

HEINRICH NÖTH und HASSO BEYER

Beiträge zur Chemie des Bors, III¹⁾**Reduktion funktioneller organischer Gruppen durch Alkylamin-borane**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Alkylamin-borane, $R_nH_{3-n}N \cdot BH_3$, reduzieren Aldehyde, Ketone und Säurechloride zu den entsprechenden Alkoholen. *p*-Benzochinon wird zu Hydrochinon reduziert. Der Reaktionsverlauf wird am Beispiel der Reduktion von *p*-Benzochinon und Benzoylchlorid aufgezeigt.

Reduktionsmittel auf Hydridbasis finden in der organischen Chemie zur Durchführung spezifischer Reduktionen funktioneller Gruppen eine immer umfassender werdende Verwendung²⁾. Die Zahl derartiger Reduktionsmittel hat seit der Entdeckung des Lithiumalanates³⁾ beträchtlich zugenommen.

Unsere Kenntnisse über die Reduktionswirkung dieser Verbindungen sind allerdings meist nur qualitativ²⁾. Es gilt der Erfahrungssatz, daß Hydridverbindungen umso schwächer reduzieren, je salzartiger sie sind. Quantitative Daten über relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydride vom Typ $LiMeH_4$ ($Me = B, Al, Ga$ und In) erbrachten die Untersuchungen von M. SCHMIDT und A. NORDWIG⁴⁾.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Alkylamin-borane (*N*-Alkylborazane)⁵⁾ haben wir das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber einigen funktionellen polaren organischen Gruppen, insbesondere der Carbonylgruppe, untersucht, um auf diese Weise die Reduktionseigenschaften der Alkylamin-borane abzuschätzen und mit anderen Hydriden vergleichen zu können.

REDUKTION VON CARBONYLFUNKTIONEN MIT ALKYLAMIN-BORANEN

Bei gegebenem Reduktionsmittel ist die Reduzierbarkeit der Carbonylfunktion vom elektrophilen Potential der Carbonylgruppe abhängig. Dieses nimmt in der Reihe



von links nach rechts ab. An Hand dieser Reihe läßt sich die Reduktionskraft eines Reduktionsmittels auf Hydridbasis testen. So vermag Lithiumalanat alle Carbonylfunktionen zu reduzieren, während das schwächer reduzierend wirkende Lithiumboranat alle Verbindungstypen links von der Carbonsäure reduziert. Natrium- und Kaliumboranat reagieren nur mehr mit Säurechloriden, Aldehyden und Ketonen.

¹⁾ II. Mitteil.: H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93, 939 [1960].

²⁾ N. GAYLORD, Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience Publ. Inc., New York, 1956.

³⁾ A. E. FINHOLT, A. C. BOND JR. und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. 69, 1199 [1947].

⁴⁾ Chem. Ber. 91, 506 [1958]. ⁵⁾ H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93, 928 [1960].

Unsere Untersuchungen mit Alkylamin-boranen zeigten, daß sich Säurechloride, Aldehyde und Ketone zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren lassen. Ester, Carbonsäuren, Säureamide und das Carboxylat-Anion werden unter denselben Reaktionsbedingungen nicht reduziert. Aus *p*-Benzochinon entsteht Hydrochinon. Unter unseren Reaktionsbedingungen beobachteten wir keine Reaktion zwischen Alkylamin-boranen und aromatischer Nitrogruppe (in Nitrobenzol), Azogruppe (Azobenzol), Sulfonsäuregruppe (in Benzol- und Toluolsulfonsäure) und Halogen (in Halogenkohlenwasserstoffen). Die C=C-Doppelbindung wird bei Raumtemperatur im allgemeinen nicht angegriffen, während bei erhöhter Temperatur auch hier Reduktion zu beobachten ist.

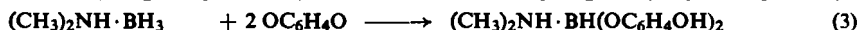
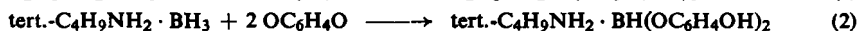
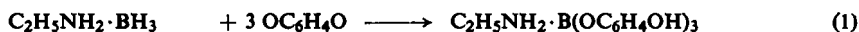
Demnach entsprechen die Alkylamin-borane bezüglich ihrer Reduktionseigenschaften der Reduktionswirkung des Natrium- und Kaliumboranates.

Das bisher vorliegende Versuchsmaterial erlaubt es noch nicht, Schlußfolgerungen über die Anwendungsbreite der Alkylamin-borane als Reduktionsmittel für organische Verbindungen zu ziehen. Im Vergleich zu den Alkaliboranaten bieten sie jedoch den Vorteil, daß man mit ihnen Reduktionen in einer großen Zahl organischer Lösungsmittel in homogener Phase durchführen kann. Auch basenempfindliche Stoffe dürften sich mit Alkylamin-boranen reduzieren lassen.

REDUKTION VON *p*-BENZOCHINON MIT ALKYLAMIN-BORANEN

Die Reduktion von *p*-Benzochinon haben wir mit tert.-Butylamin-, Monoäthylamin-, Monomethylamin-, Dimethylamin- und Trimethylamin-boran untersucht. In allen Fällen entsteht nach Hydrolyse der Reaktionsmischung Hydrochinon. Bei den Methylamin-boranen beobachteten wir qualitativ, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktionsreaktion in der Reihenfolge Mono-, Di-, Trimethylamin-boran stark abnimmt. Trimethylamin-boran reduziert bei Raumtemperatur sehr langsam und nur dann vollständig, wenn ein großer Alkylamin-boran-Überschuß vorliegt.

Wir fanden, daß nur Monoäthylamin-boran 3 Moll. *p*-Benzochinon zu reduzieren vermag, während Monomethylamin-, Dimethylamin- und tert.-Butylamin-boran 2 Moll. des Chinons reduzieren. Trimethylamin-boran reagiert, auch bei der Siedetemperatur der Benzollösung, maximal mit 1 Mol. Chinon. Da bei den Reaktionen weder Amin noch Wasserstoff auftreten und die Mengen der gebildeten Niederschläge, innerhalb der Aufarbeitungsfehler, den eingesetzten Substanzmengen entsprechen, kann man die Reaktionen durch die Gleichungen

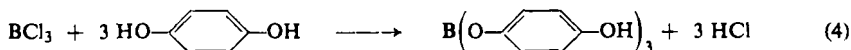


wiedergeben.

Um die Identität des nach Gleichung (1) darstellbaren Äthylaminadduktes des bisher unbekanntes Tris-*[p*-hydroxy-phenyloxy]-borans⁶⁾ zu sichern, haben wir es

⁶⁾ Verbindungen dieses Typs bezeichnet man gewöhnlich als (Aryl)-borate. Wir wählten hier den Namen -boran, um die Beziehung zu den teilreduzierten Produkten und dem Ausgangsmaterial herauszustellen.

aus den Komponenten bereitet. Wir erhielten das Tris-*[p*-hydroxy-phenyloxy]-boran (Tris-*[p*-hydroxy-phenyl]-borat) durch Umsetzen von Borchlorid mit Hydrochinon in Tetrachlorkohlenstoff:



Diese Verbindung reagiert mit Äthylamin in Äther unter Bildung eines Niederschlages, der mit der nach Gl. (1) dargestellten Verbindung identisch ist.

Mit tert.-Butylamin oder Dimethylamin reagiert Tris-*[p*-hydroxy-phenyloxy]-boran nicht, in Übereinstimmung mit dem Befund, daß tert.-Butylamin- und Dimethylamin-boran nur zwei Moll. *p*-Benzochinon reduzieren. Wir nehmen an, daß in diesen Fällen sterische Faktoren die Ausnutzung der dritten B—H-Bindung zur Reduktion verhindern. Bekanntlich läßt sich die geringe Tendenz der Arylborate zur Bildung von Koordinationsverbindungen mit Aminen hauptsächlich auf die F-Spannung zurückführen. Amine mit geringem Raumbedarf, wie Ammoniak oder Pyridin, lagern sich noch leicht an Triaryl-borate an⁷⁾, während sperrige Amine, wie Diäthylamin oder Triäthylamin, sehr instabile Addukte geben.

Als wesentliches Ergebnis unserer Untersuchung folgt, daß man sowohl die Stöchiometrie der Umsetzungen, als auch, auf Grund qualitativer Beobachtungen, die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktionsreaktion durch Art und Zahl der Alkylgruppen am Stickstoffatom der Alkylamin-borane beeinflussen kann.

REDUKTION VON BENZOYLCHLORID MIT ALKYLAMIN-BORANEN

Bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit Alkylamin-boranen erhält man nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches Benzylalkohol als Reduktionsprodukt. Versuche, Benzaldehyd abzufangen, waren ohne Erfolg.

Führt man die Reaktion mit Monoalkylamin-boranen durch, so entstehen kristalline Bodenkörper, die B, Cl, Hydridwasserstoff und Amin, jedoch keinen aromatischen Rest, enthalten. Dieser Befund ist im Vergleich zu der vorher besprochenen Reduktion des *p*-Benzochinons deshalb interessant, weil dort die gesamte organische Komponente in den Niederschlag geht.

Um Säurechloride zu den Alkoholen zu reduzieren, benötigt man formal zwei Hydridionen. Unter der Annahme, daß alle B—H-Bindungen der Alkylamin-borane reduktionswirksam seien, sollten sich 2 Moll. Alkylamin-boran mit 3 Moll. Säurechlorid umsetzen. Wir fanden, daß nur ein Teil der B—H-Bindungen der Alkylamin-borane reduktionsaktiv werden, so daß man zur quantitativen Reduktion des Benzoylchlorids einen relativ großen Alkylamin-boran-Überschuß benötigt. Wir haben deshalb Benzoylchlorid mit tert.-Butylamin-boran in verschiedenen Mol.-Verhältnissen umgesetzt, um die Stöchiometrie der Reaktion zu klären (vgl. Tab. auf S. 1083).

Wir fanden, daß Benzoylchlorid nur dann vollständig zu Benzylalkohol reduziert wird, wenn das Mol.-Verhältnis Benzoylchlorid:Alkylamin-boran = 2:1 ist. Der Benzylalkohol läßt sich nach Abfiltrieren des Niederschlages aus dem Filtrat nach Hydrolyse isolieren. Im Filtrat liegt der Alkohol als Benzylalkoxy-boran, C₆H₅CH₂OBH₂, vor, das z. B. als tert.-Butylaminaddukt identifiziert werden kann.

⁷⁾ T. COCLOUGH, W. GERRARD und M. F. LAPPERT, J. chem. Soc. [London] 1955, 907; 1956, 3006.

Die Zusammensetzung des bei der Reaktion sich bildenden Niederschlages erweist sich als praktisch unabhängig vom Mol.-Verhältnis Benzoylchlorid:tert.-Butylamin-boran und entspricht der Formel $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$. Die Konstitution dieser Verbindung ist $[\text{H}_2\text{B}(\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$. Wir werden an anderer Stelle über Synthesen und Reaktionen, welche diese Struktur stützen, berichten.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse lassen sich folgende Reaktionsgleichungen aufstellen:



Niederschläge der Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{RNH}_2$ treten nur bei Verwendung von Monoalkylamin-boranen zur Reduktion des Benzoylchlorids auf. Führt man die Umsetzung mit Dimethylamin-boran durch, so entstehen keine Bodenkörper, obgleich Verbindungen des Typs $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{R}_2\text{NH}$ in Äther relativ schwer löslich sind. Offensichtlich verläuft hier die Reduktionsreaktion nicht mehr nach Gleichung (5). Wir haben die Umsetzungen nach dieser Richtung nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Reduktionen mit Alkylamin-boranen nur in den einfachsten Fällen unter Ausnutzung aller B—H-Bindungen verlaufen. Eine Voraussage, unter welchen Bedingungen dies der Fall ist, erscheint nicht möglich. Da Reaktionsverlauf und Stöchiometrie der Umsetzungen, wie an den Beispielen der Reduktion von *p*-Benzochinon und Benzoylchlorid gezeigt werden konnte, von Zahl und Art der Alkylgruppen am Stickstoffatom der Alkylamin-borane abhängig sind, sind für Reduktionsreaktionen mit Alkylamin-boranen die optimalen Reaktionsbedingungen für jeden Fall gesondert festzustellen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse, für wertvolle Diskussionen und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die zur Reduktion eingesetzten Alkylamin-borane wurden nach dem in der I. Mitteil.⁵⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt. Die organischen Verbindungen waren handelsübliche Substanzen, die vor Verwendung frisch destilliert oder umkristallisiert wurden.

Reduktion von Benzaldehyd zu Benzylalkohol mit tert.-Butylamin-boran: Zu 3.0 g frisch dest. Benzaldehyd in 50 ccm Benzol läßt man unter Rühren eine Lösung von 1.0 g des tert.-Butylamin-borans in 100 ccm Benzol zutropfen. Die Reaktion verläuft schwach exotherm. Man kocht noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß und hydrolysiert mit 25 ccm 2 *n* H_2SO_4 . Die Benzolphase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Durch Destillation erhält man 2.75 g (91 % d. Th., bez. auf eingesetzten Aldehyd) Benzylalkohol vom Sdp. 204°. Benzoylderivat: Schmp. 22°.

Reduktion von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol mit Isopropylamin-boran: Der Lösung von 3.0 g Zimtaldehyd in 100 ccm Äther läßt man unter Rühren eine Lösung von 1.6 g Isopropylamin-boran, in möglichst wenig Äther gelöst, zutropfen. Die Reaktion setzt zunächst langsam ein und führt u. U. zum Aufsieden des Äthers. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 2 *n* HCl zersetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus der Ätherschicht erhält man 2.18 g Zimtalkohol vom Schmp. 31—32°. Ausb. 72% d. Th. (bez. auf eingesetzten Aldehyd). — 2.4-Dinitro-benzoylderivat: Schmp. 120°.

Reduktion von Acetaldehyd zu Äthanol mit Dimethylamin-boran: Der Lösung von 3.1 g Dimethylamin-boran in 20 ccm Äther läßt man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 4.4 g Acetaldehyd in 150 ccm Äther zutropfen. Die Reaktion läuft gemäßigt unter Bildung eines farblosen Niederschlages ab. Man kocht nach dem Zutropfen noch 2 Stdn. unter Rückfluß und hydrolysiert mit sehr wenig konz. Salzsäure. Die destillative Aufarbeitung der mit NaOH neutralisierten Lösungen gab nach Rektifizierung über eine Vigreux-Kolonne 3.8 g Äthanol vom Sdp. 74.5–76°, d. s. 80% d. Th., bez. auf eingesetzten Aldehyd.

Reduktion von Acetophenon zu Methyl-phenyl-carbinol mit Isopropylamin-boran: Eine Lösung von 0.5 g Isopropylamin-boran in 70 ccm Benzol läßt man der Lösung von 1.5 g Acetophenon in 20 ccm Benzol zutropfen. Nach einer Stunde hydrolysiert man mit 2 n HCl und arbeitet die Benzolphase auf. Das Methyl-phenyl-carbinol destilliert bei 205°. 2,4-Dinitrobenzoesäure-ester: Schmp. 94°.

Reduktion von p-Benzochinon zu Hydrochinon mit tert.-Butylamin-boran: Der Lösung von 2.0 g p-Benzochinon in 50 ccm Äther läßt man unter Rühren 10 ccm einer 0.54 g tert.-Butylamin-boran enthaltenden Ätherlösung zutropfen. Während der Reaktion tritt eine schwarzbraune Färbung auf, die langsam unter Bildung eines gelblich gefärbten Festkörpers verschwindet. Nach 24 Stdn. wird die gelbe Lösung über eine geschlossene Fritte abfiltriert und der Äther aus dem Filtrat abgezogen. Hierbei bleiben 0.61 g goldgelbe, mit einigen schwarzen Kristallen durchsetzte Kristalle vom Schmp. 116° (Chinon) zurück. Der zweimal mit 10 ccm Äther gewaschene Niederschlag wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 1.51 g, d. s. 83% d. Th., bez. auf die Verbindung tert.-C₄H₉NH₂·BH(OC₆H₄OH)₂.

C₁₆H₂₂BNO₄ (302.9) Ber. B 3.59 N 4.66 H[⊖] 0.34 Gef. B 3.37 N 4.62 H[⊖] 0.33

0.8 g der Verbindung werden mit Salzsäure hydrolysiert. Unter Wasserstoffentwicklung bilden sich in einer Stickstoffatmosphäre farblose Nadeln. Nach Ausäthern und Verjagen des Äthers erhält man schöne Nadeln vom Schmp. 170° (Hydrochinon).

In einfacherer Weise erhält man obige Verbindung auch durch Umsetzung von 2 Moll. Chinon (5.0 g) mit 1 Mol. des Alkylamin-borans (2.0 g). Ausb. 6.8 g. Das IR-Spektrum des auf diese Weise gewonnenen Produktes ist mit dem der obigen Substanz identisch.

Die Substanz bräunt sich an Luft und erleidet Hydrolyse. Sie zersetzt sich oberhalb von 150° ohne zu schmelzen.

Reduktion von p-Benzochinon zu Hydrochinon mit Äthylamin-boran: Wie im vorhergehenden Versuch setzt man 3.0 g Chinon (27.9 mMol) mit 0.55 g Äthylamin-boran (9.3 mMol) in Äther um. Es bilden sich 3.5 g Niederschlag. Der schwach gelblich gefärbte Bodenkörper ist an Luft relativ beständig. Durch Wasser, Alkohol und Säuren wird er zersetzt unter Bildung von Hydrochinon. Schmp. >245°. Der Niederschlag besitzt die für Äthylamin-tris-[p-hydroxy-phenyl]-borat geforderte Zusammensetzung.

C₂₀H₂₂BNO₆ (383.2) Ber. B 2.86 N 3.71 H[⊖] 0.00 Gef. B 2.91 N 3.74 H[⊖] 0.00

Die Hydrolyse von 1.9 g der Verbindung lieferte 1.47 g Hydrochinon vom Schmp. 168°.

Reduktion von p-Benzochinon zu Hydrochinon mit Dimethylamin-boran: Analog den vorhergehenden Versuchen aus 1188 mg Chinon (11 mMol) mit 220 mg Dimethylamin-boran (3.7 mMol). Nach 5 Stdn. wird abfiltriert, der Niederschlag mit Äther gewaschen und aus der Ätherlösung 369 mg Chinon (3.4 mMol) unverändert zurückgewonnen. Das in Äther unlösliche Produkt zersetzt sich bei 170°. Es besitzt die für (CH₃)₂NH·BH(OC₆H₄OH)₂ geforderte Zusammensetzung.

C₁₄H₁₈BNO₄ (271.1) Ber. B 3.99 N 5.17 H[⊖] 0.37 Gef. B 3.90 N 4.95 H[⊖] 0.36

Tris-[p-hydroxy-phenyl]-borat, $B(OC_6H_4OH)_3$: In die Suspension von 14 g *Hydrochinon* in 150 ccm Chloroform werden 4.2 g *Borchlorid* eingeleitet. Dann wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis aus dem Gemisch kein HCl mehr entweicht. Vom in Chloroform Unlöslichen wird abfiltriert, aus dem Filtrat unterhalb von 100° das anhaftende Lösungsmittel entfernt und dann bei maximal 180° i. Ölpumpenvak. überschüss. Hydrochinon abdestilliert. Der Rückstand wird zweimal aus wenig Äther umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 142°.

$C_{18}H_{15}BO_6$ (338.0) Ber. B 3.19 Gef. B 3.27, 3.18

Die Verbindung löst sich in Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran und aromatischen Kohlenwasserstoffen, in letzteren allerdings nur schlecht.

Darstellung von Äthylamin-tris-[p-hydroxy-phenyl]-borat, $C_2H_5NH_2 \cdot B(OC_6H_4OH)_3$: In die Lösung von 3.4 g $B(OC_6H_4OH)_3$ in möglichst wenig Äther wird langsam *Äthylamin* eingeleitet, bis die Lösung nach Amin riecht. Dann verdünnt man mit Äther und filtriert nach längerer Zeit vom gebildeten Niederschlag ab. Nach Waschen mit Äther trocknet man i. Vak. Ausb. 3.7 g (96.5% d. Th.).

$C_{20}H_{22}BNO_6$ (383.2) Ber. B 2.86 N 3.71 Gef. B 2.84 N 3.70

Das IR-Spektrum ist mit demjenigen der durch Reduktion von *p*-Benzochinon dargestellten Verbindung identisch.

Reduktion von Benzoylchlorid zu Benzylalkohol mit tert.-Butylamin-boran: Der gerührten Lösung von 5.06 g Benzoylchlorid (36 mMol) in Äther läßt man 6.27 g tert.-Butylamin-boran in 100 ccm Äther zutropfen. Die Umsetzung verläuft exotherm unter Bildung eines farblosen Niederschlages, der sich im wesentlichen nach Zugabe der zweiten Hälfte des tert.-Butylaminborans bildet. Man rührt nach Zugabe des Reduktionsmittels noch 2 Stdn. weiter und filtriert am anderen Morgen in einer geschlossenen Fritte den Niederschlag ab. Das Filtrat riecht nicht mehr nach Benzoylchlorid.

Die Hydrolyse des Filtrates, bei 0° durchgeführt, verläuft unter heftiger Wasserstoffentwicklung. Nun gibt man noch 10 ccm 2 *n* H_2SO_4 zu und trennt die Ätherschicht ab. Die wäbr. Lösung wird noch zweimal mit 20 ccm Äther behandelt. Aus der Ätherlösung läßt sich der gebildete Benzylalkohol durch Destillation isolieren. Sdp. 202–204°, n_D^{20} 1.5398. Ausb. 3.4 g (92% d. Th., bez. auf Benzoylchlorid). Benzoylderivat: Schmp. 20°.

Reduktion von Benzoylchlorid mit tert.-Butylamin-boran bei 20° in Äther.

Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $BH_2Cl \cdot 2$ tert.- $C_4H_9NH_2$ (ber. 5.56% B, 14.40% N, 18.22% Cl, 1.04% H). Dieser ist in Äther etwas löslich, wodurch das theoretische Mol.-Verhältnis Aminboran : Niederschlag = 1 : 0.5 nicht erreicht wird

tert.-Butylamin-boran		Benzoylchlorid		Niederschlag		Mol.-Verhältnis		Analyse des Niederschlages				Ausbeute an Benzylalkohol in % d. Th. (bez. auf Benzoylchlorid)
g	mMol	g	mMol	g	mMol	Aminboran: Benzoylchlorid	Aminboran: Niederschlag	B	N	Cl	H [⊖]	
1.64	18.9	5.30	37.5	1.40	7.2	1 : 2	1 : 0.38	5.01	13.8	18.9	1.10	—
1.84	21.2	4.45	31.6	1.70	8.8	2 : 3	1 : 0.39	—	—	18.1	—	—
2.25	25.8	3.64	25.9	1.95	10.0	1 : 1	1 : 0.39	5.48	14.0	18.1	1.08	35
3.38	38.8	3.66	26.0	2.84	14.6	3 : 2	1 : 0.37	5.21	—	18.3	—	—
3.16	36.3	2.56	18.2	2.91	15.0	2 : 1	1 : 0.42	5.48	14.1	18.2	1.04	79*)
3.14	36.2	1.69	12.1	2.05	10.4	3 : 1	1 : 0.29	—	—	18.5	1.06	85

*) Die in einem analogen Ansatz bei 34° durchgeführte Reaktion ergab eine 95-proz. Ausbeute.

Der mit Äther gewaschene Niederschlag wog nach dem Trocknen i. Vak. 6.7 g. Schmp. 180 bis 181°. Seine analytische Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{ tert.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BClN}_2$ (194.5) Ber. B 5.56 Cl 18.22 N 14.40 H^\ominus 1.04
Gef. B 5.45 Cl 18.49 N 14.31 H^\ominus 1.04

Die Verbindung ist etwas hygroskopisch. Die durch Verbrennungsanalyse ermittelten C- und H-Werte liegen deshalb zu tief, was beim C-Wert eventuell auch durch Bildung von Borcarbid (grauer Rückstand) bedingt sein kann (ber. 49.38% C, 12.43% H; gef. 46.88% C, 11.90% H).

Die in der Tabelle (S. 1083) zusammengefaßten Versuche wurden in prinzipiell gleicher Weise, wie eben beschrieben, ausgeführt. Da die Lösungsmittelmenge nicht bei allen Versuchen dieselbe war, so ergeben sich etwas schwankende Ausbeuten an $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{ tert.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$. Diese Verbindung ist in Äther etwas löslich. Nicht reduziertes Benzoylchlorid wurde sofort am intensiven Geruch erkannt. Bei der Aufarbeitung (alkalische Hydrolyse unter Rückfluß) entsteht dann neben Benzylalkohol auch Benzoesäure.

*Darstellung von tert.-Butylamin-benzyloxyboran, tert.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5: 2.5 g (28.8 mMol) *tert.-Butylamin-boran* werden wie oben mit 2.02 g (14.4 mMol) *Benzoylchlorid* in Äther umgesetzt und nach Abfiltrieren des Niederschlages das Filtrat mit 1.1 g (15 mMol) *tert.-Butylamin* versetzt. Nach 1 Stde. wird alles Flüchtige i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Äther/Petroläther umgefällt. Schmp. 24–25°, Ausb. 2.43 g (87.4% d. Th.)*

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BNO}$ (193.1) Ber. B 5.61 N 7.26 H^\ominus 1.04 Gef. B 5.60 N 7.43 H^\ominus 1.03

Reduktion von Benzoylchlorid mit Monoalkylamin-boranen

Bei den folgenden Versuchen wurde im wesentlichen nur der sich bei der Reaktion bildende Niederschlag näher untersucht. Gebildeter Benzylalkohol wurde im Filtrat nach Hydrolyse qualitativ nachgewiesen.

a) *Reduktion mit Monomethylamin-boran*: 1.57 g *Benzoylchlorid* werden mit 1.0 g *Monomethylamin-boran* in Äther umgesetzt. Nach 4 Stdn. wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert. Ausb. 0.8 g $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{NH}_2$. Schmp. 76°.

$\text{C}_2\text{H}_{12}\text{BClN}_2$ (110.4) Ber. B 9.80 Cl 32.21 N 25.37 Gef. B 9.54 Cl 32.20 N 25.37

b) *Reduktion mit Mono-n-propylamin-boran*: 2.22 g *Benzoylchlorid* werden mit 2.32 g des *Amin-borans* in 50 ccm Äther umgesetzt. Nach 24 Stdn. wird vom Niederschlag abfiltriert. Ausb. 1.63 g $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{ C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, Schmp. 115°.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{BClN}_2$ (166.5) Ber. B 6.51 Cl 21.32 N 16.84 H^\ominus 1.21
Gef. B 6.61 Cl 21.13 N 17.02 H^\ominus 1.18

Reduktion von Benzoylchlorid mit Dimethylamin-boran: Die Umsetzung erfolgt, wie oben beschrieben, mit 2.7 g *Dimethylamin-boran* und 3.23 g *Benzoylchlorid*. Nach 48 Stdn. wird der Äther von der klaren Lösung abdestilliert, wobei eine farblose sich zersetzende Flüssigkeit zurückbleibt. Bei der Hydrolyse erfolgt eine heftige Wasserstoffentwicklung. Die wäßr. saure Lösung wird mit Äther extrahiert und aus der getrockneten Lösung *Benzylalkohol* (2.6 g) isoliert. Sdp.₁₁ 107–110°, n_D^{20} 1.5398.