

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Katalytische Hydroborierung mit Rhodium-Komplexen

Von Detlef Männig und Heinrich Nöth\*

Die katalytische Hydrosilylierung<sup>[1]</sup>, Hydrocyanierung<sup>[2]</sup> sowie metallkatalysierte Additionen von Element-Wasserstoff-Verbindungen an ungesättigte funktionelle Gruppen organischer Substrate, insbesondere an die CC-Doppel- und -Dreifachbindung, sind seit längerem bekannt und haben auch technische Bedeutung. Die Hydroborierung ungesättigter CC-Systeme mit Hydroborierungsagentien wie H<sub>3</sub>B/Tetrahydrofuran (THF), H<sub>3</sub>B·S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Disiamylbo-

ran, Thexylboran oder H<sub>2</sub>BCl·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> verläuft auch ohne Katalysatoren mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Wohl aus diesem Grunde sind trotz der erheblichen Anwendungsbreite der Hydroborierung in der organischen Synthese<sup>[3]</sup> bisher keine katalytischen Hydroborierungen mit einfachen Boran-Derivaten<sup>[4]</sup> bekannt geworden. Es gibt jedoch auch eine Reihe von Hydroborierungsagentien wie 1,3,2-Benzodioxaborol 1, deren geringe Reaktivität katalytisch erheblich erhöht werden könnte.

Wir haben nun gefunden, daß Hydroborierungen mit 1,3,2-Benzodioxaborol (Catecholboran) 1 durch Rhodium-Komplexe katalysiert werden, d.h. die ohne Katalysator bei 70 bzw. 100°C (2–4 h) durchführbare Hydroborierung von Alkinen bzw. Alkenen mit 1<sup>[5]</sup> springt mit Katalysator problemlos bei Raumtemperatur an. Dabei gelingt es, die CC-Doppelbindung von Olefinen so stark zu aktivieren, daß diese bevorzugt auch in Gegenwart der sehr viel reaktiveren Keto-Gruppe hydroboriert wird (Tabelle 1). Beispielsweise reagiert 5-Hexen-2-on ohne Katalysator rasch und quantitativ zum 2-(Methylpentenoxy)-1,3,2-benzodioxaborol 2, während in Gegenwart von Wilkinson-Komplex [ClRh{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] bevorzugt das Keton 3 entsteht.

Dieser Rhodium-Komplex zeichnet sich durch besonders hohe Aktivität aus. Als Katalysatoren für Hydroborie-

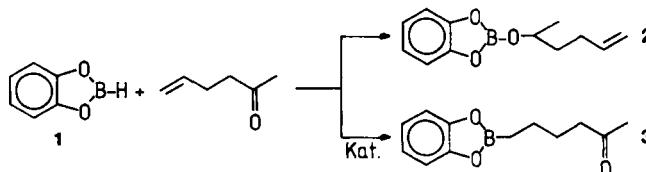


Tabelle 1. Katalytische Hydroborierung mit Catecholboran 1.

Hydroborierung von Olefinen und 1-Hexin [a]			
Substrat	2-Organo-1,3,2-benzodioxaborol (Ausbeute [%])	Kp [°C]/[Torr]	δ( <sup>11</sup> B)
1-Octen	77.7	96–97/0.12	35.8
Cyclopenten	83.3	62/0.01	36.9
Cyclohexen	21.5	71/0.01	35.4
3-Vinylcyclohexen [b]	50.0	83/0.01	35.4
1-Hexin [c]	52.5	79/0.01	31.3

Hydroborierung von Ketonen und Nitrilen mit CC-Doppelbindung [d]						
Substrat	3-analoges Produkt (Ausbeute [%])	Molverhältnis 2-analoges Produkt (Ausbeute [%])	Kata- lysa- tor	Hauptprodukt	Kp [°C]/[Torr]	δ( <sup>11</sup> B)
5-Hexen-2-on	0	:	100 (75.8)	nein	74/0.08	23.2
5-Hexen-2-on	83 (53.8)	:	17	ja	102/0.09	35.7
5-Norbornen-2-on	0	:	100 (92.0)	nein	96–97/0.1	23.3
5-Norbornen-2-on	83 (76.7) [e]	:	17	ja	124/0.02	35.5
5-Norbornen-2-carbaldehyd [f]	0	:	100 [f] (75)	nein	101/0.1	23.5
5-Norbornen-2-carbaldehyd	0	:	100 (74)	ja	101/0.1	23.5
2-Propenylcyanid	≈ 80 (48) [g]	:	≈ 20	ja	102/0.07	34.9

[a] Bedingungen: je 45 mmol Substrat und 1, 7.5 mL Benzol, 0.05 Mol-% [ClRh{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>], 20°C; destillative Aufarbeitung nach 25 min. Ohne Katalysator wird unter diesen Bedingungen nicht hydroboriert. [b] Nur Vinylgruppenhydroborierung. [c] Reaktion zur Alkenyl-Verbindung. [d] Bedingungen: je 22.5 mmol Substrat und 1, 70 mL Benzol, 0.5 Mol-% [ClRh{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] oder kein Katalysator, 0°C. Destillative Aufarbeitung nach 2 h. Das Produktverhältnis wurde <sup>11</sup>B-kernresonanzspektroskopisch vor Destillation ermittelt. [e] Isomerengemisch 72 : 28. [f] exo-endo-Isomerengemisch 80 : 20. [g] Gemisch von 3- und 1-Cyanopropyl-Verbindung (60 : 40).

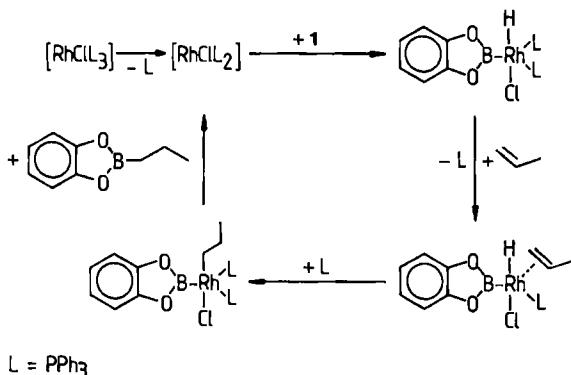
[\*] Prof. Dr. H. Nöth, M. Sc. D. Männig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

rungen mit 1 eignen sich auch [RhCl(CO){P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>], [RhCl(CO){As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] oder [RhCl(cod)]<sub>2</sub> (cod = 1,5-Cyclooctadien). Deutlich geringere Aktivierung geht von

[ $\text{HRuCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$ ] aus; weitere Komplexe von Platin, Palladium, Iridium und Cobalt zeigten keine oder nur minimale katalytische Effekte.

Die untersuchten Olefine (Tabelle 1) zeigen die gegenüber  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  bekannte Abstufung der Reaktivität. Bei Ketonen mit CC-Doppelbindungen reduziert 1 in Abwesenheit von  $[\text{ClRh}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$  lediglich die Keto-Gruppe. In Gegenwart des Katalysators wird aber bevorzugt die CC-Doppelbindung hydroboriert. Durch Destillation können die beiden Hydroborierungsprodukte getrennt werden. Im Gegensatz zur Keto- ist die Aldehyd-Gruppe so reaktiv<sup>[6]</sup>, daß selbst in Gegenwart des Katalysators die CC-Doppelbindung nicht hinreichend aktiviert werden kann, um mit der CHO-Gruppe zu konkurrieren.

Außer 1 konnten wir auch 2,2,4-Trimethyldioxaborinan katalytisch, wenngleich weniger effektiv als 1, aktivieren, jedoch nicht 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin oder Di-alkylborane. Dies werten wir als Hinweis darauf, daß die Boran-Komponente nur bei hinreichender Acidität katalytisch aktiviert wird. 1 addiert oxidativ an den Wilkinson-Komplex<sup>[7]</sup>, und dieses vorher nicht näher charakterisierte Addukt [ $\text{L}_2\text{Rh}(\text{H})\text{ClBO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ] reagiert stöchiometrisch mit Olefin unter Hydroborierung und Bildung von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhCl}_2$ <sup>[8]</sup>.



Die katalytische Hydroborierung von Olefinen ist der herkömmlichen mit reaktiveren Hydroborierungsagentien als 1 mindestens ebenbürtig und bei thermisch labilen Olefinen überlegen; vor allem aber dadurch, daß die CC-Doppelbindung auch in Gegenwart von reaktiven funktionellen Gruppen bevorzugt hydroboriert und damit die selektive Reduktion gefördert wird<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 19. November 1984 [Z 1080]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

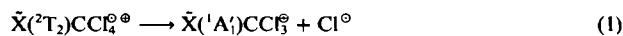
- [1] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 407; C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *ibid.* 11 (1973) 297.
- [2] E. S. Brown, *Aspects Homogeneous Catal.* 2 (1974) 57.
- [3] H. C. Brown: *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [4] Katalytische Hydroborierungen mit Polyboranen oder Rh-Carbaboranen: T. Davan, E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Organometallics* 2 (1982) 1963; R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3955; J. D. Hewes, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5757.
- [5] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1816.
- [6] Zur relativen Reaktivität ungesättigter funktioneller Gruppen gegenüber Boranen siehe [3]. Die Aldehyd- ist sehr viel reaktiver als die Ketogruppe.
- [7] H. Kono, K. Ito, *Chem. Lett.* 1975, 1095. Wir haben [ $\text{L}_2\text{Rh}(\text{H})\text{ClBO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ] aus 1 und  $[\text{ClRh}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$  in Benzol hergestellt und in 57% Ausbeute isoliert: IR:  $\nu(\text{RhH}) = 2130 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 37.7$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.8\text{-}6.6$  (m, 34 H),  $-14.65$  (dt, 1 H,  $J(\text{RhH}) = 27$ ,  $^2J(\text{PH}) = 14$  Hz);  $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$  (Zers.).
- [8] Über weitere Belege zu dem vorgeschlagenen Mechanismus sowie über die Reduktion der olefinischen Doppelbindung in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen (z. B. Epoxid) werden wir ausführlich an anderer Stelle berichten.

## Cl<sub>2</sub>C—Cl—Cl<sup>0+</sup>, Cl<sub>2</sub>C—Cl—Br<sup>0+</sup> und Br<sub>2</sub>C—Br—Cl<sup>0+</sup> durch Gasphasendecarbonylierung von CX<sub>3</sub>COY<sup>0+</sup>\*<sup>\*\*</sup>

Von Thomas Drewello, Thomas Weiske und Helmut Schwarz\*

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Während Tetrachlorkohlenstoff und sein Dikation  $\text{CCl}_4^{2+}$  ( $\text{C}_{2v}$ )<sup>[1]</sup> wohlbekannt sind, war bisher kein stabiles Radikal Kation  $\text{CCl}_4^{0+}$  erzeugt und strukturell charakterisiert worden. Elektronenstoßionisation<sup>[2a,b]</sup>, Ladungsaustausch-Massenspektrometrie<sup>[2c]</sup> oder Radiolyse<sup>[2d]</sup> von  $\text{CCl}_4$  liefern kein detektierbares Molekül-Ion, sondern ausschließlich Fragmente wie  $\text{CCl}_n^{\pm}$  ( $n = 1\text{-}3$ ),  $\text{Cl}^{\pm}$  oder doppelt geladene Ionen des Typs  $\text{CCl}_m^{2\pm}$  ( $m = 1, 2$ ). Obwohl nach semi-empirischen Molekülorbital-Rechnungen<sup>[3]</sup> (MINDO/3) mindestens sieben Minima auf der Energiehyperfläche von  $\text{CCl}_4^{0+}$  existieren sollten (das globale Minimum entspricht  $\text{CCl}_4^{0+}$  mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie, gefolgt von Isomeren der folgenden Punktgruppen:  $\text{C}_{3v}$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_d$ ,  $\text{D}_{2d}$ ,  $\text{D}_{2h}$  und  $\text{D}_{4h}$ ), ist es nicht überraschend, daß vertikale Ionisation von  $\text{CCl}_4$  unter Erzeugung von  $\tilde{\text{X}}(^2\text{T}_2)\text{CCl}_4^{0+}$  nicht zu einem stabilen Radikal Kation führt; Reaktion (1) ist exotherm (5–6 kcal/mol), und für den Zerfall wird eine Aktivierungsenergie von 1.4 kcal/mol (bezogen auf  $\tilde{\text{X}}(^2\text{T}_2)\text{CCl}_4^{0+}$ ) berechnet<sup>[3]</sup>. Dem durch direkte Ionisation von  $\text{CCl}_4$  erzeugten  $\text{CCl}_4^{0+}$  wird bei Matrixisolation eine Lebensdauer  $t$  von  $\leq 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$  zugeschrieben<sup>[2d]</sup>. Die Lebensdauer für metastabiles  $\text{CCl}_4^{0+}$  in der Gasphase wurde zu  $t \leq 10^{-5} \text{ s}$  abgeschätzt<sup>[2e]</sup>.



Wir berichten hier über ein simples Experiment<sup>[4]</sup> zur Erzeugung von  $\text{CCl}_4^{0+}$  mit einer Lebensdauer  $t \geq 10^{-5} \text{ s}$ . Elektronenstoßionisation (70 eV) von  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  liefert neben  $\text{CCl}_3\text{CO}^{\pm}$  und  $\text{CCl}_3^{\pm}$  (100%) ein intensitätsschwaches (0.5%), aber klar detektierbares Signal im Bereich  $m/z$  152–158. Nach dem Isotopenmuster (0.330 : 0.407 : 0.200 : 0.009) handelt es sich bei dem Signal um das des Decarbonylierungsprodukts von  $\text{CCl}_3\text{COCl}^{0+}$ ; es ist also stabiles  $\text{CCl}_4^{0+}$  erzeugt worden. Unter Stoßanregung<sup>[5]</sup> zerfällt  $\text{CCl}_4^{0+}$  zu  $\text{CCl}_3^{\pm}$  (95.8% Totalionenstrom),  $\text{CCl}_2^{0+}$  (3.1),  $\text{CCl}^{\pm}$  (0.5) und  $\text{Cl}^{\pm}$  (0.6). Welche Konstitution hat  $\text{CCl}_4^{0+}$ ? Massenspektrometrisch wurde gefunden, daß ein Chlorradikal relativ leicht abspaltbar ist (Erzeugung von  $\text{CCl}_3^{\pm}$ ), während die Eliminierung von  $\text{Cl}_2$  (Erzeugung von  $\text{CCl}_2^{0+}$ ) mehr Energie erfordern sollte. Diese Ergebnisse sind am besten mit Struktur 1 in Einklang. Für 1 haben wir unter Benutzung von RHF-MNDO<sup>[6]</sup> die wichtigsten Reaktionswege auf der Hyperfläche von  $\text{CCl}_4^{0+}$  berechnet (Abb. 1): Die Reaktion  $1 \rightarrow \text{CCl}_3^{\pm} + \text{Cl}^{\pm}$  erfordert ca. 6 kcal/mol, der Prozeß  $1 \rightarrow \text{CCl}_2^{0+} + \text{Cl}_2$  ca. 15 kcal/mol. Die Isomerisierung von 1 zum Radikal Kation 2 von Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4^{0+}$ ,  $\text{C}_{2v}$ ), das dem globalen Minimum auf der MINDO/3<sup>[3]</sup> und der MNDO-Hyperfläche entspricht, benötigt ca. 10 kcal/mol. Der direkte Zerfalls weg  $2 \rightarrow \text{CCl}_3^{\pm} + \text{Cl}^{\pm}$ , unter Umgehung von 1, ist sowohl nach MINDO/3<sup>[3]</sup> als auch MNDO energetisch anspruchsvoller als die Reaktionssequenz  $2 \rightarrow 1 \rightarrow \text{CCl}_3^{\pm} + \text{Cl}^{\pm}$ .

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, T. Drewello, Dr. T. Weiske  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.