

bildet. Im Gegensatz dazu gibt die Säure (3), die ausschließlich in der abgebildeten Form vorliegen muß, schnell ein stabiles cyclisches Anhydrid^[6].

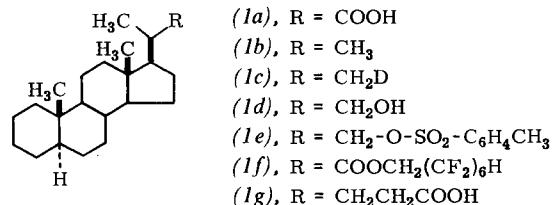
Uns gelang es jetzt, die Säure (2) durch Behandlung mit ätherischem Dicyclohexylcarbodiimid in geringer Ausbeute in ein cyclisches Anhydrid zu überführen, das sehr instabil ist und schnell polymerisiert. Frisch hergestellte Proben zeigten im Massenspektrum das Molekülion und in den IR- und UV-Spektren nur Vinylprotonen ($\tau = 3.7-4.45$ in $C_6D_6/(CD_3)_2CO$). Da die Eigenschaften die naheliegende Struktur (4) auszuschließen scheinen, bleibt nur noch die offensichtlich gespanntere Struktur (5) übrig. (5) isomerisiert nicht zum stabileren (4). Das überwiegende oder anscheinend sogar ausschließliche Vorliegen von Form A bei diesen Verbindungen könnte eher sterische als elektronische Gründe haben, da (6) (Tabelle)^[9] ebenfalls nur in Form A auftritt.

Eingegangen am 14. Juni 1971 [Z 474b]

Erstmalige Identifizierung einer Steroid-carbonsäure in Petroleum^[1]

Von Wolfgang K. Seifert, Emilio J. Gallegos und Richard M. Teeter^[*]

Unlängst haben wir vierzig neue Klassen von Carbonsäuren in einem etwa zehn Millionen Jahre alten kalifornischen Erdöl charakterisiert^[2]. Wir beschreiben hier die Identifizierung von 23,24-Bisnor-5 α -cholansäure (1a) im gleichen Erdöl.



Eine enge Carbonsäure-Faktion (Fraktion D-4^[3], entspricht 0.04% des Erdöls und 1.6% aller Säuren) wurde in getrennten Ansätzen mit LiAlH₄ und LiAlD₄ über die Alkohole und p-Toluolsulfonate in die Kohlenwasserstoffe bzw. deuterium-markierten (an der ursprünglichen Stelle der Carboxygruppe) Kohlenwasserstoffe umgewandelt^[4]. Unmarkierter und markierter Kohlenwasserstoff wurden daraufhin auf Kieselgel und durch Gelpermeationschromatographie fraktioniert^[4]. In jeweils einer ausgewählten Fraktion konnten durch kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Kapillarkolonne 30 m × 0.05 cm, OV 17/AEI MS-9) die Verbindungen (1b) bzw. (1c) identifiziert werden. Die Säure hat demnach Struktur (1a).

Der Strukturbeweis wurde wie folgt erbracht: 1. Synthese von 23,24-Bisnor-5 α -cholan (1b) durch Wolff-Kishner-Reduktion von 3-Oxopregn-4-en-20 β -carbaldehyd und folgende katalytische Hydrierung mit PtO₂ in Essigsäure; die Mischung von (1b) und seinem 5 β -Stereoisomeren, die sich massenspektrometrisch unterscheiden lassen, wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule

6 mm × 6 m, 3% OV 17 auf „Gaschrom Q“) getrennt. 2. Synthese von (1c) aus 3 β -Hydroxy-23,24-bisnor-5 α -cholansäure durch Chromsäure-Oxidation zum Keton und folgende Wolff-Kishner-Reduktion zur Säure (1a), die über (1d) und (1e) mit LiAlD₄ in (1c) umgewandelt wurde. Massenspektren und gaschromatographische Retentionszeiten der synthetischen Kohlenwasserstoffe (1b) und (1c) und der Derivate des Naturproduktes stimmen überein. 3. Das Massenspektrum des synthetischen Esters (1f) und das Massenspektrum, das in der ursprünglichen Fluorheptylestertermischung^[5] bei der Retentionszeit des Esters (1f) erhalten wurde, waren gleich.

Außerdem wurden zwei stereoisomere Steroid-carbonsäuren mit 24 C-Atomen identifiziert. Die bisherigen Resultate weisen auf 5 α - (1g) und 5 β -Cholansäure hin.

Die Bedeutung dieser Arbeit liegt darin, daß dies die ersten polycyclischen Naphthensäuren sind, die in Erdöl als individuelle Verbindungen identifiziert wurden; darüber hinaus könnten sie aufgrund ihrer Gerüste biologische Vorstufen tierischen Ursprungs (Gallensäuren) sein.

Eingegangen am 26. Juli 1971 [Z 475]

[1] Nach Vorträgen vor der Gordon Research Conference of Organic Geochemistry, Holderness, New Hampshire, September 1970, und der Pacific Conference of Chemistry and Spectroscopy, San Francisco, California, Oktober 1970.

[2] W. K. Seifert u. R. M. Teeter, Anal. Chem. 42, 180, 750 (1970).

[3] W. K. Seifert u. W. G. Howells, Anal. Chem. 41, 560 (1969).

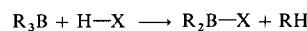
[4] W. K. Seifert, R. M. Teeter, W. G. Howells u. M. J. R. Cantow, Anal. Chem. 41, 1638 (1969).

[5] W. K. Seifert u. T. M. Teeter, Anal. Chem. 41, 786 (1969).

Diäthylborylierungen und Wasserbestimmungen mit „aktiviertem“ Triäthylboran

Von Roland Köster, Klaus-Ludger Amen, Hans Bellut und Wolfgang Fenzl^[*]

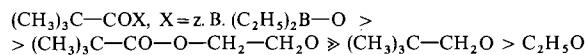
Die Protolysen der Trialkylborane zu Alkan und O- oder N-Dialkylboryl-Derivaten nach



R = C₂H₅, C₃H₇, CH(CH₃)₂, CH₂CH(CH₃)₂
 X = O-Alkyl, O-Aryl, O-Acyl, O-SO₂-Alkyl, -O-SO₂-Aryl,
 O=N=C Alkyl₂, O-N=C Aryl₂, N Alkyl₂, NH-Aryl

verlaufen in Abhängigkeit von R und X unterschiedlich schnell. Trialkylborane reagieren mit Carbonsäuren^[1] i. a. um Raumtemperatur. Mit Alkoholen^[2] oder Phenolen^[2] muß man dagegen auf 160–170°C, mit Dialkylaminen^[2] auf 170–200°C und mit Alkan- und Benzolsulfonsäuren^[3] auf ca. 100°C erhitzt. Einige funktionelle Gruppen können dabei aber durch die intermedien auftretenden BH-Bindungen (Dehydroborierung) reduziert werden.

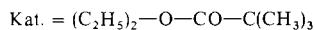
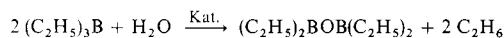
Wir fanden, daß sich die Protolysen der Triorganoborane durch katalytische Mengen Pivalinsäure oder einiger Pivalinsäure-Derivate



sehr stark beschleunigen lassen. Triäthylboran, dem 0.1 bis 1 Mol-% Pivalinsäure zugesetzt werden, reagiert mit

[*] Doz. Dr. R. Köster, Dr. K.-L. Amen, Dr. H. Bellut und Dr. W. Fenzl
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Wasser oder Alkoholen bereits um Raumtemperatur rasch und quantitativ unter Abspaltung einer Äthylgruppe als Äthan.



In diesem Sinne läßt sich mit Triäthylboran/Diäthylborylpivalat ($K_p = 54^\circ\text{C}/8 \text{ Torr}$) der Wassergehalt vieler Metallsalz-Hydrate (vgl. Tabelle) sehr einfach bestimmen. Die Salze bleiben dabei fast immer ungelöst und können leicht in wasserfreier Form gewonnen werden.

Tabelle. Wasserbestimmung [a] von Metallsalz-Hydraten mit Triäthylboran unter Zusatz von Diäthylborylpivalat.

Salz-Hydrat [b]	Ber. [b]	H ₂ O (%) [c]		$\frac{\text{Gef.}}{\text{Ber.}} \times 10^2$	
		Gef. [d] (mit Kat.)	Gef. [e] (ohne Kat.)	mit Kat. [d]	ohne Kat. [e]
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	14.08	13.66	11.85	97.2	84.2
Na ₂ S · 9 H ₂ O	67.51	64.94	11.60	96.4	17.2
Na ₂ S ₂ O ₃ · 3 H ₂ O	36.29	36.70	33.58	101.1	92.6
Na ₃ PO ₄ · 12 H ₂ O	56.87	57.64	7.54	101.1	13.2
Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2 H ₂ O	12.09	12.18	12.29	100.8	101.7
NaVO ₃ · 4 H ₂ O	37.15	38.98	24.34	104.8	65.6
MgSiF ₆ · 6 H ₂ O	39.38	39.51	16.48	100.1	41.8
CaCl ₂ · 4 H ₂ O	39.37	39.70	28.91	100.9	73.5
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	30.51	31.43	27.61	102.9	90.4
Ca(SCN) ₂ · 4 H ₂ O	31.56	31.79	29.96	100.5	95.5
MnCl ₂ · 4 H ₂ O	36.41	37.40	32.46	102.4	90
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	36.25	36.17	34.10	100	94.6

[a] Volumetrische Bestimmung des entwickelten Äthans.

[b] Käufliche Salze mit Wassergehalt nach Angaben der Lieferfirma; vgl. [d].

[c] Die Bestimmungen lassen sich in Gegenwart von Katalysator wesentlich rascher und bei tieferer Temperatur ($20-50^\circ\text{C}$) durchführen, vgl. [d] und [e].

[d] Die Äthan-Entwicklung ist unter Selbsterwärmung i. a. nach 5 min beendet. Anschließend wird kurz zum Sieden erhitzt. Die Werte sind reproduzierbar. Stärkere Abweichungen vom berechneten H₂O-Gehalt beruhen auf der Unreinheit der käuflichen Salz-Hydrate.

[e] Nach 1-2 Std. Erhitzen in siedendem Triäthylboran erhaltene Werte.

Trimethyl-, Tripropyl-, Triisopropyl- und Triisobutylboran reagieren wie Triäthylboran nach Zugabe von Pivalinsäure mit Wasser, Alkoholen oder Phenolen ebenfalls wesentlich rascher als ohne den Zusatz. Die katalysierten Protolyse der Trialkylborane BR₃ verlaufen allerdings unterschiedlich rasch, und zwar für



Während selbst oberhalb 100°C nur eine Alkylgruppe der Trialkylborane mit Alkoholen reagiert, wird Triphenylboran in Gegenwart von Diäthylborylpivalat bereits um 100°C bis zur Borsäure abgebaut.

Wir haben durch katalysierte Protolyse eine große Zahl von Alkoxy- und Aryloxy-dialkylboranen dargestellt, die zum Teil auch funktionelle Gruppen im organischen Rest RO wie C=C- oder C≡C-Bindungen oder NO₂-Gruppen enthielten. In hohen Ausbeuten ließen sich auch die Dialkylboryl-Derivate der Alkan- und Benzolsulfonsäuren gewinnen.

Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Jodsäure lassen sich in Gegenwart von Diäthylborylpivalat bei Raumtemperatur mit der Diäthylborylgruppe umsetzen. Arbeitet man dagegen ohne Katalysator, so muß höher erhitzt werden. Dies hat zur Folge, daß dann meist Gemische borhaltiger und borfreier Säureanhydride anfallen.

Auch die Diäthylborylierung von Polyhydroxyverbindungen verläuft unter Zusatz von Pivalinsäure besonders glatt. Der Hydroxygruppen-Gehalt von sich lösenden, aber auch von sich nicht lösenden Verbindungen, z. B. Stärke und Cellulose, läßt sich daher analytisch genau bestimmen. Die Einführung von O-Diäthylboryl-Schutzgruppen in Zucker und Zucker-Derivate ist auch von präparativem Interesse. Die in Kohlenwasserstoffen sehr leicht löslichen perdiäthylborylierten Monosaccharide und deren Derivate, z. B. 1,2,3,4,5-Pentakis(diäthylboryl)-D-(+)-glucose ($K_p = 136^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$), 2,3,4,6-Tetrakis(diäthylboryl)- α -methyl-D-(+)-glucosid ($K_p = 130^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$), 2,3,5,6-Tetrakis(diäthylboryl)-L-(+)-ascorbinsäure sind im Vakuum un-

ersetzt destillierbar. Die Diäthylborylgruppen lassen sich mit Methanol sehr schonend und quantitativ wieder abspalten. Man erhält nach Abdestillieren des Azeotrops von Methoxy-diäthylboran ($K_p = 88.8^\circ\text{C}/770 \text{ Torr}; n_D^{20} = 1.3869$) und Methanol [$\text{CH}_3\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} = \text{ca. } 1:2.8; K_p = 59.7^\circ\text{C}/770 \text{ Torr}; n_D^{20} = 1.3620; d_4^{20} = 0.7675$] die borfreien Zucker zurück.

Die Einführung der Diäthylborylgruppe wird durch die Gegenwart der Pivalinsäure-Derivate auch bei zahlreichen NH-Verbindungen erleichtert. Außer Pyrrol und seinen Derivaten^[4] reagieren Ammoniak, Amine, Hydrazine sowie Carbonsäureamide und -hydrazide unter milderen Bedingungen als ohne den Katalysator. Aldo- und Keto-phenylhydrazone sowie Phenyllosazone sind ebenfalls mit „aktiviertem“ Triäthylboran verhältnismäßig schonend umzusetzen. Im allgemeinen reagieren die NH-Verbindungen in Gegenwart des Diäthylborylpivalats bei $50-80^\circ\text{C}$. Mit Ammoniak, Mono- oder Dialkylaminen muß auf 140°C erhitzt werden.

Bis(diäthylboryl)sulfat

Zu 79 g (806 mmol) Triäthylboran, versetzt mit ca. 0.5 ml Diäthylborylpivalat, tropft man in etwa 2 Std. 15.6 g 98-proz. Schwefelsäure (das sind 345 mg-Atom H⁺). Unter Temperatursteigerung von Raumtemperatur auf ca. 50°C erhält man 7.32 Nl (327 mmol) Äthan und 84.2 g klare, rosa-farbene Flüssigkeit, aus der sich wenig dunkle Festsubstanz

abscheidet. Im Vakuum destillieren nach 51 g Gemisch (Triäthylboran und Tetraäthyldiboroxid) vom K_p bis $25^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$ 30 g (82%)^[5] Bis(diäthylboryl)sulfat vom $K_p=66-67^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$; 1.9 g Rückstand.

Borylierung von Cellulose

Zu 2.7 g (16.65 mval) Cellulose in 40 ml Heptan werden unter Rühren bei $60-70^\circ\text{C}$ (Bad) in 70 min. 6.3 g (64.3 mmol) Triäthylboran, versetzt mit 0.1 ml Diäthylborylpivalat, getropft. Danach haben sich ca. 700 Nml Äthan entwickelt. 90 min. Erwärmen auf $70-80^\circ\text{C}$ liefert insgesamt 1135 Nml (101%) Äthan. Von der voluminösen, weißen Festsubstanz wird abfiltriert. Man erhält nach dreimaligem Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum 5.85 g (96%) per-O-diäthylborylierte Cellulose^[6], die in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist.

Eingegangen am 22. Juli 1971 [Z 479a]

[1] Vgl. D. B. Bigley u. D. W. Payling, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1157 (1971); dort weitere Lit.

[2] B. M. Michailow, W. A. Wawjer u. Ju. N. Bubnow, Doklady Akad. Nauk SSSR 126, 575 (1960); Chem. Abstr. 54, 261 (1960).

[3] S. Trofimenko, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2139 (1969).

[4] H. Bellut u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 738, 86 (1970).

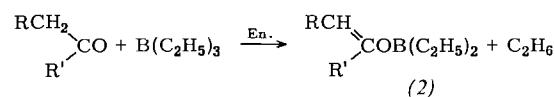
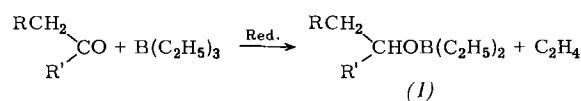
[5] Bezogen auf umgesetzte Schwefelsäure (165 mmol).

[6] Mit Trimethylamin-N-oxid 5.84% B (an C) gefunden; vgl. R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).

Reaktionen von Dialkylketonen mit Triäthylboran

Von Wolfgang Fenzl und Roland Köster^[1]

Enolisierbare Aldehyde und Ketone reagieren mit Trialkylboranen i. a. erst oberhalb 100°C . In Abhängigkeit von der Carbonylverbindung und vom Trialkylboran konkurrieren dabei Reduktion (Red.) und Enolyse (En.) miteinander. Aus Diäthylketon und Triäthylboran erhält man z. B. bei 150°C ein nahezu äquimolares Gemisch von Äthylen und Äthan. Die borhaltigen Produkte sind 3-Diäthylboryloxypentan (*1a*) und 3-Diäthylboryloxy-2-penten (*2a*) (vgl. Tabelle).



Wir fanden, daß sich wie die Protolysen von Trialkylboranen mit Hydroxy-Verbindungen^[1] auch die Enolysen von Trialkylboranen mit bestimmten Carbonyl-Verbindungen durch Pivalinsäure-Derivate ($\text{CH}_3)_3\text{CCOOR}$, z. B. mit $\text{R}=\text{BR}'_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, stark beschleunigen lassen. In Abhängigkeit von den Alkylresten der Dialkylketone erhält man die für Additionen an Nitrile^[2] wichtigen substituierten Vinyloxydiäthylborane (*2*) in Ausbeuten von 60–98%. Beim Erwärmen von Triäthylboran und Diäthylketon auf $50-70^\circ\text{C}$ entweichen in Gegenwart von Diäthylborylpivalat unter Bildung von *trans*-3-Diäthylboryloxy-2-penten (*2a*) 98% Äthan und nur 2% Äthylen (vgl. Tabelle).

[*] Dr. W. Fenzl und Doz. Dr. R. Köster
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

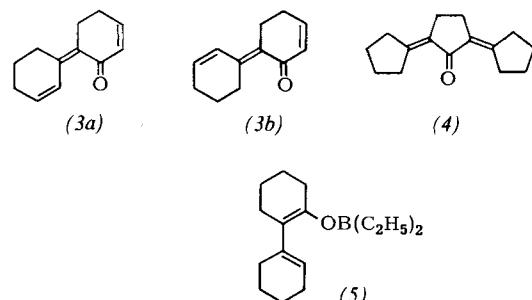
Auch aus Cycloketonen mit sieben und mehr Ringgliedern bilden sich mit Triäthylboran unter Katalysebedingungen Diäthylborylcycloenolate und praktisch keine Reduktionsprodukte. Cyclododecanon liefert ausschließlich ein Gemisch der beiden *cis/trans*-isomeren Diäthylboryloxcyclododecene. Aus Cycloheptanon entstehen dagegen nur 70% Diäthylboryloxy-*cis*-cyclohepten neben 30% $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ -Keton, einem Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen Keton.

Tabelle. Ausbeuten an Diäthylborylenolaten (*2*) und Äthan bei der Reaktion von Ketonen mit Triäthylboran unter Zusatz von Diäthylborylpivalat.

R	R'	Umsatz (%)	Ausbeute (<i>2</i>) (%) [a]	Ausbeute Äthan (%)
(a)	CH_3	100	82	98
(b)	C_2H_5	100	82	98
(c)	CH_3	25	60	93

[a] isoliert.

Methylketone und vor allem Aceton sowie fünf- und sechsgliedrige Ringketone (Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Cyclohexenon) reagieren mit Triäthylboran in Gegenwart von Diäthylborylpivalat ausschließlich zu Produkten der Aldolkondensation. Im Gegensatz zur alkalisch katalysierten Aldolkondensation^[3] betragen hier die Ausbeuten bis zu 95%. Luft- und alkaliempfindliche Verbindungen, z. B. die 6-(2-Cyclohexenyliden)-2-cyclohexenone (*3a*) und (*3b*) aus 2-Cyclohexenon lassen sich ebenfalls gut gewinnen. Besonders rasch verlaufen die Kondensationen von Cyclopentanon und Cyclohexanon. Je nach den Mengenverhältnissen Keton/Triäthylboran fallen die dimeren oder trimeren Kondensationsprodukte borfrei [z. B. (*4*)] oder als Diäthylborylenolate [z. B. (*5*)] an.



(*3a*), (*3b*) sowie z. B. auch (*4*) können bei 80°C ebenfalls katalytisch diäthylboryliert werden. Durch Methanolysen gewinnt man die borfreien Ausgangsprodukte völlig unverändert und quantitativ wieder.

3-Diäthylboryloxy-2-penten (*2a*)

Zu 49 g (0.5 mol) siedendem, mit 2 ml Diäthylborylpivalat versetztem Triäthylboran tropft man bei $40-60^\circ\text{C}$ in 80 min 43 g (0.5 mol) 3-Pentanon. Dabei wird Gas abgespalten. Anschließend erhitzt man noch ca. 15 Std. auf etwa 100°C und erhält 12 Nl Gas mit (MS) 98% C_2H_6 und 2% C_2H_4 . Man gewinnt im Vakuum nach 9 g Vorlauf vom K_p bis $44^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$ nahezu rückstandsfrei 61 g (82%) farbloses, isomerenfreies (*2a*) vom $K_p=57-59^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$. IR-Spektrum (unverdünnt): 1680 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (unverdünnt): $\tau=5.41$ (Vinyl-H).