

kühlte man auf ca. -70°C und tropfte die jeweils verwendete Menge 1-Penten, verdünnt mit 20 ml Methylenchlorid, im Verlauf einer Stunde bei -70°C zu. Bei Verwendung von Äthylen als Olefin wurde dieses gasförmig in die Reaktionsmischung eingeleitet. Man rührte noch 15 Minuten und zersetzte dann langsam durch Zutropfen von Methanol. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur ($+20^{\circ}\text{C}$) wurde die Gasmenge gemessen und gaschromatographisch analysiert. Die

Methylenchlorid-Lösung der Reaktionsprodukte wurde unter Kühlung ausgewaschen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Die Autoren sind Herrn Dr. H. G. Tennent, Hercules Powder Company, Wilmington/Del., für wertvolle Diskussionen zum Reaktionsmechanismus dankbar verpflichtet.

Eingegangen am 23. August 1963 [A 332]

Umwandlungen bororganischer Verbindungen in der Hitze

VON DR. R. KÖSTER

NACH ARBEITEN VON G. BENEDIKT, R. KÖSTER, W. LARBIG, K. REINERT UND G. ROTERMUND

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

Herrn Professor Dr. Karl Ziegler in Verehrung und Dankbarkeit zum 65. Geburtstag gewidmet

Trialkylborane mit gleichen oder verschiedenen Resten am Bor sind bei Raumtemperatur gegen Alkyl austausch stabil. Gemischte Trialkylborane disproportionieren sich erst in Anwesenheit von Katalysatoren wie Aluminiumtrialkylen und Bor-Wasserstoff-Verbindungen. Bei Temperaturen über 100°C isomerisieren sich organische Bor-Verbindungen wie Trialkylborane und B-Alkyl-boracyclane infolge Platzwechsels des Bors am aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest (Dehydroborierungs-Hydroborierungs-Gleichgewichte). Pyrolytisch lassen sich Alkyl-, Cycloalkyl- sowie Aralkyl- und bestimmte Arylborane bei 200 bis 300°C irreversibel in andere bororganische Verbindungen (Methylborane und Bor-Heterocyclen verschiedener Strukturen) umwandeln.

Einleitung

Durch Fortschritte der organisch-präparativen Methodik sind organische Bor-Verbindungen, insbesondere die Trialkylborane, heute wesentlich leichter als früher [1, 2] zugänglich. Dies hat in den letzten Jahren ein lebhaftes Interesse an diesen Stoffen ausgelöst.

Trialkylborane zeigen in ihrem chemischen Verhalten gewisse Analogien zu den Aluminiumtrialkylen [3, 4], z. B. Austausch mit Olefinen, d. h. sogenannte Verdrängungsreaktionen, Oxydation und Hydrierung der B-C-(Al-C)-Bindungen. In vieler Hinsicht weichen sie jedoch von diesen ab. Vor allem sind die katalytischen Eigenschaften der organischen Aluminium-Verbindungen zur Umwandlung von Olefinen [5] bei den entsprechenden Bor-Verbindungen nur andeutungsweise zu finden (z. B. Addition der Bor-Kohlenstoff-Bindung an C=C-Doppelbindungen). Auch bei der Umwandlung organischer Bor-Verbindungen in der Hitze erhält man – vor allem auf Grund der höheren thermischen Stabilität der B-C- und B-H-Bindung – teilweise voll-

kommen andere Produkte als bei den organischen Aluminium-Verbindungen.

Zu den wichtigsten thermischen Reaktionen organischer Bor-Verbindungen, in denen Bor ausschließlich an Kohlenstoff gebunden ist, gehören neben den Isomerisationen vor allem solche, die unter Spaltung von C-C- oder C-H-Bindungen zu den verschiedensten Bor-Verbindungen, insbesondere Bor-Heterocyclen, verlaufen. Da man dabei im allgemeinen Gemische erhält, kommt der Analyse wesentliche Bedeutung zu. Besonders bewährt hat sich die gaschromatographische Trennung der Bor-Verbindungen [6–8] und ihre Identifizierung durch Massenspektrometrie [9] und IR-Spektroskopie.

I. Bororganische Verbindungen bei Raumtemperatur

Die Knüpfung der Bor-Kohlenstoff-Bindung geschieht hauptsächlich auf zwei Wegen: 1. durch Reaktion einer Metall-Alkyl- oder -Aryl-Verbindung mit einem Borhalogenid oder Borsäureester [4], 2. in der

[1] E. Frankland u. B. F. Duppa, Proc. Roy. Soc. (London) 10, 568 (1859).

[2] Vgl. M. F. Lappert, Chem. Reviews 56, 959 (1956).

[3] K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 14, 53, 121 (1960).

[4] R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958).

[5] K. Ziegler, Angew. Chem. 64, 323 (1952); 68, 721 (1956); K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 172 (1960).

[6] G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Z. analyt. Chem. 170, 285 (1959).

[7] G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR, Tagungsber., Sonderh. 1960 (Analytische Chemie).

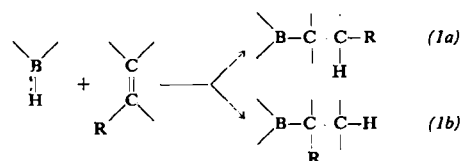
[8] G. Schomburg in: Gas Chromatography 1962. Butterworth, London 1962, S. 292.

[9] D. Henneberg, H. Damen u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 640, 52 (1961).

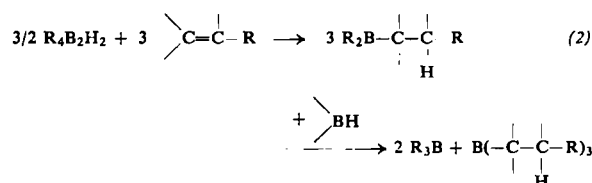
aliphatischen Reihe durch Anlagerung von B-H-Verbindungen an Alkene oder Alkine, d. h. durch Hydroborierung [10, 11].

Für Zusammensetzung und Bau organischer Bor-Verbindungen ist vor allem ihre Bildungstemperatur wesentlich. Darüberhinaus spielt bei der Hydroborierung auch das Reagens (z. B. Diboran oder Alkyl-diboran) eine Rolle. Die bei der Hydroborierung gültigen Gesetzmäßigkeiten wurden insbesondere von *H. C. Brown* und Mitarbeitern [11] untersucht.

Hydroboriert man beispielsweise ein α -Olefin bei Raumtemperatur mit Diboran selbst, so erhält man wegen der zweifachen Additionsmöglichkeit keine einheitlichen Tri-1-alkylborane (1a). Die Menge der 2-Alkyl-

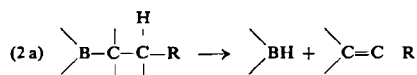


borane (1b) ist allerdings im allgemeinen nicht besonders hoch. Praktisch reine Tri-1-alkylborane (1a) bilden sich, wenn man die Hydroborierung mit einem Tetraalkyl-diboran [12, 13] ausführt und danach bei tiefer Temperatur die zunächst entstehenden gemischten Trialkylborane (2) katalytisch [12, 14] disproportioniert:



Für die selektive Hydroborierung mit Alkyl-diboranen sind besonders großräumige Alkylreste entgegen der Ansicht von *H. C. Brown* und *Zweifel* [13] nicht notwendig [12, 27], denn auch aus Tetraäthyl-diboran und anderen Tetra-1-alkyl-diboranen und α -Olefinen bilden sich am Bor praktisch nur primäre Alkylgruppen.

Wird ein α -Olefin oberhalb 100 °C, z. B. mit Trialkylamin-boranen [16, 41], hydroboriert, so ist der Anteil sekundärer Alkylgruppen am Bor im Endprodukt gegenüber den Produkten der Hydroborierung bei tiefer Temperatur meist wesentlich höher. Dies ist auf die dann mögliche Dehydroborierung [Gl. (2a)] [4, 15, 16]



zurückzuführen. Bereits unter den Bildungsbedingungen kommt es zu thermischen Gleichgewichten zwischen verschiedenen Trialkylboranen.

[10] *D. T. Hurd*, J. Amer. chem. Soc. 70, 2053 (1948).

[11] Zusammenfassung vgl. *H. C. Brown*: Hydroboration. W. A. Benjamin Inc., New York 1962.

[12] *R. Köster* u. *G. Griesnow*, Angew. Chem. 73, 171 (1961).

[13] *H. C. Brown* u. *G. Zweifel*, J. Amer. chem. Soc. 82, 3222 (1960); 83, 1241 (1961).

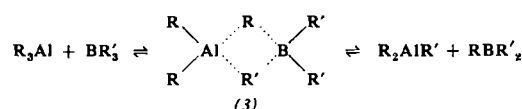
[14] *R. Köster*, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[15] *L. Rosenblum*, J. Amer. chem. Soc. 77, 5016 (1955).

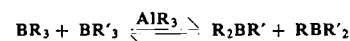
[16] *E. C. Ashby*, J. Amer. chem. Soc. 81, 4791 (1959).

Trialkyl- und Triarylborane tauschen, im Gegensatz zu den Aluminiumtrialkylen, bei Raumtemperatur keine Kohlenwasserstoff-Reste aus [17]. Es gibt daher stabile, konstant siedende gemischte Trialkylborane, die ohne weiteres von den bruttomäßig gleich zusammengesetzten Mischungen zweier verschiedener einheitlicher Trialkylborane zu unterscheiden sind. Dieser auffällige Unterschied zwischen Bor- und Aluminiumtrialkylen hängt damit zusammen, daß Assoziate mit Elektronen-mangel-Bindung den Austausch vermitteln. Derartige Assoziate sind bei den aluminium-organischen Verbindungen seit langem bekannt, bei den Trialkylboranen dagegen unbekannt. Die Trialkylborane sind stets als völlig monomolekular befunden worden [18, 19]. Die Nichtexistenz eines raschen, spontanen Alkyl-austauschs bei den Trialkyl- und Triarylboranen kann als endgültiger, sicherer Beweis dafür angesehen werden, daß diese Verbindungen auch nicht etwa in Spuren (d. h. unter der Nachweisbarkeitsgrenze) assoziiert sind.

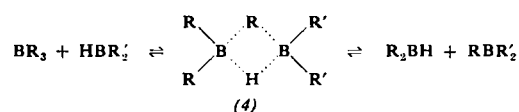
Mit Aluminiumtrialkylen tauschen Trialkylborane Alkylreste mit einer Ionenreaktionen entsprechenden Geschwindigkeit aus [17]. Dies führt zu dem Schluß, daß zwischen Aluminium- und Bortrialkylen Mischassoziate (3) möglich sind.



Daher sind Aluminiumtrialkyle äußerst wirksame Katalysatoren des Alkyl-austauschs zwischen Trialkylboranen. Aus einem Gemisch BR_3/BR'_3 stellt sich nach Zugabe kleinster Mengen Aluminiumtrialkyl das Gleichgewicht ein [17]:



An Stelle von AlR_3 katalysieren auch Borhydride den Eigenaustausch zwischen Bor-Verbindungen [17, 20, 21], wobei Assoziate wie, (4) als Zwischenprodukte angenommen werden müssen.



Da bei der Hydroborierung von Olefinen zwangsläufig katalytisch wirksame B-H-Verbindungen vorhanden sind, erfolgt gleichzeitig ein Austausch von Alkylgruppen am Bor. Die Zusammensetzung der entstandenen Trialkylborane hängt aber nicht nur von der Gleichgewichtslage, sondern auch der Austauschgeschwindigkeit ab. Alkylgruppen mit sekundären Kohlenstoffatomen am Bor (z. B. 2-Propyl-Reste) werden offensichtlich aus sterischen Gründen wesentlich langsamer über die B-H-B-Brücke in (4) von Bor zu Bor übertragen als primäre Alkylgruppen [20].

[17] *R. Köster* u. *G. Bruno*, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 (1960).

[18] *A. Stock* u. *F. Zeidler*, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 531 (1921).

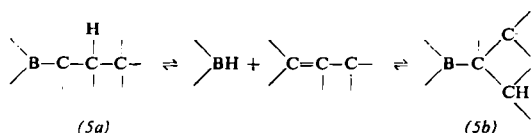
[19] *C. H. Bamford*, *D. L. Levi* u. *D. M. Newitt*, J. chem. Soc. (London), 1946, 468.

[20] *R. Köster* u. *G. Schomburg*, Angew. Chem. 72, 567 (1960).

II. Umwandlungen bororganischer Verbindungen in der Hitze

1. Thermische Isomerisierungen

Trialkylborane isomerisieren sich oberhalb 100 °C über Dehydroborierungs - Hydroborierungs - Gleichgewichte in Gemische von Trialkylboranen mit primären und sekundären Alkylgruppen am Bor [20, 22, 23], wobei die B-C_{primär}-Bindung (5a) gegenüber der B-C_{sekundär}-Bindung (5b) stark bevorzugt ist.



B-C_{tertiär}-Bindungen sind in isomerisierten Produkten im allgemeinen nicht nachzuweisen, denn diese Bindungen unterliegen offensichtlich schon etwa bei Raumtemperatur der Dehydroborierung [23a, 23b] und gehen in B-C_{primär}- oder B-C_{sekundär}-Bindungen über. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gleichgewichtseinstellung ist die Olefin-Abspaltung (Dehydroborierung) [15]. Die Addition von B-H-Verbindungen, z. B. Alkyl-diboranen, an C-C-Doppelbindungen der Olefine (Hydroborierung) erfolgt schon bei Raumtemperatur sehr rasch [24–27], während Dehydroborierung im allgemeinen erst oberhalb 100 °C eine Rolle spielt. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsgemische der einfachsten Trialkylborane (Tripropylboran, Tributylboran) läßt sich gaschromatographisch bestimmen [6–8] (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Gleichgewichtsgemische einfacher Trialkylborane bei 160 °C.

Tri-n-propylboran	Tri-n-butylboran
83 % nnn	94 % bbb
16 % nni	6 % bbs
1 % nii	0 % bss

n = 1-n-Propyl; i = 2-n-Propyl; b = 1-n-Butyl; s = 2-n-Butyl.

Auch die Einstellung der Gleichgewichte kann, z. B. im Fall der Tripropylborane, gaschromatographisch gut verfolgt werden [8] (vgl. Abb. 1).

[21] R. Köster, G. Bruno u. P. Binger, Liebigs Ann. Chem. 644, 1 (1961).

[22] G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby u. A. J. Rutkowski, J. Amer. chem. Soc. 79, 5190 (1957).

[23] H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry 22, 1137 (1957).

[23a] P. Heimbach, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960, S. 21, 69, 70. Bildung von cis-Myrtanylboranen bei der Hydroborierung von α-Pinen bei Raumtemperatur.

[23b] G. Zweifel u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 85, 2066 (1963).

[24] P. Binger, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1959.

[25] H. C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. 83, 1241 (1961).

[26] R. Köster, Angew. Chem. 68, 383 (1956).

[27] R. Köster, G. Griasnow u. P. Binger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

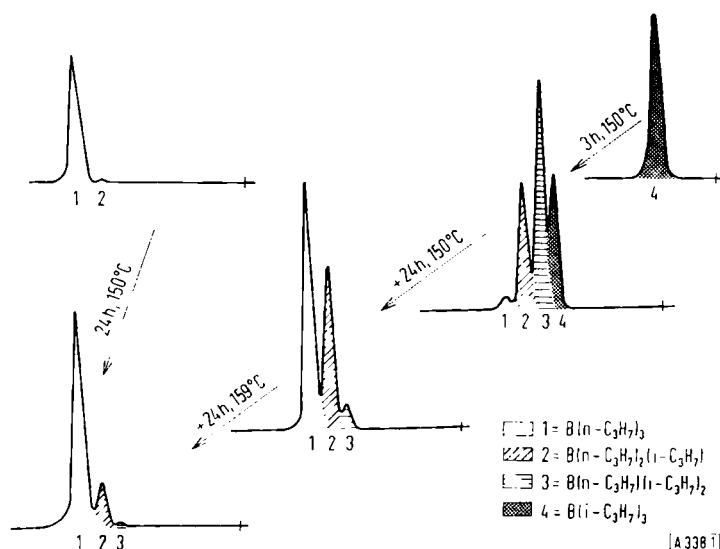


Abb. 1. Thermische Isomerisation von Tripropylboranen. Gaschromatographische Analyse (Säule: Siliconöl DC 710 auf Chromosorb 0,3–0,4 mm; 90 °C; He-Strömungsgeschwindigkeit 105 ml/min; ca. 5 µl Substanz).

Bei steigender Temperatur nimmt in den Gleichgewichtsgemischen der Anteil des an sekundäre Kohlenstoffatome gebundenen Bors etwas zu. Während beim Tripropylboran das Verhältnis von 1-Propyl- zu 2-Propyl-Gruppen bei 160 °C etwa 16:1 ist, beträgt es bei 220 °C ungefähr 12:1 [17].

Trialkylborane mit längeren Alkylresten enthalten im Gleichgewicht vorwiegend 1-Alkylreste neben wenig 2-Alkylresten. Das Bor ist praktisch nicht an die weiter mittelständigen Kohlenstoffatome gebunden. Man kann daher aus Olefinen mit mittelständiger C-C-Doppelbindung Alkylborane mit endständigen Boratomen herstellen. Ein sich anschließender Olefin-Austausch (Verdrängungsreaktion [26, 28–30]) gestattet es, aus dem thermisch isomerisierten Trialkylboran Olefine mit endständiger C-C-Doppelbindung abzuspalten.

Falls die Alkylkette der Alkylborane verzweigt ist, ist das Boratom bevorzugt an das Kohlenstoffatom gebunden, das der Verzweigung am fernsten steht. Oft sind die Bindungstendenzen der Boratome zu den verschiedenen Enden jedoch fast gleich, so daß man nicht ohne weiteres ein Alkylboran quantitativ in ein anderes umwandeln kann.

Über die Wanderung von Boratomen in der Hitze entlang einer Alkylkette der Alkylborane ist inzwischen viel bekannt geworden [31]. Erwähnenswert ist, daß es auch thermische Isomerisationen gibt, bei denen das Boratom am gleichen Kohlenstoffatom eines Alkylrestes gebunden bleibt und lediglich seine räumliche Stellung zu ihm ändert [32]. Beispielsweise erhält man in der Kälte aus Tetraäthyl-diboran und β-Pinen durch Hydroborierung mit anschließender Disproportionierung in Gegenwart überschüssiger B-H-Gruppen Tri(cis-myrtanyl)boran (6) [27]. (6) bildet sich durch cis-Addition der B-H-Gruppe an die endständige C=C-

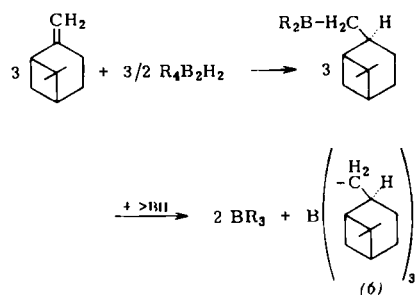
[28] R. Köster, Angew. Chem. 70, 413 (1958).

[29] R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958).

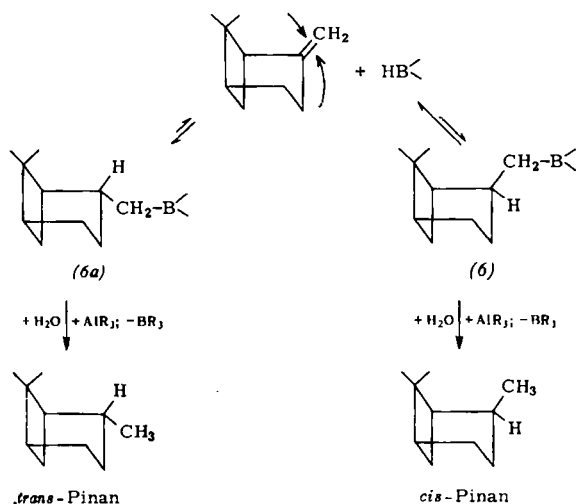
[30] H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry 22, 1137 (1957); J. Amer. chem. Soc. 81, 6434 (1959).

[31] Siehe [11], S. 136 ff.

[32] J. C. Braun u. G. S. Fisher, Tetrahedron Letters 21, 9 (1960).



Doppelbindung [32]. Erhitzt man die reine kristalline Verbindung (6) (Fp = 94 °C) über ihren Schmelzpunkt, so isomerisiert sie sich in das bei Raumtemperatur flüssige Tri(trans-myrtanyl)boran (6a). Diese Umlagerung ist auf die verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen notwendigen Dehydroborierungs- und Hydroborierungsschritte zurückzuführen [27] (siehe Schema 1).

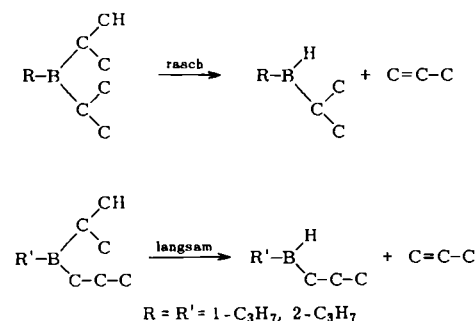


Schema 1. cis-trans-isomere Pinane über Trimyrtanylborane als Zwischenverbindungen

Das Boratom wechselt demnach in diesem Fall von der sterisch mehr gehinderten Seite (Isopropyliden-Rest) zu der weniger gehinderten des gleichen Kohlenstoffatoms. Die kürzlich beobachtete, durch B-H-Verbindungen katalysierte thermische Isomerisierung der Trialkylborane [33] ist möglicherweise darauf zurückzuführen,

daß der Alkylgruppen-Austausch über die -Brücke der geschwindigkeitsbestimmenden Dehydroborierung vorgelagert ist. Aus den sich in den Gemi-

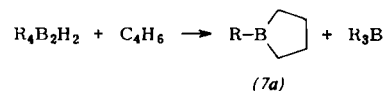
schichten immer nachbildenden Di(sek.alkyl)-mono(prim.alkyl)boranen und Tri(sek.alkyl)boranen wird offenbar Olefin wesentlich rascher abgespalten als aus den Mono-sek.alkyl-di(prim.alkyl)boranen oder den Tri(prim.alkyl)boranen (siehe Schema 2).



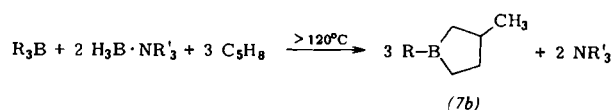
Schema 2. Zur Geschwindigkeit der Dehydroborierung in Abhängigkeit von der Verzweigung der Alkylreste.

[33] Siehe [11], S. 137–138.

ähnlichen Gleichgewichte wie bei den einfachen Trialkylboranen gibt es auch bei den einfachen Bor-Heterocyclen, z. B. den B-Alkyl-boracyclanen (7a) und (7b) [20,27,38]. Die Verbindungen lassen sich sehr leicht durch Hydroborierung von Di-olefinen mit Alkyl-di-boranen bei tiefer Temperatur [27]



oder mit Trialkylamin-boranen in Gegenwart von Trialkylboranen oberhalb 120 °C [20,38,41]



herstellen. Auch die an die dritte Valenz des Bors gebundene niedrige Alkylgruppe der B-Alkyl-boracyclane isomerisiert sich in der Hitze. Im Gleichgewicht treten hier jedoch mehr sekundäre Reste als in den nur offenkettig substituierten Boranen auf, was auf sterische Effekte zurückzuführen sein dürfte [35]. So sind im B-n-Butyl-borolan bei 160 °C etwa 15 % der Butylgruppen sekundär, gegenüber etwa 6 % der „dritten“ Butylgruppen im Tri-n-butylboran.

Neben dieser Seitenketten-Isomerisierung an Bor gebundener Alkylreste gibt es bei den Bor-Heterocyclen zusätzlich noch Isomerisierungen, bei denen sich Ringe verschiedener Größe ineinander umwandeln. Dabei spielen die gleichen Ursachen wie bei der Seitenketten-Isomerisierung, Dehydroborierungs-Hydroborierungs-Gleichgewichte sowie sterische Faktoren, eine Rolle. Durch Ringverengungen oder -erweiterungen sind daher verschiedene Boracyclane bei erhöhter Temperatur miteinander im Gleichgewicht. Neben 5- und 6-gliedrigen bilden sich auch 7-gliedrige Ringe. Außerdem beobachtet man die durch den Ring bedingten sterischen Isomerien [27].

Allgemeine Aussagen über die relative Stabilität der Boracyclane sind nicht ohne weiteres möglich, da die Stabilität nicht nur von der Art der B-C-Bindungen, sondern auch von der Ringgröße abhängt. Immerhin läßt sich sagen, daß Boracyclane, bei denen die Bildung eines Sechsrings mit zwei B-C_{primär}-Bindungen oder mit einer B-C_{primär}-Bindung und einer B-C_{sekundär}-Bindung möglich ist, die in der Hitze beständigsten Formen sind. Hier wirkt sich die unterschiedliche Geschwindigkeit der Dehydroborierung aus. Der stabilisierende Einfluß der Ringgröße kann dabei sogar so groß sein, daß sich in manchen besonders günstigen Fällen B-C_{tertiär}-Bindungen bilden (vgl. Tabelle 2).

[34] K. A. Saegebarth, J. Amer. chem. Soc. 82, 2081 (1960).

[35] R. Köster u. G. Rotermund, unveröffentlicht; vgl. [43].

Tabelle 2. Verteilung von B-Äthyl-boracyclanen [a] im Gleichgewicht bei 160 °C, die bei der Hydroborierung von Dienen mit Tetraäthyl-diboran entstehen.

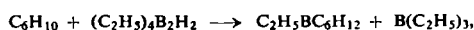
Dien	5-Ring [%]	6-Ring [%]	7-Ring [%]
Isopren	100	—	—
2.3-Dimethyl-1.3-butadien	30:70 [b]	—	—
1.4-Pentadien	2,8	97,2	—
1.5-Hexadien	1,0:2,7 [b]; 3,8	79,9	12,6
2.5-Dimethyl-1.5-hexadien	66,3	23,0 [c]	10,7

[a] Gaschromatographische Analysen. Die Flächen-Prozente der Gaschromatogramme entsprechen etwa den Gewichtsprozenten.

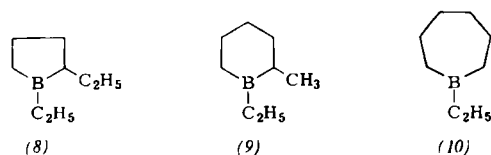
[b] cis-trans-Isomere.

[c] Enthält eine unbekannte Menge eines Borepan-Isomeren.

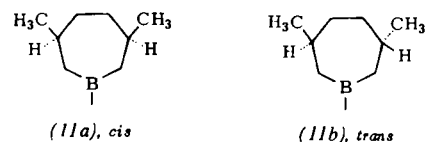
Wenn beispielsweise 1.5-Hexadien mit Tetraäthyl-diboran bei tiefer Temperatur hydroboriert wird



so erhält man neben Triäthylboran eine Mischung von Boracyclanen, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_{12}$, die keine 5-Ringe enthält. Zur Bildung von 5-Ringen aus dem Olefin ist nämlich ein Dehydroborierungsschritt notwendig, der erst oberhalb 120 °C mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Das in der Kälte gewonnene Hydroborierungsgemisch besteht daher hauptsächlich (97 %) aus der 7-Ring-Verbindung, B-Äthyl-boracycloheptan (10) neben wenig (3 %) 6-Ring-Verbindung, B-Äthyl-2-methyl-boracyclohexan (9) [27]. Bei 160 °C erhält man daraus ein Gemisch von B-Äthyl-boracyclanen (8):(9):(10) = 7,5 %:79,9 %:12,6 % [20] (vgl. Tabelle 2).



2.5-Dimethyl-1.5-hexadien liefert bei der Hydroborierung mit Tetraäthyl-diboran in der Kälte die beiden cis-trans-isomeren B-Äthyl-3.6-dimethyl-boracycloheptane (11a) und (11b) im Molverhältnis 1:1 [36].



Nach dem oxydativen Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxyd isoliert man nur 2.5-Dimethyl-1.6-hexandiol, das vermutlich aus einer Mischung des gaschromatographisch nicht trennbaren Racemats und der Mesoform besteht. Beim Erhitzen auf über 120 °C erfolgt Isomerisierung. In der Hitze verändert sich zunächst das Mengenverhältnis der beiden 7-Ring-Verbindungen. Später läßt sich auch die 6-Ring-Verbindung nachweisen. Nach etwa 3 Std. bei 120 °C erscheint die 5-Ring-Verbindung, die schließlich bei 160 °C im Gleichgewicht die Hauptmenge des Isomerengemisches ausmacht und sich durch Kapillarsäulen-Gaschromatographie in die cis-trans-Isomeren (12a) und (12b) aufspalten läßt.

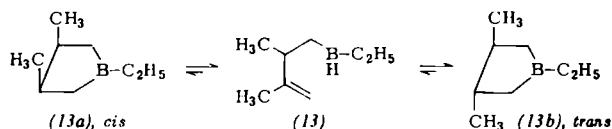


Durch Oxydation und Hydrolyse des Boracyclangemisches erhält man außer den 1.6-Diolen noch 1.4- und 1.5-Diole. Der den 1.5-Diolen zugrundeliegende sechsgliedrige Bor-

[36] R. Köster u. W. Larbig, unveröffentlicht.

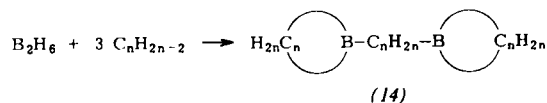
Heterocyclen ist nur möglich, wenn das Boratom an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Ein weiteres gutes Beispiel für cis-trans-Isomerie ist das Borolan aus 2.3-Dimethyl-1.3-butadien und Äthylidiboran [37]. Bei tiefer Temperatur erhält man die beiden cis-trans-isomeren B-Äthyl-3.4-dimethyl-borolane (13a) und (13b) ($K_{p50} = 55$ bis 56 °C) im Verhältnis 1:1. Erhitzt man dieses Gemisch 5 Std. auf 160 °C, so verschiebt sich das Verhältnis zu etwa 3:7. Die Gleichgewichtseinstellung verläuft über die Dehydroborierungsstufe (13).



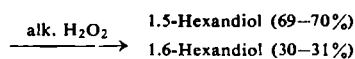
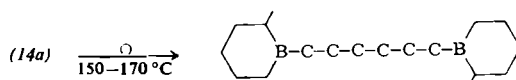
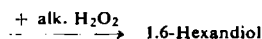
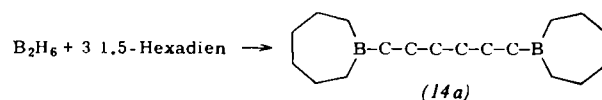
Diese Änderung der Zusammensetzung dürfte darauf beruhen, daß die Geschwindigkeiten der Dehydroborierung beider Isomeren verschieden sind. Die Hydroborierungsgeschwindigkeit sollte auch bei erhöhter Temperatur in beiden Fällen praktisch die gleiche sein. Die Verschiebung des Isomerenverhältnisses kommt dann durch den unterschiedlichen Einfluß der beiden nachbarständigen Methylgruppen in der cis- und trans-Stellung auf den Borolan-Ring zustande.

Bis-boracycyl-alkane [34, 38], die sich z. B. durch Hydroborierung von Di-olefinen mit Diboran in der Kälte [34] oder Trialkylamin-boranen bei höherer Temperatur [38] leicht darstellen lassen



isomerisieren sich in der Hitze ähnlich den B-Alkyl-boracyclanen. Die Zusammensetzung der Verbindungen $\text{B}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n})_3$ ($n = 5, 6$) wurde vor und nach der thermischen Isomerisierung durch oxydativen Abbau zu den Diolen untersucht [34].

Ein aus 1.5-Hexadien oder 1.4-Hexadien und Diboran bei Raumtemperatur hergestelltes und auf 160 °C erhitztes Bis-boracycyl-alkan liefert nach Oxydation und anschließender Hydrolyse zwei Drittel 1.5-Alkandiol neben etwa einem Drittel 1.6-Alkandiol. Das 1.5-Alkandiol dürfte dabei vor allem aus den sechsgliedrigen Heterocyclen, das 1.6-Alkandiol aus dem Kohlenwasserstoff-Rest stammen, der die beiden Boratome in den Bis-boracycyl-alkanen verknüpft. Auch die in der Kälte aus 1.3-Pentadien, 1.4-Pentadien und 1.5-Hexadien dargestellten Verbindungen [34] sind untersucht worden. Das aus 1.5-Hexadien in der Kälte gewonnene Produkt (14a) gibt bei Oxydation und Hydrolyse hauptsächlich 1.6-Hexandiol. Auch hier ist also der 7-Ring mit zwei B-C-primär-Bindungen zunächst bevorzugt. 6-Ring-Verbindungen werden aus 1.5-Hexadien bei der Tieftemperatur-Hydroborierung kaum gebildet.

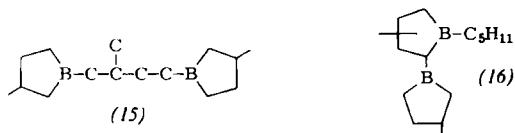


[37] R. Köster u. W. A. Dorochow, unveröffentlicht.

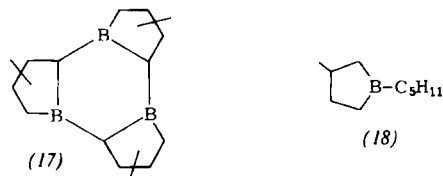
[38] R. Köster, Angew. Chem. 71, 520 (1959).

Die genaue Bestimmung der thermischen Gleichgewichte von Bis-boracycyl-alkanen (14) sowie allgemein von Mischungen, in denen Verbindungen mit mehreren Boratomen vorhanden sind, ist schwieriger als bei den einfachen B-Alkyl-boracyclanen, da eine gaschromatographische Trennung wegen der niedrigen Dampfdrucke kaum mehr möglich ist.

Beim Erhitzen der Bis-boracycyl-alkane könnte man außer einer Ring-Isomerisierung auch noch mit einer Wanderung des Borolan-Restes in der Alkankette zwischen den beiden Boratomen rechnen (Seitenketten-Isomerisierung). Die Isomerisierung des Bis(3-methylborolanyl)-2-methylbutans (15) verläuft aber offen-

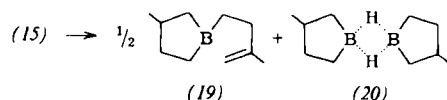


sichtlich nicht nur in dieser Richtung [39]. Diese Isomerisierung ist von einer Disproportionierung der Alkyl-Reste begleitet. Aus den bifunktionellen Kohlenwasserstoff-Resten bilden sich mono- und trifunktionelle Gruppen. Man erhält aus (15) eine isomere Verbindung der Konstitution (16), die sich durch weiteres Erhitzen in Bor-Verbindungen (Molgewicht 240) mit drei Boratomen umwandelt und denen die Konstitution von Tri-boracyclohexan-Derivaten (17) zukommen muß.



Als weiteres Disproportionierungsprodukt bildet sich B-Isopentyl-3-methylborolan (18).

Der erste Schritt, die Dehydroborierung der bicyclischen Bor-Verbindung (15), läßt sich präparativ verwirklichen. Unter vermindertem Druck erhält man bei etwa 150 °C B-Isopentenyl-3-methylborolan (19) neben Bis(3-methylborolan) (20) [40].



Das aus all-trans-1.5.9-Cyclododecatrien [51] durch Hydroborierung darstellbare einheitliche all-cis-Perhydro-9^b-boraphenalen (21) [41] läßt sich in der Hitze in eine isomere Form umwandeln, wenn man es [42,43] einige Stunden in Gegenwart eines tertiären aliphatischenamins (z. B. Triäthylamin) mit Wasserstoff unter Druck bei 200 bis 220 °C behandelt. Aus der flüssigen Verbindung (21) erhält man eine bei 110 °C/9 Torr siedende und bei

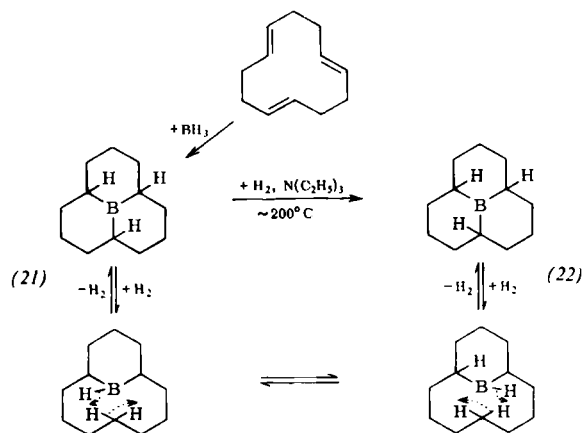
[39] R. Köster u. K. Iwasaki, unveröffentlicht.

[40] R. Köster: New Results in the Field of Organoboron Compounds. Symposium on Current Trends in Organometallic Chemistry, Cincinnati, Ohio (USA), Juni 1963. Abstracts of Papers, S. 19.

[41] R. Köster, Angew. Chem. 69, 684 (1957).

[42] G. Rotermund u. R. Köster, Angew. Chem. 74, 329 (1962).

[43] G. Rotermund, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1962.



+31 °C schmelzende, schön kristallisierte Verbindung der gleichen Zusammensetzung. Wasserstoff und Amin werden bei dieser Umwandlung nicht verbraucht. Das kristallisierte Isomere ist das cis,cis,trans-Perhydro-9^b-boraphenalen (22). Die Isomerisierung dürfte hier durch Hydrierung einer B-C-Bindung [21,26], anschließenden Konstellationswechsel und transanuläre Dehydrierung erfolgen. Die Infrarotspektren der beiden Centrobore-Verbindungen (21) und (22) unterscheiden sich charakteristisch.

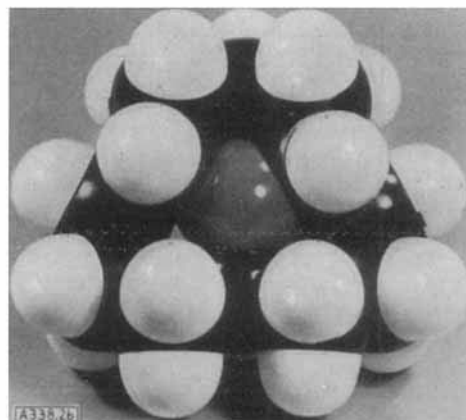
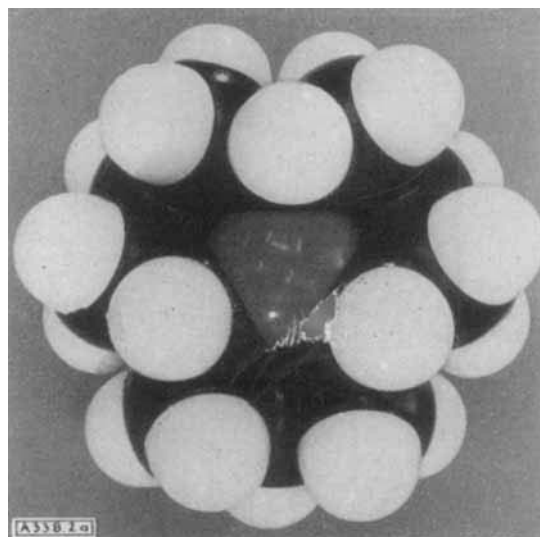
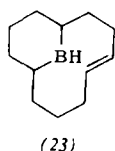


Abb. 2.
Stuart-Briegleb-Modelle der isomeren Perhydro-9^b-boraphenale.
(a): all-cis-Perhydro-9^b-boraphenalen; (b): cis,cis,trans-Perhydro-9^b-boraphenalen.

Bei der Einstellung des Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewichts zwischen den beiden Isomeren dürfte das Trialkylamin Stabilisator der intermediär auftretenden Bor-Wasserstoff-Verbindungen sein. Ohne Amin-Zusatz erfolgt nämlich Hydrierung der Bor-Kohlenstoff-Bindungen. Man isoliert dann Cyclododecan neben anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen (insbesondere Methan, ferner Äthan, Propan, Butan usw.) [43].

Durch einfaches Erhitzen ist die Isomerisierung der beiden Perhydro-9^b-boraphenalene nicht möglich, da bei diesen Bor-Heterocyclen offensichtlich die Dehydroborierung erst bei Temperaturen eintritt, bei denen sich die Zwischenprodukte (13-Bora-bicyclo[7.3.1]-tridecene) (23) bereits irreversibel zersetzen. Das Beispiel zeigt somit die Grenze der thermischen Umwandlung bor-organischer Verbindungen.

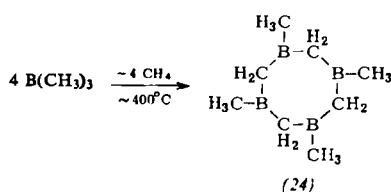


2. Irreversible Reaktionen

Beim Erhitzen von Alkyl- oder Aralkylboranen auf etwa 200 °C und darüber erhält man, je nach Art und Länge der an Bor gebundenen Reste, in irreversibler Reaktion Verbindungen verschiedener Struktur.

a) Pyrolyse von Trialkylboranen mit kleinen Alkylresten (Methylborane)

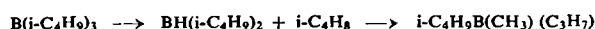
Bei der Pyrolyse des Trimethylborans [44] bilden sich neben polymeren Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung definierte Bor-Heterocyclen. Unter den zahlreichen Produkten bei etwa 400 °C konnte ein aus je vier Kohlenstoff- und Boratomen aufgebauter, achtgliedriger Ring (24) isoliert werden.



Andere niedere Trialkylborane lassen sich bei relativ tiefen Temperaturen mit teilweise erstaunlich guten Ausbeuten in Trialkylborane mit neuen Alkylresten umwandeln [45].

Aus Trialkylboranen, die in der Alkylhauptkette mehr als ein, aber weniger als vier Kohlenstoffatome enthalten (z. B. Triäthyl-, Tripropyl- und Triisobutylboran), erhält man bei etwa 300 °C nach Dehydroborierung über Dialkylborhydride durch C-C-Spaltung Methyl- und andere Alkylborane [45]. Triäthylboran liefert Äthyl-

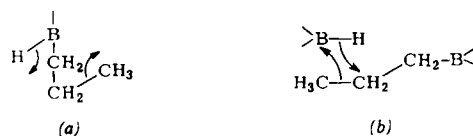
len und Methyläthylborane, während aus Triisobutylboran Isobuten und Methylpropylborane entstehen:



Infolge gleichzeitig eintretenden Alkyl austauschs am Bor isoliert man nach der Pyrolyse Gemische aller möglichen Trialkylborane, wobei z. B. an Bor gebundene Propylgruppen teilweise 1-Propyl- und teilweise 2-Propylreste sind (Gleichgewichtsgemisch [20]). Die Pyrolyseprodukte enthalten im allgemeinen keine B-H-Bindungen. Allerdings sind Bor-Wasserstoff-Verbindungen wie (25) die eigentlichen reaktionsfähigen Zwischenprodukte der thermischen Umwandlung der Trialkylborane.

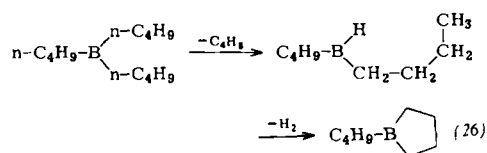


Es ist noch nicht erwiesen, ob die C-C-Spaltungen in Gegenwart der B-H-Verbindungen intra- (a) oder intermolekular (b) verlaufen.



b) Pyrolyse von Trialkylboranen mit mittleren und langen Alkylresten (mono- und bicyclische Bor-Heterocyclen)

Trialkylborane, die mindestens vier Kohlenstoffatome in der Alkylhauptkette enthalten, lassen sich beim Erhitzen auf 200 bis 300 °C in hohen Ausbeuten in Bor-Heterocyclen umwandeln [46, 48]. Bei etwa 300 °C erhält man nach Dehydroborierung (Abspaltung insbesondere von 2-Buten) neben Wasserstoff in bis zu 90-proz. Ausbeute B-Butyl-boracyclopentane $\text{C}_4\text{H}_9\text{BC}_4\text{H}_8$ (26), die aus zwei gaschromatographisch [7] trennbaren Isomeren (1-n-Butyl-borolan zu 85 % und 2-n-Butyl-borolan zu 15 %) bestehen.



Bei der Oxydation und Hydrolyse (z. B. mit alkalischem H_2O_2) werden neben 1,4-Butandiol n-1-Butanol und n-2-Butanol erhalten.

Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte der Trialkylborane wird mit steigender C-Zahl der Alkylgruppen komplizierter. Je länger die an das Bor gebundene Alkylkette ist, desto tiefere Pyrolysetemperaturen können gewählt werden (z. B. rasche Zersetzung des Tri-n-hexylborans bei etwa 280 °C, des Tri-n-undecylborans bei etwa 220 °C) [43].

Hohe Ausbeuten erhält man, wenn man die Pyrolyseprodukte möglichst rasch aus der heißen Zone entfernt und

[44] J. Goubeau u. R. Eppe, Chem. Ber. 90, 171 (1957).

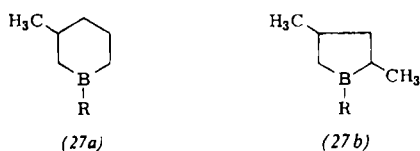
[45] R. Köster u. W. Larbig, Angew. Chem. 73, 620 (1961).

[46] R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 138 (1960).

überdies mit nur teilweisem Umsatz arbeitet, besonders wenn die cyclischen Verbindungen nicht sofort bei der Pyrolyse abgetrennt werden können. Die Reaktionsgemische höherer Trialkylborane färben sich nämlich bei etwa 75 bis 80-proz. Umsatz braun, die der Triaralkylborane (vgl. S. 1087) bei etwa 90-proz. Umsatz. Neben den einfachen Cyclisierungsprodukten erhält man dann auch polymere Bor-Verbindungen. Zu Beginn der Pyrolyse verhindert das in großem Überschuß vorhandene Trialkylboran weitgehend intramolekulare Reaktionen der entstehenden Heterocyclen (Verdünnungseffekt).

Die meisten Trialkylborane bilden bei der Pyrolyse Ringisomeren-Gemische, wie dies auf Grund der thermischen Gleichgewichte bei Boracyclanen zu erwarten ist (vgl. S. 1083) [46, 47], d. h. die Zahl der Ringglieder ($n = 5, 6, 7$) sowie die Verknüpfungsstelle der Seitenkette am Bor sind verschieden (vgl. S. 1082).

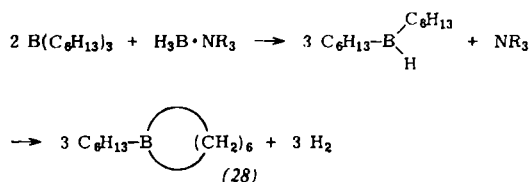
Tri(2-methyl-1-pentyl)boran gibt unter Abspaltung von Wasserstoff und vorwiegend 2-Methyl-2-penten vier Isomere der Formel $C_6H_{13}BC_6H_{12}$, unter denen etwa 80 % Isohexylboracyclohexane (27a) (zwei Verbindungen: zwei verschiedene Hexylreste R) und etwa 20 % Isohexylboracyclopentane (27b) (vier Verbindungen: zwei verschiedene Hexylreste R; cis-trans-Isomere) vorhanden sind [46]. Durch Wanderung



des Boratoms an das andere Ende der Kohlenstoffkette besteht R auch aus der 4-Methyl-1-pentyl-Gruppe [46].

Entsprechend läßt sich Tri(2-äthyl-1-hexyl)boran [35] in ein relativ kompliziertes Gemisch von Bor-Heterocyclen umwandeln, das noch nicht näher untersucht ist. Hauptsächlich dürfte es sich aber um sechsgliedrige Ringe handeln. Für die Seitenkette R kommen vor allem drei verschiedene Alkylreste infrage: neben der 2-Äthyl-1-hexyl-Gruppe sind nach dem Erhitzen der 3-Methyl-1-heptyl-Rest sowie vor allem der 5-Methyl-1-heptyl-Rest vorhanden. Alkylreste, bei denen das Boratom an eines der mittelständigen C-Atome gebunden ist, sind praktisch nicht nachzuweisen. Das bei der Pyrolyse entstehende Olefingemisch enthält dagegen fast ausschließlich verzweigte Alkene mit mittelständiger C=C-Doppelbindung: 3-Methyl-2-hepten und 3-Methyl-3-hepten.

Boracyclane lassen sich auch durch Pyrolyse auch aus einem Gemisch von Trialkylboranen und Trialkylaminboranen darstellen [35, 46]. Wenn man beispielsweise 1 Mol Triäthylamin-boran und 2 Mol Tri-n-hexylboran auf etwa 200 °C erhitzt, entsteht ein Isomerengemisch dreier Bor-Heterocyclen (28). Olefin wird dabei nicht mehr gebildet.

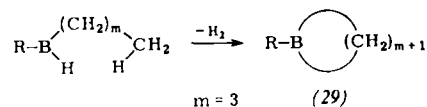


Neben fünfgliedrigen (Borolan) und sechsgliedrigen (Borinan) Ringen isoliert man in kleinen Mengen auch den siebengliedrigen Bor-Heterocyclen (Borepan); vgl. S. 1083. Durch Oxydation (z. B. mit alkalischem H_2O_2) erhält man neben Hexan-1,4-diol und Hexan-1,6-diol hauptsächlich Hexan-1,5-diol. Die Seitenkette R

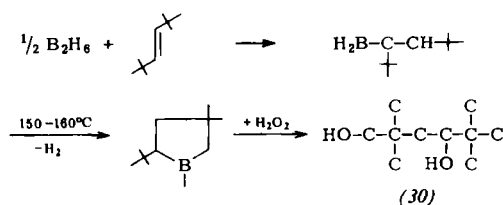
[47] R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 72, 563 (1960).

besteht vorwiegend aus der 1-Hexyl-Gruppe. Sekundäre Hexylgruppen am Bor sind nur in geringer Konzentration vorhanden.

Dialkylborane sind Zwischenprodukte der Pyrolyse von Trialkylboranen zu Bor-Heterocyclen, denn Alkyldiborane $B_2H_6 \cdot nR_n$ ($n = 1$ bis 4) werden bereits bei 150 bis 200 °C unter Wasserstoff-Verlust in Bor-Heterocyclen (29) umgewandelt [46, 47, 50].

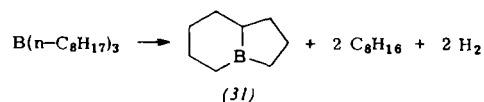


Diboran und 1,2-Di-tert.butyläthylen (trans-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen) reagieren z. B. zu einem Alkyl-diboran, das nach längerem Erhitzen (20 Std. auf 160–165 °C) eine borheterocyclische Verbindung bildet, aus der bei Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 2,2,5,5-Tetramethylhexan-1,4-diol (30) entsteht [49].



Obwohl Dialkylborane offenbar Zwischenstufen bei der Herstellung von Heterocyclen aus Trialkylboranen sind, liefern doch die Trialkylborane die besseren Ausbeuten [46]. Offenbar darf die Konzentration der B-H-Gruppen nicht hoch sein, sonst bilden sich leicht Polymere und andere Folgeprodukte (z. B. Methylborane). In Anwesenheit von Trialkylaminboranen als B-H-Gruppen spendende Verbindungen werden auch Amino-borane R_2B-NR_2 isoliert [43].

Bei der Pyrolyse von Trialkylboranen und Alkyldiboranen mit acht und mehr C-Atomen in der Alkylhauptkette entstehen neben den monocyclischen auch bicyclische Bor-Verbindungen [43, 47]. Aus Tri-n-octylboran bildet sich, über Octylborhydride nach zweifacher Wasserstoff-Abspaltung, in allerdings mäßiger Ausbeute, das 8-Bora-hydrindan (31).



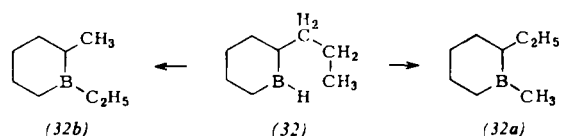
Die abgespaltenen Octene enthalten überwiegend mittelständige C=C-Doppelbindungen. Daneben führt die Reaktion u. a. zu Polymeren. Außerdem sind C-C-Spaltungen nicht zu vermeiden.

Wenn die Kohlenstoff-Kette nicht lang genug ist – für Tri-n-octylboran ist dies der Fall –, tritt in der zweiten Stufe der Pyrolyse die von den niederen Trialkylboranen [45] her bekannte Methylboran-Bildung [(32) → (32a) und (32b)] ein [43] (vgl. S. 1085). Die Molekular-

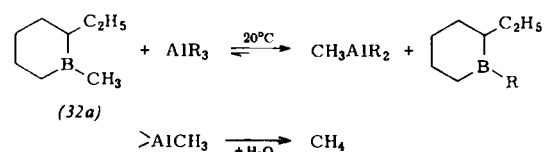
[48] P. F. Winternitz u. A. A. Carotti, J. Amer. chem. Soc. 82, 2430 (1960).

[49] T. J. Logan u. T. J. Flautt, J. Amer. chem. Soc. 82, 3446 (1960).

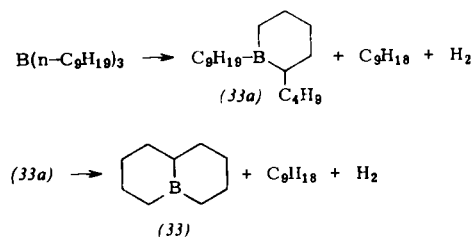
[50] R. Köster u. G. Rotermund, Angew. Chem. 74, 252 (1962).



gewichte dieser Nebenprodukte konnten massenspektrometrisch bestimmt werden [43]. Außerdem lassen sich die neu gebildeten kleinen Alkylreste am Bor (*32a, b*) durch Alkyltausch mit Aluminiumtrialkylen gut nachweisen. Methylgruppen lassen sich so besonders gut erfassen, da sie im BR_3/AlR_3 -Gleichgewichtsgemisch bevorzugt an Aluminium gebunden sind [17].

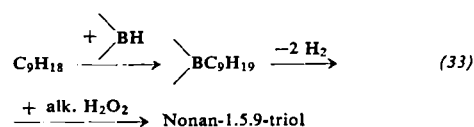


Bei der Pyrolyse von Tri-*n*-alkylboranen mit mehr als acht C-Atomen im Alkylrest treten diese Komplikationen zurück. Unter geeigneten Bedingungen (vgl. S.1085) erhält man zwischen 250 und 300 °C so in Ausbeuten bis über 80 % aus Tri-*n*-nonylboran 9-Boradekalin (*33*) [47]. Als Zwischenstufe treten zunächst die monocyclischen Bor-Verbindungen, z. B. (*33a*), auf, die bei fortschreitender Pyrolyse in bicyclische Verbindungen umgewandelt werden.



1-Alkyl-9-boradekaline erhält man bei der Pyrolyse höherer Trialkylborane (z.B. Tri-*n*-undecylboran \rightarrow 1-Äthyl-9-boradekalin) [42, 43].

Aus den 9-Boradekalinen lassen sich leicht Alkan-1.5.9-triole herstellen. Man verfügt somit über eine Synthese für definierte Alkantriole aus Monoolefinen, z. B. Nonan-1.5.9-triol aus *n*-Nonen, nach der Reaktionsfolge:



c) Pyrolyse von Tricycloalkylboranen (*Bor-Heterocyclen mit endo-Boratomen*)

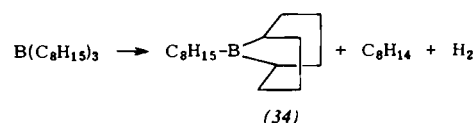
Cycloalkylborane spalten schon bei 180 bis 200 °C rasch Cycloolefine ab, wobei zunächst Dicycloalkylborane entstehen [50]. Das weitere Geschehen hängt von der Ringgröße der Cycloalkyl-Gruppe ab.

Tricyclohexylboran liefert neben Cyclohexen, Cyclohexan und Wasserstoff nur polymere borhaltige Produkte:



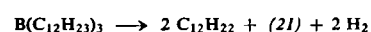
7-Bora-bicyclo[2.2.1]heptan wird nicht gebildet.

Aus Tricyclooctylboran erhält man dagegen B-Cyclooctyl-9-bora-bicyclo[3.3.1]nonan (*34*) [50] in hoher Ausbeute:



Man pyrolysiert die Cyclooctyl-Verbindungen am besten in Gegenwart eines Trialkylborans BR_3 . Dann wird die dritte, am Ring nicht beteiligte Bor-Valenz, z. B. in (*34*), mit dem Rest R abgesättigt.

1 Mol Tricyclododecylboran liefert bei etwa 220 °C, unter Abspaltung von 2 Mol Cyclododecen (cis-trans-Isomeregemisch) und 2 Mol Wasserstoff nach



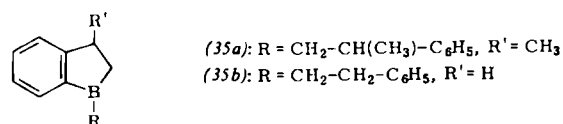
ein Perhydro-9^b-boraphenyl (*21*) [50], das auch bei der Hydroborierung von all-trans-Cyclododeca-1.5.9-trien [51] entsteht (vgl. S. 1084) [42].

d) Pyrolyse von Aralkylboranen (1-Boraindane und 1-Boratetraline)

Während beim Erhitzen von Trialkylboranen über 150 °C Alkyl-diborane und Olefine (Dehydroborierung) gebildet werden, lassen sich bestimmte Tri-aralkylborane bei höherer Temperatur auch unter stark vermindertem Druck nicht in Aralkyl-diborane umwandeln [4]. Neben Olefin (Arylalken) erhält man gleichzeitig Wasserstoff [52]. In den bor-haltigen Dehydroborierungsprodukten der Tri-aralkylborane sind überhaupt keine B-H-Bindungen nachzuweisen. Beim Erhitzen von Aralkylboranen bilden sich im allgemeinen Bor-Heterocyclen sehr leicht in hohen Ausbeuten (über 90 %). Die für die Cyclisierung notwendigen Temperaturen liegen zwischen 180 und 250 °C.

Beispielsweise erhält man aus 1 Mol Tri-(2-phenylpropyl)-boran bei 180 bis 200 °C unter 10^{-1} bis 10^{-3} Torr je 1 Mol α -Methylstyrol und Wasserstoff neben einer Bor-Verbindung $BC_{18}H_{21}$, die als eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit einheitlich siedet [52].

In der Verbindung, die als B-(2-phenylpropyl)-3-methyl-1-boraindan (*35a*) [52] identifiziert wurde, läßt sich die B-Caryl-Bindung durch Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid [53] leicht nachweisen.



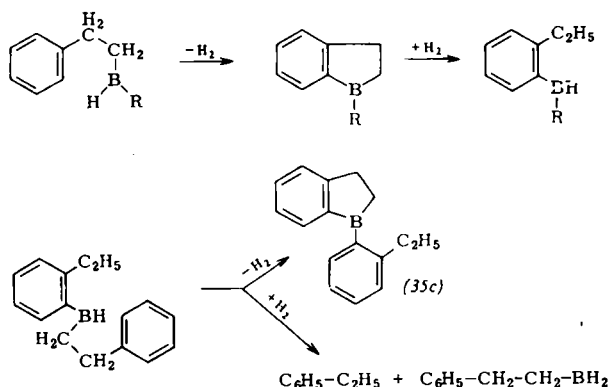
Tri-(2-phenyläthyl)-boran läßt sich entsprechend in B-(2-Phenyläthyl)-boraindan (*35b*) umwandeln. Neben Styrol und Wasserstoff bildet sich hierbei auch Äthylbenzol. Der Kohlenwasserstoff entsteht offensichtlich durch Hydrierung des Aralkylborans und nicht aus dem durch Dehydroborierung entstandenen Styrol. Man isoliert nämlich bei der Pyrolyse der 2-Phenyläthylbor-Verbin-

[51] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963).

[52] R. Köster u. K. Reinert, Angew. Chem. 71, 521 (1959).

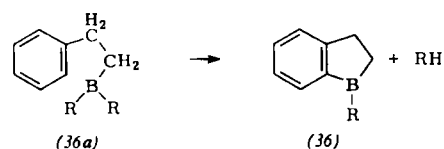
[53] G. Wittig, C. Keicher, A. Rückert u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 110 (1949).

dungen nicht nur Boraindane mit Alkylresten am Bor, sondern auch solche mit Alkarylgruppen (o-Äthylphenyl-Rest) (35c). Dies deutet darauf hin, daß während der Pyrolyse Dehydrierungen und Hydrierungen z. B. nach Schema 3 ablaufen.

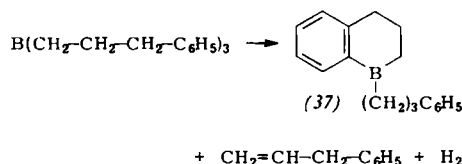


Schema 3. Hydrierungen und Dehydrierungen im Verlauf der Pyrolyse des Tri-(2-phenyläthyl)-borans.

Auch die unmittelbare Abspaltung von Kohlenwasserstoffen (z. B. Äthylbenzol) ist möglich, spielt aber offensichtlich nur in besonderen Fällen (vgl. S. 1089) eine ent-



scheidende Rolle, da RH-Abspaltungen [(36a) → (36)] im Vergleich zur Wasserstoff-Abspaltung aus B-H-Verbindungen wesentlich langsamer verlaufen (vgl. S. 1089). Die (36) entsprechenden Sechsringe (1-Boratetraline) sind auf dem gleichen Weg darstellbar. Tri-(3-phenylpropyl)-boran und Tri-(2-methyl-3-phenylpropyl)-boran spalten über 200 °C unter vermindertem Druck Allylbenzol bzw. Methallylbenzol und Wasserstoff ab. Man erhält B-(3'-Phenyl-propyl)-boratetralin (37) bzw. B-(2'-Methyl-3'-phenylpropyl)-3-methyl-boratetralin.

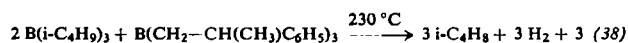


1-Boraindane oder 1-Boratetraline bilden sich pyrolytisch immer dann, wenn zumindest eine an Bor gebundene Aralkylgruppe vorhanden ist, die zur Bildung des Fünf- bzw. Sechsrings geeignet ist. Die beiden weiteren Substituenten am Bor können andere Reste sein; einer davon sollte aus den erwähnten Gründen aber entweder eine B-H-Gruppe oder durch Dehydroborierung in eine B-H-Bindung überführbar sein. Die dritte Valenz der Bor-Verbindung kann verschiedenartig abgesättigt sein und bestimmt die in den Bor-Heterocyclen auftretende borständige Gruppe außerhalb des Rings.

An Stelle der Triaralkylborane lassen sich deshalb auch gemischte Dialkyl-monoaralkylborane in Boraindane

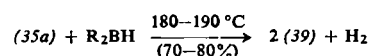
und Boratetraline umwandeln [52]. Statt der gemischten Verbindungen können auch Mischungen eines Triaralkylborans und eines Triaralkylborans verwendet werden (Ligandenaustausch). Man kann so sämtliche Aralkylgruppen zur Bildung der Bor-Heterocyclen ausnutzen.

2 Mol Tri-isobutylboran und 1 Mol Tri-(2-phenylpropyl)-boran liefern bei etwa 230 °C 1-Isobutyl-3-methylboraindan (38) in über 90-proz. Ausbeute.



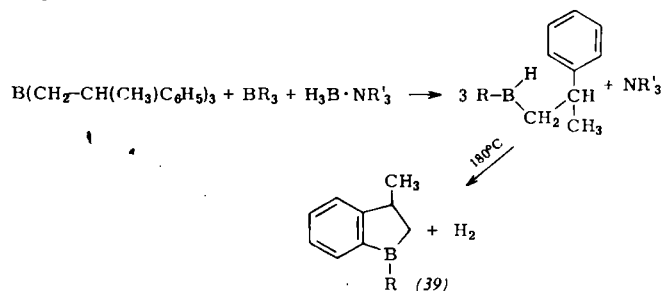
Da das sich hierbei abspaltende Isobuten leichtflüchtig ist, kann man unter Atmosphärendruck arbeiten.

1-Aralkyl-boraindane und 1-Aralkyl-boratetraline lassen sich sehr einfach in beliebige 1-Alkyl-Verbindungen umwandeln [54]. Tetraalkyldiborane oder aber auch ein Gemisch aus Trialkylamin-boran und Trialkylboran reagieren bei etwa 180 bis 190 °C unter H₂-Abspaltung in Ausbeuten von 70 bis 80% zu 1-Alkyl-boraindanen (39) oder 1-Alkyl-boratetralinen.

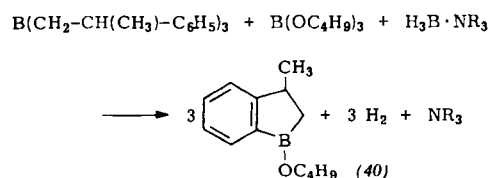


Aus Aralkyl-diboranen bilden sich unter H₂-Abspaltung bereits bei etwa 150 °C 1-Boraindane oder 1-Boratetraline. Präparativ ist diese Darstellung der Bor-Heterocyclen jedoch nicht sehr vorteilhaft, da es bei hoher Borhydrid-Konzentration zu vielen Nebenreaktionen (z. B. Bildung polymerer Produkte) kommt. Wenn man allerdings die Borhydride durch Lewisbasen wie Trialkylamine stabilisiert, kommt man zu brauchbaren Ergebnissen. Aminoborane werden praktisch nicht gebildet, wenn die Mischungen (z. B. Triaralkylboran + Triäthylamin-boran) nicht zu lange auf hohe Temperaturen erhitzt werden.

Eine Mischung äquimolarer Mengen Triaralkylboran, Trialkylboran und Triäthylamin-boran reagiert infolge Substituentenaustauschs am Bor wie ein Monoaralkyl-monoalkylboran zu 1-Alkyl-1-boraindanen (39) oder 1-Alkyl-1-boratetralinen [52].



Wenn man die Trialkylborane durch Orthoborsäureester ersetzt, erhält man unmittelbar 1-Alkoxy-1-boraindane. Bei 190 °C bildet sich z. B. 1-n-Butoxy-3-methyl-1-boraindan (40) in etwa 85-proz. Ausbeute [55].

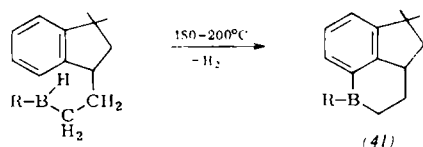


Die Ringschlußmethode ist recht allgemein anwendbar. Beispielsweise wird aus einer Mischung von (Tri-2-(3',3'-

[54] R. Köster, unveröffentlicht.

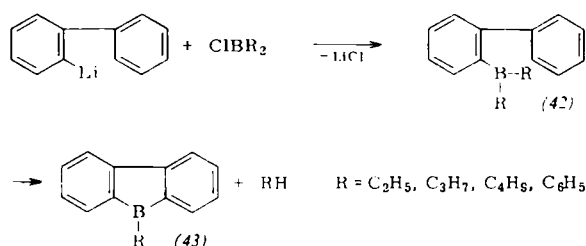
[55] R. Köster u. K. Reinert, unveröffentlicht.

dimethylindanyl)äthylboran und Triäthylamin-boran in Gegenwart von Tri-isobutylboran eine tricyclische Verbindung (41) gebildet [55].



e) Pyrolyse von Arylboranen (9-Borafluorene)

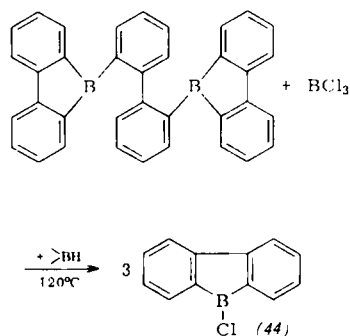
Beim Erhitzen von o-Biphenyl-dialkylboranen (42) oder o-Biphenyl-diphenylboran bilden sich 9-Borafluorene (43) [56] unter Alkan- bzw. Benzol-Abspaltung.



Beim Erhitzen des o-Biphenyl-diäthylborans, das aus o-Lithiumbiphenyl und Diäthylchlorboran leicht herstellbar ist, erhält man bei etwa 180 °C das 9-Äthyl-borafluoren als intensiv gelbe, kristalline Verbindung in etwa 65-proz. Ausbeute.

Aus Verbindungen mit höheren Alkylresten (z. B. Propyl, Isobutyl) entstehen auch Alkene und B-H-Verbindungen, die sich unter H₂-Abspaltung in 9-Alkyl-borafluorene umwandeln. Die B-C_{aryl}-Bindung wird dabei teilweise unter Abspaltung von Biphenyl hydriert (Ausbeuten: 42 % 9-Propyl-borafluoren; 40 % 9-Isobutyl-borafluoren. Biphenyl-monoalkylborane spalten schon bei etwa 120 °C Wasserstoff ab und gehen in 9-Alkyl-borafluorene über [56a].

1-Biphenyl-diphenylboran (Fp = 31 °C; herstellbar aus o-Lithiumbiphenyl und Diphenylchlorboran) spaltet erst bei 280 bis 300 °C Benzol ab, wobei sich in etwa 55-proz. Ausbeute gelbes 9-Phenyl-borafluoren bildet. Als Pyrolyserückstände erhält man orangefarbene Produkte, aus denen beim Einleiten von Bortrichlorid bei etwa 120 °C in Gegenwart von B-H-Verbindungen [14] gelbes 9-Chlor-borafluoren (44) gewonnen wird.

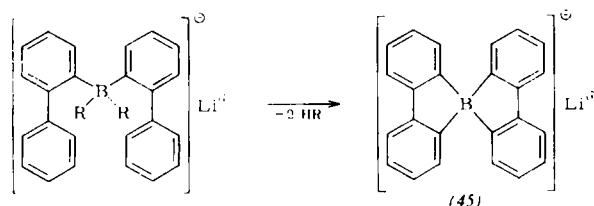


Erhitzt man o-Lithiumbiphenyl und Dialkyl- oder Diaryl-chlorboran im Molverhältnis 2:1 [56], so erhält man das Lithiumsalz des bekannten Bis-(2,2'-biphenyl-1-yl)-

[56] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 75, 419 (1963).

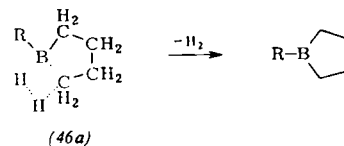
[56a] R. Köster u. G. Benedikt, unveröffentlicht.

den)-boranats (45) [57], in dem das Boratom spiranartig gebunden ist.

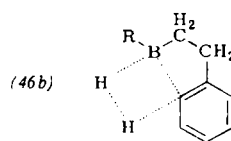


III. Zum Mechanismus der Ringbildung bei der Pyrolyse

Ein radikalischer Mechanismus, wie er ursprünglich diskutiert wurde [48], ist für die Pyrolyse nicht sehr wahrscheinlich. Die Pyrolyse von Trialkylboranen (z. B. Tri-1-butylboran und Tri-1-nonylboran) verläuft außerordentlich glatt in einer Richtung. Eine Reaktion nach einem radikalischen Mechanismus sollte aber zu einer Vielzahl von Zersetzungsprodukten führen. So wäre beispielsweise zu erwarten, daß nicht nur bestimmte C-H- und C-C-Bindungen gespalten werden. Auch die relativ niedrige Pyrolyse-Temperatur von etwa 200 °C spricht gegen einen Mechanismus über Radikale. Die Wasserstoff-Abspaltung aus Dialkylboranen verläuft offensichtlich intramolekular über einen Mehrzentren-, z. B. einen Vierzentren-Mechanismus (46a).



Auch der Bildung von Bor-Heterocyclen mit B-C_{aryl}-Bindungen (vgl. S. 1087-1089), die unter Abspaltung von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen (Alkan, Benzol) verläuft, dürfte ein intramolekularer Vierzentren-Mechanismus (46b) zugrundeliegen.



Die Tatsache, daß intramolekulare Ringschlüsse zu Boraindanen, Boratetralinen, Borafluoren usw. besonders leicht eintreten, läßt sich besser verstehen, wenn man annimmt, daß sich durch die Wechselwirkung der π -Elektronen eines aromatischen Rings mit dem unbesetzten Orbital des sp³-hybridisierten Bors die für den eigentlichen Mechanismus notwendige Konstellation besonders leicht einstellen kann.

Immerhin gibt es auch intermolekulare Reaktionen zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Boranen, doch verlaufen diese natürlich wesentlich langsamer als die hier behandelten Cyclisierungen [58, 59].

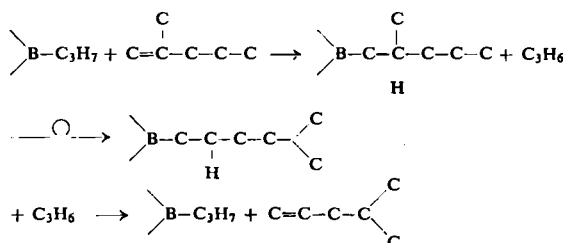
[57] G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 88, 962 (1955).

[58] D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 70, 2053 (1948).

[59] R. Köster, K. Reinert u. K. H. Müller, Angew. Chem. 72, 78 (1960).

Ausblick

Eingangs wurde darauf hingewiesen, daß die über Dehydroborierungs-Hydroborierungs-Gleichgewichtemögliche Wanderung des Bors an einer Alkylkette dazu verwendet werden kann, Alkene zu isomerisieren oder bestimmte funktionelle Derivate der Kohlenwasserstoffe



Schema 4. Folge von Olefin-Austausch- und Isomerisierungsschritten an Alkylboranen.

(z. B. Alkohole) über Bor-Verbindungen aus Alkenen herzustellen. Die Methode ist allerdings nur dann brauchbar, wenn man die Gleichgewichte der auftretenden Alkylborane genau kennt. Präparativ gangbar ist

dann oft der Weg: Alkyl-Olefin-Austausch \rightarrow Isomerisation \rightarrow Alkyl-Olefin-Austausch (Verdrängung) nach Schema 4.

Neben thermischen Isomerisationen geben Pyrolysen die Möglichkeit, Alkene in Verbindungen (z. B. Diole und Triole) umzuwandeln, deren funktionelle Gruppen, bedingt durch die intermediär gebildeten Bor-Heterocyclen, an bestimmten Kohlenstoffatomen gebunden sind.

Die pyrolytischen Umwandlungen bororganischer Verbindungen sind nicht nur mit reinen Bor-Kohlenwasserstoffen möglich. Vielmehr gelingt es auch, aus organischen Verbindungen mit Bor-Stickstoff-Bindungen definierte B-N-Heterocyclen herzustellen [60]. Bei Verbindungen, die außer Bor Sauerstoff enthalten, scheinen die Möglichkeiten zur Herstellung entsprechender B-O-Heterocyclen gering zu sein. Hier bilden sich in den meisten Fällen Boroxole, aber keine Heterocyclen, die außer Bor und Sauerstoff noch Kohlenstoff enthalten.

Eingegangen am 25. September und 4. Oktober 1963 [A 338]

[60] R. Köster u. K. Iwasaki: Neue Verbindungen mit Bor-Stickstoff-Bindungen. International Symposium on Boron-Nitrogen Chemistry, Durham, N.C. (USA), April 1963. Preprints of Papers, S. 123.

Zur Komplexbildung aluminiumorganischer Verbindungen

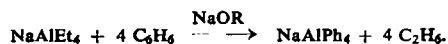
VON DR. H. LEHMKUHL [*]

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler zum 65. Geburtstag gewidmet

An Hand theoretischer Überlegungen über den Lewis-Säure-Charakter von Organoaluminium-Verbindungen, AlR_3 und AlEt_2X , und über mögliche Kombinationen bei der neutralisationsanalogen Reaktion dieser Säuren mit Lewis-Basen – in der Hauptsache an Alkali-Ionen gebundene Anionen –, sowie auf Grund experimenteller Befunde, können die Verbindungen AlEt_2X , in Abhängigkeit von X, und die Alkalisalze MY, in Abhängigkeit von Y, nach ihrer Komplexbildungstendenz geordnet werden.

Zahlreiche Verdrängungsreaktionen, in denen der stärkere Komplexbildner an die Stelle des schwächeren tritt, bestätigen diese Reihe. Verdrängungsreaktionen führten so zu neuen Komplexverbindungen der Aluminiumalkyle mit den bisher nicht bekannten Alkylen des Calciums, Strontiums und Bariums sowie zur Darstellung des $[\text{NEt}_4][\text{AlEt}_4]$ und $[\text{SbEt}_4][\text{AlEt}_4]$. Durch Verdrängung des Natriumäthyls aus NaAlEt_4 mit Hilfe des stärkeren Komplexbildners NaOR, in Gegenwart von Benzol, gelang in einfacher Weise der Übergang von den Aluminiumalkylen zu den Aluminiumphenylen:



1. Bildungstendenz der Komplexe

Monomere, nicht assoziierte Aluminiumalkyle sind als Verbindungen des dreibindigen Aluminiums Lewis-Säuren und daher in der Lage, Lewis-Basen zu Molekülverbindungen oder komplexen Anionen anzulagern. Als Elektronendonatoren können z. B. tertiäre Amine,

[*] Teile dieses Aufsatzes waren Gegenstand eines Diskussionsvortrages auf der GDCh-Hauptversammlung 1963 in Heidelberg.

Äther oder Hydrid-, Äthyl- und Halogen-Anionen fungieren. Man erhält Verbindungen mit koordinativ vierzähligem Aluminium. Höhere Koordinationszahlen sind bei den Organoaluminium-Verbindungen bisher nicht bekannt.

Die monomeren Aluminiumalkyle sind in Substanz meist nicht zu fassen, denn sie assoziieren wegen ihres Elektronendefekts zu Di- oder Trimeren. Der Komplexbildung mit Lewis-Basen muß daher stets eine