

HORST JÄGER und GERHARD HESSE

Über die Existenz der „Bor-Ylide“

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

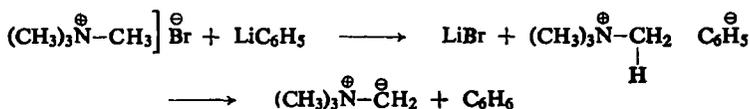
(Eingegangen am 17. Juli 1961)

Lithiumtetrabutylborat gibt bei der Behandlung mit Alkylierungsmitteln ein „Bor-Ylid“, das am Bor die negative und am Kohlenstoff die positive Ladung trägt. Es ist unbeständig und stabilisiert sich überwiegend in einer anionotropen Umlagerung zu Dibutyl-octyl-bor. Sie ist ein Gegenstück zur Stevens-Umlagerung der Stickstoff-Ylide.

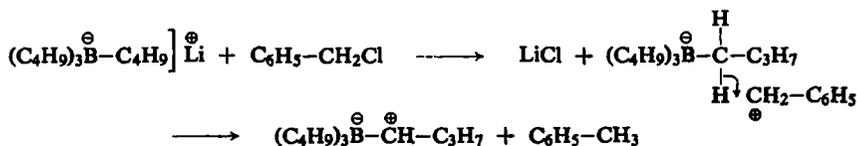
Uns interessierte die Frage, ob Kohlenstoff auch mit seinem Vorgänger im Periodensystem, dem Bor, eine den Stickstoff- und Phosphor-Yliden entsprechende Verbindung eingehen kann. Bei dieser Verbindungsklasse trägt der Kohlenstoff die negative und der Stickstoff die positive Ladung. Bei den Bor-Yliden müßte das vierbindige Bor die negative und der dreibindige Kohlenstoff die positive Ladung übernehmen.



Trimethylammonium-methylid, die Muttersubstanz der Ylide, erhält man aus Tetramethylammoniumbromid durch Umsetzung mit Phenyllithium¹⁾. Es entsteht Lithiumbromid; die erwartete Stickstoffverbindung aber zerfällt, indem das Phenylanion einer Methylgruppe ein Proton entzieht und sich zu Benzol stabilisiert:



Dem Ammoniumsalz entspricht ein Lithiumtetraalkylborat. Anstelle eines Protonenacceptors, wie Phenyllithium, muß der Borkomplex aber mit einem Hydridacceptor, also mit einem Alkylierungsmittel umgesetzt werden. Zur Verwirklichung dieses Gedankengangs wurde eine ätherische Lösung von Lithiumtetrabutylborat mit Benzylchlorid in einem Autoklaven bei 110–120° einige Stunden geschüttelt. Nach Art einer doppelten Umsetzung bildet sich quantitativ Lithiumchlorid, während gleichzeitig ein intermediärer Komplex aus dem Benzylkation und dem Tetrabutylborat-Anion entsteht:

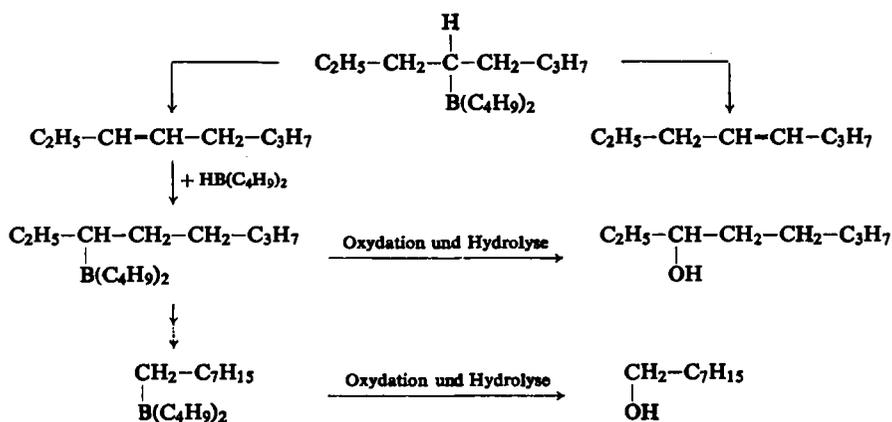


¹⁾ G. WITTIG, *Angew. Chem.* **68**, 505 [1956].

nachbarte positive Kohlenstoffatom. Dadurch entsteht aus dem Ylid mit seiner anomalen Ladungsverteilung ein Di-[n-butyl]-[octyl-(4)]-bor mit normalen homöopolaren Bindungen. Diese Umlagerung ist das Gegenstück zur Stevens-Umlagerung in der Chemie der Stickstoff-Ylide:



Es ist bekannt, daß sich sekundäre Boralkyle beim Erhitzen in primäre umlagern; diese Isomerisierung kommt durch eine Folge von Eliminations- und Additionsreaktionen zustande⁷⁾. Bei anschließender Oxydation und Verseifung des entstandenen Borsäureesters erhält man dann den primären Alkohol:



Bei dem Reaktionsschritt der Eliminierung entstehen Octen-(4) und Octen-(3) neben Dibutylborhydrid. Mit der Wiederanlagerung des letzteren konkurriert seine Dimerisierung und Disproportionierung, wie von L. ROSENBLUM³⁾ beschrieben wurde. Daher wird bei der Aufarbeitung nur ein kleiner Teil des Octylrests als Octanolgemisch erhalten, in dem Octanol-(1) stark überwiegt.

Bei unseren ersten Versuchen zur Herstellung eines Bor-Ylids wurde Benzylchlorid hauptsächlich aus praktischen Erwägungen verwendet. Das erwartete Toluol läßt sich auf Grund seines Siedepunktes leicht abtrennen und gaschromatographisch identifizieren. Doch sprechen auch theoretische Überlegungen für seine Verwendung. Einerseits muß die Kohlenstoff-Halogen-Bindung leicht heterolytisch spaltbar sein, das entstehende Carbeniumion aber andererseits noch so reaktionsfähig, daß es sich begierig mit einem Hydrid-Ion vereinigt. Benzylchlorid kommt diesen Forderungen von beiden Seiten entgegen. Versuche mit anderen Alkylierungsmitteln, wie Benzhydrylchlorid und Triäthyl-oxonium-fluoroborat, sichern den Ablauf der beschriebenen Reaktion.

Herrn Prof. Dr. O. BAYER danken wir herzlich dafür, daß er durch Beurlaubung von Herrn Dr. H. JÄGER diese Arbeit ermöglicht hat.

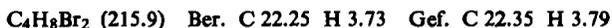
⁷⁾ H. C. BROWN und SUBBA RAO, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6434 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

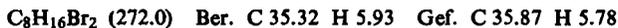
Lithiumtetrabutylborat und seine Umsetzung mit Benzylchlorid: In einen Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffeinlaß versehen ist, bringt man die äther. *Butyllithium*-Lösung aus 8 g Lithium⁸⁾, die nach der Gehaltsbestimmung⁹⁾ 0.34 Mol der metallorganischen Verbindung enthält. Unter reinem Stickstoff läßt man dazu im Laufe einer halben Stunde 60 g (0.33 Mol) *Tri-n-butylbor*¹⁰⁾ tropfen, wobei der Äther gelinde siedet. Anschließend wird eine Stde. gerührt und zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht unter Stickstoff stehengelassen. Der Gilman-Test ist dann negativ. Der Äther wird im Stickstoffstrom abdestilliert und der Rückstand 4 Stdn. bei 100°/0.2 Torr getrocknet. Lithiumtetrabutylborat (86.0 g) hinterbleibt als eine farblose, kristalline Verbindung.

Ohne weitere Reinigung wird sie in 230 ccm trockenem Äther aufgenommen, der 44 g (0.35 Mol) Benzylchlorid enthält. Die klare Lösung wird unter Stickstoff in einen Schüttelautoklaven (0.5 l) gebracht und 7 Stdn. bei 115–120° geschüttelt. Nach dem Erkalten preßt man den Inhalt mit Stickstoff in einen Destillierkolben (500 ccm) und entfernt den Äther durch eine gute Fraktionierkolonne; der dabei durch die Apparatur strömende nachgereinigte Stickstoff passiert eine mit Brom/Chloroform gefüllte Waschflasche zur Absorption von Buten. Nach dem Äther geht zwischen 110 und 120° als *Frakt. 1* ein Gemisch aus Toluol und Octenen über (35.0 g), das gaschromatographisch analysiert wird (Perkin-Elmer-Fraktometer 116, 2-m-Säule Siliconöl auf Kieselgur, 108°, H₂ als Trägergas). Die Destillation wird dann i. Vak. fortgesetzt und bei 80–95°/10 Torr *Frakt. 2* erhalten, 41.5 g, die hauptsächlich aus Tributylbor besteht. Die Abtrennung der höher siedenden Boralkyle vom Lithiumchlorid wurde durch mehrfaches Auswaschen mit absol. Äther erreicht. Nach Abziehen des Äthers bleiben 18.5 g *Frakt. 3*. Das zurückbleibende *Lithiumchlorid* wiegt 16.0 g (100% d. Th.).

Isolierung von Dibrombutan: Der Inhalt der Waschflasche wird mit Sulfit- und Natriumcarbonatlösung sowie Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Zwischen 50.0 und 50.5°/14 Torr gehen 5.3 g (24.1 mMol) Dibrombutan über.



Bromierung der Toluol/Octen-Fraktion: *Frakt. 1* wird in Chloroform gelöst und unter Rühren und Eiskühlung bis zur bleibenden Rotfärbung mit *Brom* versetzt. Die Lösung wird dann mit Sulfit- und Natriumcarbonatlösung sowie Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Chloroform und Toluol werden abdestilliert und dann i. Vak. 23.0 g (84.5 mMol) *Dibromaciane* erhalten, Sdp.₁₀ 105–107°.



Da in der Gesamtfraktion außer Toluol und den Octenen keine wesentliche Menge anderer Stoffe gaschromatographisch festgestellt werden konnte, läßt sich die Menge des Toluols aus der Differenz errechnen. Es sind 35.0–9.5 = 25.5 g (277 mMol) *Toluol* entstanden, entsprechend einem Umsatz von 84% in der Hauptrichtung.

*Oxydation*¹¹⁾ *von Frakt. 2; n-Pentyl-benzol:* In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird *Frakt. 2* mit 200 ccm Tetrahydrofuran und 100 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Man läßt 110 ccm Perhydrol in dem Maße eintropfen, daß die Lösung zum schwachen Sieden kommt, und kocht anschließend noch eine Stde. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die wäßr. Phase abgetrennt, die organische mit gesätt. Am-

8) K. ZIEGLER und H. COLONIUS, Liebigs Ann. Chem. 479, 144 [1930].

9) H. GILMAN und A. H. HAUBEIN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1515 [1944].

10) J. R. JOHNSON, H. R. SNYDER und M. G. VAN CAMPEN, J. Amer. chem. Soc. 60, 115 [1938].

11) J. R. JOHNSON und M. G. VAN CAMPEN, J. Amer. chem. Soc. 60, 121 [1938].

moniumsulfatlösung ausgeschüttelt. Die ursprüngliche wäbr. Lösung und die Ammoniumsulfatlösung werden vereinigt über Nacht in einem Flüssigkeitsextraktor mit Äther ausgezogen. Die Tetrahydrofuran- und Ätherlösungen werden gemeinsam mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. *n*-Butanol geht zwischen 30 und 32°/10 Torr über. Als Nachlauf erhält man 4,0 g *n*-Pentyl-benzol, Sdp.₁₀ 78–84°. Es wurde gaschromatographisch mit einer authent. Probe verglichen und dadurch identifiziert.

*Oxydation*¹¹⁾ von *Frakt. 3*: Sie wird in der gleichen Weise vorgenommen wie bei der vorigen Fraktion. Nach zweimaligem Destillieren erhält man 4,0 g *n*-Octanol, Sdp.₁₀ 85–92°, mit einem Gehalt von ca. 15% sek. Octanolen, wie sich aus dem Gaschromatogramm abschätzen läßt. So erfolgt auch die Identifizierung der Hauptmenge mit authent. Octanol-(1). Das auf übliche Weise erhaltene 3,5-Dinitro-benzoat schmilzt bei 56°, während das Derivat des reinen primären *n*-Octanols bei 61° schmilzt.

C₁₅H₂₀N₂O₆ (324.3) Ber. C 55.55 H 6.22 Gef. C 55.91 H 6.35

Ozonspaltung der Octene: Um die Octene frei von Toluol zu erhalten, wird in einem neuen Ansatz statt Benzylchlorid Diphenylchlormethan verwendet. Anstelle von Toluol findet man dann Diphenylmethan (Sdp.₇₆₀ 262°), von dem die Octene leicht abdestilliert werden können. 0,76 g der Octenfraktion werden in 30 ccm trockenem Methanol ozonisiert und die Ozonide hydrogenolytisch mit Palladium/Kohle-Katalysator gespalten. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird mit Methanol auf 100 ccm aufgefüllt; daraus werden zweimal je 10 ccm entnommen und mit Dinitrophenylhydrazin-Reagenz¹²⁾ gefällt: 0,1857 (0,1851) g Gemisch der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (54% d. Th.). Zur Identifizierung wird das Gemisch zusammen mit authent. Proben papierchromatographisch aufgetrennt¹³⁾. Das Papier (Schleicher & Schüll 2043 b) wird mit Dimethylformamid imprägniert und aufsteigend mit Dekalin entwickelt; die Laufzeit war 4 Stdn. Es werden *Propionaldehyd* (R_F 0,56), *Butyraldehyd* (R_F = 0,70) und *Valeraldehyd* (R_F = 0,81) festgestellt; der gelbe Fleck des Butyraldehyds war etwa doppelt so stark wie die beiden anderen.

¹²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. II, Analytische Methoden, S. 457, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

¹³⁾ L. HORNER und W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. 597, 48 [1955].