 或 3:1 摩尔比反应时,结果都产生相同的三烃化产物,二乙胺合三(2-苯并噻唑基)硼烷. 其组成和结构已由元素分析,IR 和 ¹H NMR 波谱认定,并进一步为 X 单晶结构分析所证实. 反应机理可用下式描述.



反应过程中,一烃化和二烃化两步都伴随着 B—O 键的消失,这对 B—C 键的生成是有利的. 从二烃化发展到三烃化,第三个 B—O 键的形成并不伴随着 B—N 键的消失,似乎不利;但硼原子是一个交界接收体^[5], 2-苯并噻唑核作为一个软碱配体比一般苯系芳核软碱配体的软性大得多,在二烃化后,能使所形成的二烃化分子 Et_2NBR_2 的中心硼原子也转化为一软性足够大的软酸,从而进一步与第三个软碱配体结合,导致三烃化阶段的发生. 可以说,某些杂芳核能发生这类三烃化反应正是其作为软碱配体在酸性中心硼原子上软性足够大的化学表现. 对

反应过程中 Et_2NBR_2 的生成,试图用添加乙醇胺的方法^[1]以分离可能产生的二(2-苯并噻唑基)硼化合物未获结果,说明该反应过程中三烃化比二烃化具有明显的优势, Et_2NBR_2 一旦生成即被三烃化所转化,所以难以检出.

值得指出的是,本文所得到的这一新化合物其 B—N 配键具有明显的抗酸解稳定性, B—N 配键通常在酸介质中经历解络而导致三烷基硼烷的游离,但在本例中 Et_2NH 与硼原子似乎有较强的结合而未



二乙胺合三(2-苯并噻唑基)硼烷的分子构型

被稀酸解络,这与下面将要讨论的结构因素有关。

图中所示为二乙胺合三(2-苯并噻唑基)硼烷的分子构型。晶体结构表明,该分子中硼原子为 sp^3 杂化,有关硼原子的键角除两个例外,均接近 109° , $N-B-C(37)$ 为 $104(2)^\circ$, $C(27)-B-C(37)$ 为 $116(1)^\circ$,这与三个杂环配体和二乙胺配体彼此因空间拥挤有关,三个苯并噻唑环为与二乙胺取得良好的相互嵌合效果因而呈不等性扭转,二乙胺氮上两个乙基因而也处于不等性的微环境中。这可由分子中有关部分的扭角及三个杂环平面间的二面角看出(表3、4)。有趣的是,三个噻唑环的取向使杂环氮原子 $N(1)$, $N(2)$, $N(3)$ 倾向于接近配体二乙胺的 N 原子,这一结构特点可能是其不易被稀酸解络的原因。

表3 部分扭角($^\circ$)

$S(1)-C(17)-B-N$	-163.3	$N(1)-C(17)-B-N$	19.6
$S(2)-C(27)-B-N$	-120.6	$N(2)-C(27)-B-N$	58.7
$S(3)-C(37)-B-N$	159.9	$N(3)-C(37)-B-N$	-27.5
$S(1)-C(17)-B-C(27)$	-42.5	$N(1)-C(17)-B-C(27)$	140.4
$S(1)-C(17)-B-C(37)$	85.5	$N(1)-C(17)-B-C(37)$	-91.7
$S(2)-C(27)-B-C(17)$	119.0	$N(2)-C(27)-B-C(17)$	-61.6
$S(2)-C(27)-B-C(37)$	-3.3	$N(2)-C(27)-B-C(37)$	176.0
$S(3)-C(37)-B-C(17)$	-85.4	$N(3)-C(37)-B-C(17)$	87.2
$S(3)-C(37)-B-C(27)$	39.4	$N(3)-C(37)-B-C(27)$	-147.9
$B-N-C(1)-C(2)$	165.4	$C(1)-N-C(3)-C(4)$	108.9
$B-N-C(3)-C(4)$	-128.8	$C(3)-N-C(1)-C(2)$	-69.1

表4 平面方程数据及二面角

编号	A	B	C	D	组成平面原子				最大垂直偏离	平面夹角
1	0.0584	-0.7870	-0.6142	-0.8416	C(17)	S(1)	C(12)		-0.018 Å	1-2
					C(13)	C(14)	C(15)			82.8°
					C(16)	C(11)	N(1)			
2	-0.3574	0.4517	-0.8175	-4.1255	C(27)	S(2)	C(22)		-0.029 Å	1-3
					C(23)	C(24)	C(25)			81.6°
					C(26)	C(21)	N(2)	B		
3	0.2297	0.4890	-0.8415	-1.5611	C(37)	S(3)	C(32)		0.038 Å	2-3
					C(33)	C(34)	C(35)			34.2°
					C(36)	C(31)	N(3)			

各键长中与硼有关的键长, $B-C(17)$ 为 $1.56(2)$ nm, $B-C(27)$ 为 $1.613(14)$ nm, $B-C(37)$ 为 $1.62(3)$ nm, 而 $B-N$ 为 $1.63(5)$ nm, 它们均接近正常单键值。

分子中三个苯并噻唑环的构型经平面方程计算,其上的原子具有很好的共面性,有关结果见表4。

参 考 文 献

- [1] Coates, G. E.; Livingstone, J. G., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4909.
- [2] 袁国正, 郑传新, 张国敏, *有机化学*, **1987**, *2*, 146.
- [3] Niedenzu, K.; Dawson, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 3561.
- [4] Сомин, И. Н., *Ж. общ. химии*, **1969**, *39*, 1854.
- [5] 何子乐, “有机化学中的软硬酸碱原理”, 科学出版社, 北京 **1987**, 第11页,

**Trisheteroarylation of (*N,N*-Dialkylamino) dichloroborane
by Heteroaromatic Groups, Synthesis and Crystal Structure
of Tris (2-benzothiazolyl) borane Diethylamine Adduct**

Yuan, Guo-Zheng* Wang, Xiang-Dong Xue, Kong-Ling

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

Abstract

Reaction of 2-Benzothiazolylmagnesium bromide with (*N,N*-diethylamino) dichloroborane took place with trisheteroarylation instead of diheteroarylation at the boron atom, and tris(2-benzothiazolyl) borane was isolated as its diethylamine adduct. The molecular structure of which was confirmed by X-ray crystallographic analysis. The crystal belongs to orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a=11.570(3)$, $b=12.496(4)$, $c=16.577(4)$ nm; $Z=4$ and $D_c=1.348$ g/cm³.