

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  $\text{H}_3\text{B}$ /Tetrahydrofuran (THF),  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$ , Disiamylbo-

ran, Thexylboran oder  $\text{H}_2\text{BCl}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  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-(Methylpentenyloxy)-1,3,2-benzodioxaborol **2**, während in Gegenwart von Wilkinson-Komplex  $[\text{CIRh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$  bevorzugt das Keton **3** entsteht.

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

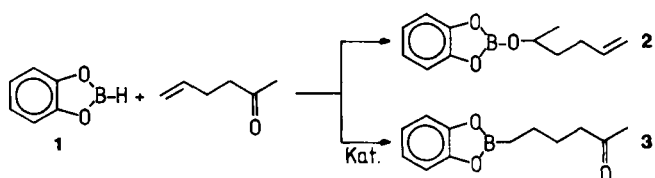


Tabelle 1. Katalytische Hydroborierung mit Catecholboran **1**.

Hydroborierung von Olefinen und 1-Hexin [a]					
Substrat	2-Organo- 1,3,2-benzo- dioxaborol (Ausbeute [%])	Kp [°C]/[Torr]	$\delta(^{11}\text{B})$		
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	Molverhältnis		Kata- lysa- tor	Hauptprodukt	
	3-analoges Produkt (Ausbeute [%])	2-analoges Produkt (Ausbeute [%])		Kp [°C]/[Torr]	$\delta(^{11}\text{B})$
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-%  $[\text{CIRh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ , 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-%  $[\text{CIRh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$  oder kein Katalysator, 0°C. Destillative Aufarbeitung nach 2 h. Das Produktverhältnis wurde  $^{11}\text{B}$ -kernresonanzspektroskopisch vor Destillation ermittelt. [e] Isomerenmischung 72:28. [f] *exo-endo*-Isomerenmischung 80:20. [g] Gemisch von 3- und 1-Cyanopropyl-Verbindung (60:40).

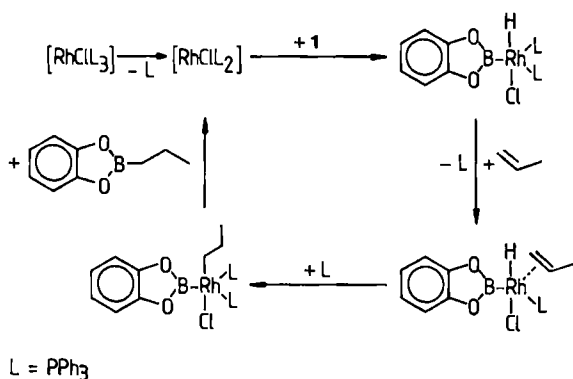
[\*] Prof. Dr. H. Nöth, M. Sc. D. Männig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

rungen mit **1** eignen sich auch  $[\text{RhCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ ,  $[\text{RhCl}(\text{CO})\{\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$  oder  $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$  (*cod* = 1,5-Cyclooctadien). Deutlich geringere Aktivierung geht von

[HRuCl(CO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>] aus; weitere Komplexe von Platin, Palladium, Iridium und Cobalt zeigten keine oder nur minimale katalytische Effekte.

Die untersuchten Olefine (Tabelle 1) zeigen die gegenüber BH<sub>3</sub>·THF bekannte Abstufung der Reaktivität. Bei Ketonen mit CC-Doppelbindungen reduziert **1** in Abwesenheit von [ClRh[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>] 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 [L<sub>2</sub>Rh(H)ClBO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] reagiert stöchiometrisch mit Olefin unter Hydroborierung und Bildung von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub><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 gefordert wird<sup>[8]</sup>.

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

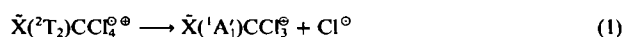
- [1] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 407; C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *ibid.* 11 (1973) 297.
- [2] E. S. Brown, *Aspects Homogeneous Catal.* 2 (1974) 57.
- [3] H. C. Brown: *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [4] Katalytische Hydroborierungen 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 [L<sub>2</sub>Rh(H)ClBO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] aus **1** und [ClRh[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>] in Benzol hergestellt und in 57% Ausbeute isoliert: IR: ν(RhH)=2130 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=37.7; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=7.8–6.6 (m, 34H), –14.65 (dt, 1H, J(RhH)=27, J(PH)=14 Hz); Fp=78°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>⊖⊖</sup>, Cl<sub>2</sub>C–Cl–Br<sup>⊖⊖</sup> und Br<sub>2</sub>C–Br–Cl<sup>⊖⊖</sup> durch Gasphasendecarbonylierung von CX<sub>3</sub>COY<sup>⊖⊖\*</sup>

Von Thomas Drewello, Thomas Weiske und Helmut Schwarz\*

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Während Tetrachlorkohlenstoff und sein Dikation CCl<sub>4</sub><sup>2+</sup> (C<sub>2v</sub>)<sup>[1]</sup> wohlbekannt sind, war bisher kein stabiles Radikalkation CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> erzeugt und strukturell charakterisiert worden. Elektronenstoßionisation<sup>[2a,b]</sup>, Ladungsaustausch-Massenspektrometrie<sup>[2c]</sup> oder Radiolyse<sup>[2d]</sup> von CCl<sub>4</sub> liefern kein detektierbares Molekül-Ion, sondern ausschließlich Fragmente wie CCl<sub>n</sub><sup>⊖</sup> (n=1–3), Cl<sup>⊖</sup> oder doppelt geladene Ionen des Typs CCl<sub>m</sub><sup>2+</sup> (m=1, 2). Obwohl nach semi-empirischen Molekülorbital-Rechnungen<sup>[3]</sup> (MINDO/3) mindestens sieben Minima auf der Energiehyperfläche von CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> existieren sollten (das globale Minimum entspricht CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie, gefolgt von Isomeren der folgenden Punktgruppen: C<sub>3v</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>d</sub>, D<sub>2d</sub>, D<sub>2h</sub> und D<sub>4h</sub>), ist es nicht überraschend, daß vertikale Ionisation von CCl<sub>4</sub> unter Erzeugung von  $\tilde{X}(^2T_2)CCl_4^{\ominus}$  nicht zu einem stabilen Radikalkation führt; Reaktion (1) ist exotherm (5–6 kcal/mol), und für den Zerfall wird eine Aktivierungsenergie von 1.4 kcal/mol (bezogen auf  $\tilde{X}(^2T_2)CCl_4^{\ominus}$  berechnet<sup>[3]</sup>). Dem durch direkte Ionisation von CCl<sub>4</sub> erzeugten CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> wird bei Matrixisolation eine Lebensdauer *t* von  $\leq 2 \cdot 10^{-10}$  s zugeschrieben<sup>[2d]</sup>. Die Lebensdauer für metastabiles CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> in der Gasphase wurde zu *t*  $\leq 10^{-5}$  s abgeschätzt<sup>[2e]</sup>.



Wir berichten hier über ein simples Experiment<sup>[4]</sup> zur Erzeugung von CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> mit einer Lebensdauer *t*  $\geq 10^{-5}$  s. Elektronenstoßionisation (70 eV) von CCl<sub>3</sub>COCl liefert neben CCl<sub>3</sub>CO<sup>⊖</sup> und CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup> (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 CCl<sub>3</sub>COCl<sup>⊖</sup>; es ist also stabiles CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> erzeugt worden. Unter Stoßanregung<sup>[5]</sup> zerfällt CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> zu CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup> (95.8% Totalionenstrom), CCl<sub>2</sub><sup>⊖</sup> (3.1), CCl<sup>⊖</sup> (0.5) und Cl<sup>⊖</sup> (0.6). Welche Konstitution hat CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup>? Massenspektrometrisch wurde gefunden, daß ein Chlorradikal relativ leicht abspaltbar ist (Erzeugung von CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup>), während die Eliminierung von Cl<sub>2</sub> (Erzeugung von CCl<sub>2</sub><sup>⊖</sup>) 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 CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup> berechnet (Abb. 1): Die Reaktion **1** → CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup> + Cl<sup>⊖</sup> erfordert ca. 6 kcal/mol, der Prozeß **1** → CCl<sub>2</sub><sup>⊖</sup> + Cl<sub>2</sub> ca. 15 kcal/mol. Die Isomerisierung von **1** zum Radikalkation **2** von Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, C<sub>2v</sub>), das dem globalen Minimum auf der MINDO/3<sup>[3]</sup> und der MNDO-Hyperfläche entspricht, benötigt ca. 10 kcal/mol. Der direkte Zerfallsweg **2** → CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup> + Cl<sup>⊖</sup>, unter Umgehung von **1**, ist sowohl nach MINDO/3<sup>[3]</sup> als auch MNDO energetisch anspruchsvoller als die Reaktionssequenz **2** → **1** → CCl<sub>3</sub><sup>⊖</sup> + Cl<sup>⊖</sup>.

\* 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.