

Selektive Hydroborierung von Olefinen

Von Dr. R. KÖSTER und Dr. G. GRIAZNOV

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

H. C. Brown und G. Zweifel haben kürzlich¹⁾ gezeigt, daß sich Bis-(3-methyl-2-butyl)-borhydrid an α -Olefine unter Bildung von ausschließlich endständig borierten Kohlenwasserstoffen anlagert, während die analoge Hydroborierung der gleichen Olefine mit Di-boran teilweise umgekehrt verläuft. Wir fanden, daß die Selektivität beim Bis-(3-methyl-2-butyl)-borhydrid nichts mit der besonderen Art der Alkylreste, vor allem aber nichts mit deren Raumerfüllung zu tun hat, sondern eine allgemeine Eigenschaft der Alkyldiborane $B_2R_nH_{6-n}$ ($3 \leq n < 6$) auch mit kleinen Alkylresten ist.

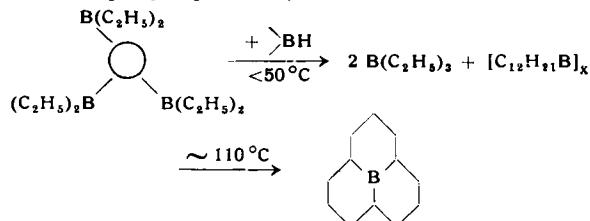
Besonders gut eignen sich die leicht herstellbaren äthylierten Diborane für diese Reaktion. Man hat dabei den Vorteil, aus den entstandenen Additionsprodukten, die zunächst „gemischte Bortriäthyl“ sind, nach Zusatz kleiner Mengen die $>BH$ -Gruppe enthaltenden Stoffe (z. B. Diboran B_2H_6 , Alkyldiboran $B_2R_nH_{6-n}$) bzw. bei Verwendung der Olefine in kleinem Unterschluß, schon bei Raumtemperatur im Vakuum den gesamten Anteil an $B-C_2H_5$ -Gruppen als Bortriäthyl gemäß der Disproportionierung

$3(C_2H_5)_3B-CH_2-CH_2-R + >BH \rightarrow 2 B(C_2H_5)_3 + B(CH_2-CH_2-R)_3$ herausdestillieren zu können. Da sich Bortriäthyl mit Diboran leicht wieder in Äthyldiboran umwandeln läßt²⁾, wird die Spezifität der Anlagerung von den Alkyldiboranan auf das Diboran selbst übertragen. Bei weiteren Reaktionen der Borierungsprodukte, z. B. bei der Oxydation, gehen dadurch keine Alkylgruppen der ursprünglich eingesetzten Alkyldiborane verloren. Das Bortriäthyl spielt somit nur noch die Rolle eines umlaufenden Hilfsstoffs, der die Anlagerungsrichtung der $>BH$ -Gruppe bestimmt.

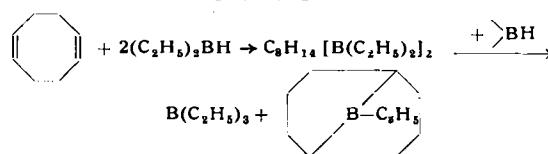
Olefine mit mehr als einer $C=C$ -Doppelbindung können ebenfalls mit Äthyldiboran leicht hydroboriert werden. Katalytische Men-

gen an $>BH$ -Verbindungen bewirken auch hier Disproportionierung in Bortriäthyl und höheres Boralkyl, wobei sich vor allem 5- und 6-gliedrige Bor-Heterocyclen bilden.

So wird z. B. trans,trans,cis-Cyclododecatrien-(1.5.9) durch stufenweise Addition von insgesamt 3 Mol Diäthylborhydrid in $(C_{12}H_{21})(B(C_2H_5)_3)_3$ umgewandelt. Die trans-C=C-Doppelbindungen reagieren etwas rascher als die cis-C=C-Doppelbindung. Nach Abtrennen der Boräthylgruppen als Bortriäthyl erhält man bei erhöhter Temperatur (110–120 °C) in über 80-proz. Ausbeute das 9^b-Bora-perhydrophenalen³⁾.



Analog kann Cyclooctadien-(1.5) mit Äthyldiboran in Äthylbora-cyclooctylen-(1.5) $C_8H_{14}BC_8H_{14}$ umgewandelt werden.



Eingegangen am 10. Februar 1961 [Z 48]

¹⁾ H. C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. 82, 3222, 3223 [1960], vgl. Angew. Chem. 72, 718 [1960]. — ²⁾ H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg, ebenda 58, 407 [1936]. — ³⁾ R. Köster, Angew. Chem. 69, 684 [1957].

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Tübingen

am 18. Januar 1961

W. ZEIL, Karlsruhe: *Mikrowellen- und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zum Problem der Hyperkonjugation*.

Auf Grund von mikrowellen- und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an einer Reihe von Acetylenen und Nitrilen wird gefolgt, daß zur Beschreibung der Geometrie und der Polarität solcher Verbindungen die Annahme eines Hyperkonjugationseffektes nicht erforderlich ist. Die Verkürzungen von C–C-Abständen neben einer Mehrfachbindung lassen sich befriedigend durch eine Abhängigkeit der kovalenten Radien des Kohlenstoffs vom Grad der Hybridisierung beschreiben. Das Dipolmoment, das man bei einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet, läßt sich auf eine Abhängigkeit der Elektronegativität des Kohlenstoffs vom Grade der Hybridisierung zurückführen. Die Frage einer Delokalisierung der π -Elektronen der $C\equiv C$ -Bindung in Richtung einer CH_3 -Gruppe wurde durch Bestimmung der Polarisierbarkeitsänderung senkrecht und parallel zur $C\equiv C$ -Bindung mit Hilfe von Intensitäts- und Depolarisationsgradmessungen an der der $C\equiv C$ -Valenzschwingung zuzuschreibenden Raman-Linie untersucht. Für beide Polarisierbarkeitsänderungen herrscht praktisch vollkommene Übereinstimmung der Werte für Methyl-tert.-butylacetylen und Di-tert.-butylacetylen. Eine Aufhebung des Hyperkonjugationseffektes und damit eine Aufhebung der Delokalisierung der π -Elektronen bei Ersatz der Methyl- durch eine tert.-Butylgruppe konnte also nicht beobachtet werden. Dagegen ließ sich Delokalisierung der π -Elektronen in Richtung des Jodatoms beim tert.-Butyl-jodacetylen feststellen (Tabelle 1).

Es wird daher angenommen, daß Hyperkonjugationseffekte der gewöhnlichen Art (nach der Mullikenschen Terminologie „ordinary“ oder „sacrificial hyperconjugation“) wenn überhaupt,

R in $(CH_3)_3C-C\equiv C-R$	$\alpha'_{\perp} \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$	$\alpha'_{\parallel} \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$
H	$33,8 \pm 3,9$	$7,7 \pm 2,8$
D	$33,4 \pm 3,5$	$7,7 \pm 2,7$
CH_3	$39,1 \pm 4,3$	$7,2 \pm 3,5$
$C(CH_3)_3$	$40,3 \pm 4,4$	$7,9 \pm 3,5$
Cl	$40,9 \pm 4,5$	$6,3 \pm 3,6$
Br	$44,6 \pm 4,6$	$7,4 \pm 3,7$
J	$56,3 \pm 6,0$	$11,3 \pm 4,8$

Tabelle 1
Polarisierbarkeitsänderung von tert.-Butylacetylen-Derivaten

dann nur einen äußerst geringen Einfluß auf den Grundzustand des Moleküls ausüben. Hinweise auf den isovalenten Hyperkonjugationseffekt, der nach Mulliken wesentlich stärker sein soll als der gewöhnliche, können aus den beschriebenen Untersuchungen nicht erhalten werden. [VB 425]

GDCh-Ortsverband Kiel

am 6. Januar 1961

W. ZEIL, Karlsruhe: *Mikrowellen- und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Acetylenen*.

Die Mikrowellenspektren von Tertiärbutylacetylen, 1-Deutero-tertiärbutylacetylen, sowie von ^{1-35}Cl -Tertiärbutylacetylen und $1-^{37}\text{Cl}$ -Tertiärbutylacetylen wurden im Bereich zwischen 19 000 und 26 000 MHz vermessen. Aus den Rotationskonstanten folgt für die C–C-Bindung neben der $C\equiv C$ -Bindung ein mittlerer Abstand von 1,473 Å für alle vier Moleküle. Diese Abstände sind in guter Übereinstimmung mit den kovalenten Radien, wie sie von Brown¹⁾ angegeben werden. Aus den ebenfalls vermessenen Mikrowellenspektrum des Phenylacetylen wird ein C–C-Bindungsabstand neben der $C\equiv C$ -Bindung zu 1,437 Å errechnet. Die Struktur des Benzolringes ändert sich durch die Acetylengruppe nicht. Es werden genau die von Stoicheff²⁾ am reinen Benzol gefundenen C–C-Abstände von 1,397 Å beobachtet.

Als kovalente Radien zur Beschreibung der Einfachbindungen werden vorgeschlagen:

$$C_{sp^3} = 0,771 \text{ Å}; C_{sp^2} = 0,735 \text{ Å}; C_{sp} = 0,690 \text{ Å}$$

Zur Beschreibung der C–H-Abstände, die von Brown nicht befriedigend wiedergegeben werden konnten, wird vorgeschlagen, für den Wasserstoff einen „gleitenden kovalenten Radius“ anzunehmen, der vom Grad der Hybridisierung des Orbitals abhängt, an das der Wasserstoff gebunden ist:

$$s-H = 0,37 \text{ Å}; sp-H = 0,36 \text{ Å}; sp^2-H = 0,34 \text{ Å}; sp^3-H = 0,33 \text{ Å}; p-H = 0,29 \text{ Å}.$$

Mit diesen „gleitenden Radien“ lassen sich nicht nur die C–H-Abstände, sondern auch die Abstände in den Hydriden der 5., 6. und 7. Hauptgruppe mit großer Genauigkeit wiedergeben. Dieses Verhalten des Wasserstoffs wird dadurch erklärt, daß der gebundene Wasserstoff keinen Atomrumpf mehr besitzt. [VB 424]

¹⁾ M. G. Brown, Trans. Faraday Soc. 55, 694 [1959].

²⁾ B. P. Stoicheff, Canad. J. Physics 32, 339 [1954].