

insbesondere gleicher SO_3 -Konzentration, werden hier schneller hochsulfonierte Derivate erreicht als beim herkömmlichen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ -System. Wahrscheinlich handelt es sich bei den zusätzlich zu SO_3 wirksamen elektrophilen Spezies im wesentlichen um $[\text{H}_3\text{SO}_4]^+$ ^[11], das wegen Gleichung (a) in höheren Konzentrationen vorliegen sollte.

Angesichts der rapiden Entwicklung der Zweiphasen-Katalyse speziell mit Wasser als Katalysatormedium dürfte das hier vorgestellte Verfahren der Direktsulfonierung aufgrund seiner Effizienz einen wichtigen Durchbruch in der Katalysatorenentwicklung bedeuten.

Experimentelles

Dinatrium-*P*-phenyl-3,3'-phosphandiylbis(benzolsulfonat) **1**: In 20 mL konz. Schwefelsäure (96%) werden 4.80 g (77.8 mmol) Orthoborsäure gelöst. Es werden 20 mL Oleum (65 Gew.-% SO_3) zugetropft, so daß eine SO_3 -Konzentration von ungefähr 0.9 Gew.-% im Sulfonierungsgemisch resultiert. Dieses überschüssige SO_3 wird bei 60 °C im Hochvakuum binnen 45 min entfernt. Anschließend werden 3.00 g (11.4 mmol) Triphenylphosphan zugegeben (Borsäure/Phosphan = 6.8/1). Es wird gerührt, bis sich alles gelöst hat. Der Ansatz wird 4 d auf 58 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit 50 mL entgastem H_2O hydrolysiert. Die Extraktion erfolgt mit 16 mL Trisooctylamin in 49 mL Toluol. Die organische Phase wird mit 3 x 20 mL H_2O gewaschen, um die Borsäure vollständig abzutrennen. Nach der Reextraktion mit 7.5 M NaOH bis pH = 11.8 wird die wäßrige Phase mit 3 M H_2SO_4 neutralisiert, im Vakuum zur Trockne eingedampft und der zurückbleibende Feststoff mit 40 mL CH_3OH extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man durch Entfernen des Lösungsmittels **1** als weißen, glasigen Feststoff. Ausbeute 4.69 g (94%), korrekte Analysen (C, H, Na, P, S, O).

Trinatrium-3,3',3'-phosphantrylitrisk(4-methylbenzolsulfonat) **3**: In 3.75 mL konz. Schwefelsäure (96%) werden 0.40 g (6.6 mmol) Orthoborsäure und anschließend 0.50 g (1.4 mmol) Tris(2-methylphenyl)phosphan gelöst. Zu der auf 0 °C gekühlten, N_2 -gesättigten Lösung werden 6.75 mL Oleum (65 Gew.-% SO_3) getropft. Es wird 3 d bei 25 °C gerührt. Der Ansatz wird anschließend auf Eis hydrolysiert und mit 2 mL Trisooctylamin in 20 mL Toluol extrahiert. Die weitere Aufarbeitung des Produkts erfolgt wie bei **1** [12]. Ausbeute 95%, korrekte Analysen (C, H, Na, O, P, S).

Trinatrium-3,3',3'-phosphantrylitrisk(4-methoxybenzolsulfonat) **4** wird analog **3** hergestellt [12]. Ausbeute 92%.

Dinatrium-5-(3-sulfonatophenyl)-5-*H*-dibenzophosphol-3-sulfonat **6**: In 8 mL konz. Schwefelsäure (96%) werden 2.40 g (38.4 mmol) Orthoborsäure gelöst. Es werden 10 mL Oleum (65 Gew.-% SO_3) zugetropft, so daß eine SO_3 -Konzentration von ungefähr 5.6 Gew.-% im Sulfonierungsgemisch resultiert. Dieses überschüssige SO_3 wird bei 60 °C im Hochvakuum binnen 45 min entfernt. Anschließend werden 500 mg (1.9 mmol) 5-Phenyl-5-*H*-dibenzophosphol zugegeben (Borsäure/Phosphan = 20/1) und bis zur Auflösung gerührt. Der Ansatz wird 15 h auf 145 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit 20 mL entgastem H_2O hydrolysiert. Die Extraktion erfolgt mit 4 mL Trisooctylamin in 30 mL Toluol. Zur weiteren Aufarbeitung des Produkts wird wie bei **1** verfahren [12]. Ausbeute 852 mg (89%).

Eingegangen am 9. August 1994 [Z 7220]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Stichworte: Katalyse · Phosphanliganden · Sulfonierung

- [1] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544; b) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 219–284; c) E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, *17*, 570–575.
- [2] a) B. Cornils, E. Wiebus, *Chem. Ing. Techn.* **1994**, *66*, 916–923; b) B. Cornils, J. Hibbel, W. Konkol, B. Lieder, J. Much, V. Schmid, E. Wiebus (Ruhrcchemie AG), DE-B 3234701, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 194022k].
- [3] a) Y. Tokitoh, N. Yoshimura (Kuraray Co.) EP-A 287066, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 78707g]; b) N. Yoshimura, M. Tamura, T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa (Kuraray Co.), EP-B 04362226, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 158508z]; c) C. Mercier, P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1509–1515; d) Alternativmethoden (indirekte Sulfonierung): O. Herd, K. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1097–1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1058–1059; H. Herd, A. Käßler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. Sheldrick, N. Weferling, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 99–111.
- [4] B. Cornils, P. Lappe, R. Gärtner, H. Springer (Ruhrcchemie AG), EP-A 0107006, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 55331t].
- [5] a) R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087; b) S. J. Bass, R. H. Flowers, R. J. Gillespie, E. A. Robinson, C. Solomons, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4315–4339.

- [6] G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4591–4494.
- [7] a) E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc S. A.), FR-B 2366237, **1976** [*Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 101944n]; b) E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc S. A.), FR-B 2733516, **1978** [*Chem. Abstr.* **1978**, *88*, 152026l].
- [8] Konstitutionszuordnung durch 2D-NMR-Spektroskopie; W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, R. Schmid, W. R. Thiel, unveröffentlichte Ergebnisse. Charakterisierung von **5**: ^1H - ^1H -COSY-NMR (D_2O): δ = 3.62 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 2H, HH'), 3.66 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 2H, HH'), 7.20 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, 1H, H16'), 7.21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, 1H, H16'), 7.52 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H15'), 7.66 (tr, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H15), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 1H, H16), 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 1H, H16), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, H5), 7.90 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.4$ Hz, 2H, H12'), 7.97 (s, 2H, H3), 7.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.53$ Hz, 2H, H14'), 8.05 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, 2H, H12), 8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.71$ Hz, 2H, H14), 8.70 (s, 2H, H8), 8.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, H6).
- [9] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [10] D. Neibecker, R. Reau, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 153–163.
- [11] a) H. Cerfontain, *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation*, Interscience, New York, **1968**; b) H. Cerfontain, C. W. F. Kort, *Int. J. Sulfur Chem. Part C* **1971**, *6*, 123–136.
- [12] Charakterisierung von **3**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): δ = -22.8; ^1H -NMR (D_2O): δ = 2.27 (s, 9H; CH_3), 7.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 3H; H6), 7.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.7$ Hz, 3H; H3), 7.79 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, 3H, H4); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): δ = 146.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 25.8$ Hz, C5), 141.41 (s, C1), 133.57 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C2), 131.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, C3), 129.78 (s, C6), 126.88 (s, C4), 20.65 (d, $^3J_{\text{CP}} = 20.5$ Hz, CH_3). – Charakterisierung von **4**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): δ = -31.99 (s); ^1H -NMR (D_2O): δ = 3.78 (s, 9H; OCH_3), 7.20 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 3H; H3), 7.24 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 3H; H4), 7.93 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 9.6$ Hz, 3H; H6); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): δ = 56.24 (s, OCH_3), 111.41 (s, C4), 122.17 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C5), 129.31 (s, C6), 131.05 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C3), 136.78 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, C1), 163.12 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, C2). – Charakterisierung von **6**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): δ = 17.42; ^1H - ^1H -COSY-NMR (D_2O): δ = 6.90 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H; H8, H9), 7.01 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H; H16), 7.06 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 3.2$ Hz, 1H; H15), 7.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 4.4$ Hz, 1H; H1), 7.32 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H; H6, H7), 7.43 (dt, $^3J_{\text{HP}} = 14.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H; H12), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H2), 8.41 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 14.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H; H4), 7.55 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH16}} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{HH15}} = 1.3$ Hz, 1H; H14). Numerierung der Atome in **3** und **6** willkürlich).

Bis(pentafluorphenyl)boran: Synthese, Eigenschaften und Hydroborierungschemie eines sehr elektrophilen Borans**

Daniel J. Parks, Rupert E. von H. Spence und Warren E. Piers*

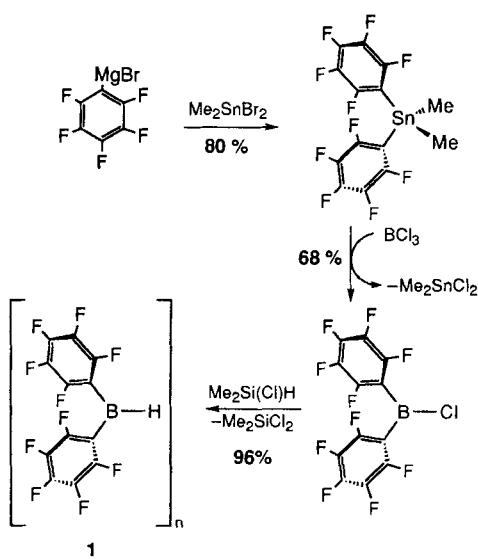
Die Hydroborierung ist eine der nützlichsten Reaktionen in der organischen Synthese^[1]. Dank der breiten Palette bekannter Borane gibt es für die verschiedensten chemischen Probleme passende Reagentien. Wir beschreiben hier Synthese, Charakterisierung und erste Umsetzungen des elektrophilen Bis(pentafluorphenyl)borans (C_6F_5)₂ BH **1** mit Alkenen und Alkinen. **1** ist ein sehr reaktives Hydroborierungsreagens, das auch für die Herstellung löslicher Olefinpolymerisationskatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ interessant sein könnte.

1 lässt sich durch Umsetzung des bekannten Chlorborans (C_6F_5)₂ BCl ^[2] mit Hydridquellen wie $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{H}]$, Bu_3SnH

[*] Prof. W. E. Piers, D. J. Parks, Dr. R. E. von H. Spence
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
Guelph Campus, Department of Chemistry and Biochemistry
University of Guelph
Guelph, Ontario, N1G 2W1 (Kanada)
Telefax: Int. + 519/766-1499

[**] Diese Arbeit wurde von der Novacor Research and Technology Corporation of Calgary, Alberta, gefördert. D. J. P. dankt dem Natural Sciences and Engineering Council of Canada für ein Postgraduate Scholarship.

oder $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{H}$ (Schema 1) in Abwesenheit von Lewis-Basen herstellen. Die für derartige Umwandlungen gebräuchlichen Metathesereaktionen^[3] können nicht durchgeführt werden, da sie Donor-Lösungsmittel erfordern, die aufgrund der hohen Lewis-Acidität^[4] von **1**^[5] – wenn überhaupt – nur schwierig vollständig entfernt werden können. Als Hydridquelle eignet sich $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{H}$ am besten, da es gleichzeitig als Lösungsmittel dient und das Nebenprodukt Me_2SiCl_2 leicht entfernt werden kann. **1** scheidet sich innerhalb einer Stunde ab und kann durch Filtrieren in hoher Ausbeute isoliert werden. Ausgehend von Brompentafluorbenzol verläuft die Darstellung von **1** in 52 % Gesamtausbeute.



Schema 1. Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$ **1**. Für den letzten Schritt ist das Reagens $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{H}$ auch das Lösungsmittel.

Das Boran **1** ist ein weißer, mikrokristalliner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der unter Inertgas bei Raumtemperatur mindestens drei Monate stabil ist, d.h. seine Aktivität vollständig bewahrt. Im festen Zustand ist **1** dimer: Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande^[6] bei 1550 cm^{-1} (ν_{asym} für eine $\text{B}-(\mu\text{-H})_2\text{-B}$ -Einheit) und keine Banden im für terminale B-H-Streckschwingungen typischen Bereich^[7]. In aromatischen Lösungsmitteln liegt ein Gemisch aus Dimer (Hauptkomponente) und Monomer (ca. 10%) vor: Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für $\delta = 60.1$ im für monomere Dialkylborane typischen Bereich^[8] und eines bei $\delta = 18.0$ im für dimere Borane typischen Bereich^[9]. $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$ **1** erwies sich in Hydroborierungen von Alkenen und Alkinen in der Tat als sehr aktiv (Tabelle 1). Die Reaktion setzt bei Zugabe des Alkens oder Alkins zu einer Benzolsuspension des Borans sofort ein und ist *innerhalb von zwei Minuten abgeschlossen*^[10]. Sogar sterisch anspruchsvolle Olefine (Tabelle 1, Nr. 1) reagieren sehr schnell. Die Hydroborierungen von Methylcyclopenten und Methylcyclohexen verlaufen mit praktisch gleicher Geschwindigkeit^[11, 12]. Die Umsetzungen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) benötigen unter den gleichen Bedingungen mehrere Stunden. Nur die durch Umsetzung von Alkinen mit **1** gewonnenen monohydroborierten Substrate (Nr. 6–8) reagieren langsam mit **1**. Dies liegt – abgesehen vom größeren sterischen Anspruch – wahrscheinlich auch am elektronenziehenden Effekt des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Substituenten, der das Olefin für eine weitere Hydroborierung deaktiviert. Bei Hydroborierungen von Alkinen mit 9-BBN verläuft hingegen der zweite Schritt im all-

Tabelle 1. Hydroborierung einfacher Alkene und Alkine mit Bis(pentafluorophenyl)boran **1** [a].

Nr.	Substrat	Produkt (1 Äquiv. 1)	Produkt (2 Äquiv. 1)
1			
2 ^[b]			
3 ^[b]			
4 ^[c]			
5 ^[d]			
6			keine Reaktion
7 ^[b]			
8 ^{[b], [e]}			
9 ^[f]			

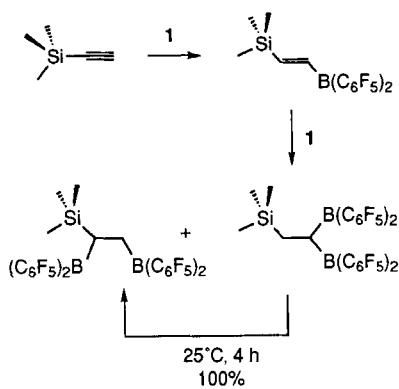
[a] 100 % Ausbeute (^1H -NMR, siehe Lit. [10]). [b] Regioselektivität >98 %. [c] $\text{D}_1\text{-1}$ wurde als Hydroborierungsreagens eingesetzt. [d] Geringe Anteile ($\approx 4\%$) des zweiten Regioisomers wurden auch gefunden. [e] Die zweite Hydroborierung lieferte zuerst eine Mischung der Regioisomere, die sich quantitativ in das gezeigte, thermodynamisch kontrollierte Produkt umwandelt (vgl. Text). [f] Man beobachtet eine thermodynamisch kontrollierte Isomerenmischung (85:15), gezeigt ist das Hauptisomer (vgl. Text).

gemeinen schneller, und die Isolierung des monohydroborierten Produktes ist oft nicht möglich, sofern das Substrat nicht im Überschluß eingesetzt wird^[13].

Die Hydroborierungen mit **1** sind *cis*-Additionen^[14] (Tabelle 1, Nr. 2–4); sie sind ausgesprochen regioselektiv, auch bei Substraten, in denen mehrere Produkte möglich sind. So liegt die Selektivität der Umsetzung von Styrol (Nr. 5) bei über 98 %, wie das ^1H -NMR-Spektrum und das Oxidationsprodukt 2-Phenylethanol bestätigen. Die Produkte der Substrate bei Nr. 1–3 isomerisieren bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden über eine Retrohydroborierungs-Rehydroborierungs-Sequenz. Dieses für den Thexyl-Substituenten^[15] typische Verhalten beobachtet man bei anderen Substraten gewöhnlich erst bei erhöhten Temperaturen^[16], so daß sowohl das kinetisch als auch das thermodynamisch kontrollierte Produkt isoliert werden kann.

Die Umsetzungen der terminalen Alkine (Nr. 7 und 8) mit **1** im Molverhältnis 1:1 liefern selektiv monohydroborierte Produkte, die bei weiterer Boranzugabe langsam dihydroboriert

werden. Die Umsetzung von **1** mit Phenylacetylen führt zum 1,1-Isomer (normale Selektivität für Boranreagentien^[10]). Mit Trimethylsilylacetylen erhält man zuerst ein Gemisch beider dihydroborierter Produkte im Verhältnis von 1,1:1,2 = 2,5:1 (Schema 2), aus dem quantitativ das thermodynamisch kontrollierte 1,2-Regioisomer entsteht. Trimethyl(vinyl)silan (Nr. 9)



Schema 2. Hydroborierung von Trimethylsilylacetylen mit **1**.

reagiert wie erwartet primär zum kinetisch kontrollierten Produkt 1-Trimethylsilyl-2-bis(pentafluorphenyl)borylethan, das sich bei 100 °C zu 85 % in die Verbindung, in der das α -Kohlenstoffatom einen Borylrest trägt (Formel in Tabelle 1), umlagert. Bor besetzt in silylierten Substraten bei minimaler sterischer Abstoßung zwischen der Me_3Si -Gruppe und den Borsubstituenten aus elektronischen Gründen bevorzugt die α -Position (vgl. Reaktionen mit BH_3). Auch in den monohydroborierten Produkten der Umsetzungen der Substrate der allgemeinen Formel $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ist Bor an das zu Silicium α -ständige Kohlenstoffatom gebunden^[17]. Silicium scheint also – in Analogie zu dem bekannten „ β -Siliciumeffekt“^[18] bei der Carbokationenstabilisierung – thermodynamisch bevorzugt eine β -Position zu einem Borzentrum zu besetzen. Bor wandert unter Ausbildung eines stabileren Grundzustands **A**, statt einen carbokationenähnlichen Übergangszustand zu stabilisieren. Wir erforschen derzeit die Allgemeingültigkeit dieser Beobachtung und mögliche Anwendungen.

Aufgrund der proteolytischen Instabilität der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppe (Abspaltung von HC_6F_5) können die Oxidationen der Alkyborane $\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ nicht mit wäßrigen Methoden oder mit *meta*-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) durchgeführt werden; sie gelingen jedoch in guten Ausbeuten mit wasserfreiem Me_3NO ^[19]. So erhält man ausgehend von *tert*-Butylethen in 58 % Ausbeute (nicht optimiert) 3,3-Dimethyl-1-butanol. Die Eigenschaften der Borane sowie weitere Funktionalisierungen werden derzeit untersucht. Insbesondere die dihydroborierten Produkte (Nr. 7 und 8) sollten für eine Vielzahl organischer Reaktionen und Ziegler-Natta-Olefinpolymerisierungssysteme^[20] ausgezeichnete Lewis-Säure-Aktivatoren sein.

Experimentelles

1: In einen evakuierten Kolben mit 7.00 g (18.4 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ werden bei -78°C 10.2 g (108 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{H}$ kondensiert. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur löst sich das Chlorboran auf, und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Man röhrt eine Stunde, filtriert ab und erhält 6.14 g (17.7 mmol, 96 %) Boran

(weißes, kristallines Pulver). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.2$ (br, Halbwertsbreite ≈ 25 Hz); $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 25 °C): Hauptkomponente $\delta = 18.0$, Nebenkomponente $\delta = 60.1$; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 10 mM, 25 °C): Hauptkomponente (90 %) $\delta = -134.8$ (2F), -148.0 (1F), -160.7 (2F), Nebenkomponente (10 %) $\delta = -130.5$ (2F), -143.4 (1F), -161.7 (2F; IR (Nujol, NaCl): $\nu = 1652$ (s), 1550 (m, B-H), 1521 (m), 1406 (w), 1395 (w), 1315 (s), 1307 (w), 1149 (s), 1111 (s), 1050 (w), 1018 (m), 975 (s), 949 (m), 937 (w), 767 (m), 661 (m), 634 (w), 624 (w); MS (Cl^- , 70 eV): $m/z = 346$ (M^+); Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{BH}$) ber.: C 41.67, H 0.29; gef. C 41.87, H 0.33.

Deuterio-bis(pentafluorphenyl)boran **D₁:** Zu einer Hexanlösung (6 mL) von 1.45 g (3.8 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ wird innerhalb von 5 min eine Hexanlösung (2 mL) von 1.11 g (3.8 mmol) Tributylzinndeuterid gegeben. Nachdem sofort ein Niederschlag ausgefallen ist, röhrt man noch eine Stunde, filtriert ab, wascht mit etwas kaltem Hexan und erhält 1.07 g (3.1 mmol, 81 %) **D₁** (weißer Feststoff). $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6H_6): $\delta = 4.2$ (br, Halbwertsbreite = 6 Hz).

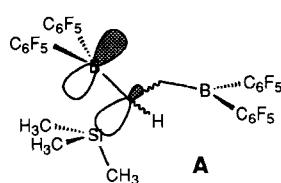
Allgemeine Durchführung der Hydroborierungen: Unter Argon wird über eine Spritze zu einer Suspension von 0.1 mmol $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$ **1** in 0.6 mL wasserfreiem Benzol 1 Äquivalent des wasserfreien Alkens oder Alkins gegeben; dann wird 30–60 s mit Ultraschall behandelt, anschließend geschüttelt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch der Fortgang der Reaktion überwacht.

Eingegangen am 11. Oktober 1994 [Z 7393]

Stichworte:

Borane · Hydroborierungen

- [1] a) H. C. Brown, *Hydroboration*, Benjamin, New York, 1962; b) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, 1988; c) K. Smith, A. Pelter in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991, S. 703.
- [2] R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.* 1965, 3933.
- [3] K. Smith, A. Pelter, Z. Jin, *Angew. Chem.* 1994, 106, 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 851.
- [4] K. Ishihara, N. Hananuki, H. Yamamoto, *Synlett* 1993, 577.
- [5] THF konnte nicht entfernt werden. Bei Temperaturerhöhung (80 °C) reagiert **1** mit THF unter Ringöffnung zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$.
- [6] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, 1980, S. 130.
- [7] A. Pelter, K. Smith, D. Buss, A. Norbury, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 6239.
- [8] E. Negishi, J.-I. Katz, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 4025.
- [9] J. A. Soderquist, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* 1980, 45, 3571.
- [10] Die Reaktionen verließen quantitativ (NMR). Die Produkte wurden entweder $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch oder durch weitere Derivatisierung der Alkyborane charakterisiert.
- [11] H. C. Brown, R. Liotta, C. G. Scouting, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 5297.
- [12] Der Unterschied der relativen Hydroborierungsgeschwindigkeiten der beiden Substrate ist wegen der hohen Aktivität von **1** zu vernachlässigen.
- [13] H. C. Brown, C. G. Scouting, R. Liotta, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 96.
- [14] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 6428.
- [15] E. Negishi, H. C. Brown, *Synthesis* 1980, 153.
- [16] L. D. Field, S. P. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 6125.
- [17] a) J. A. Soderquist, J. C. Colberg, L. Del Valle, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4873; b) M. Hoshi, Y. Masuda, A. Arase, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1990, 3237.
- [18] J. B. Lambert, *Tetrahedron* 1990, 46, 2677.
- [19] J. A. Soderquist, M. R. Najafi, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 1330.
- [20] L. Jia, X. Yang, C. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* 1994, 13, 3755.



Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Die Autoren danken auch den Herausgebern und den Reviewern für die sehr hilfreiche Kritik und die Anregungen, die die Arbeit erheblich verbessert haben. Die Autoren danken auch den Herausgebern und den Reviewern für die sehr hilfreiche Kritik und die Anregungen, die die Arbeit erheblich verbessert haben.