

Autoxidation von Trialkylboranen. ¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen zum Mechanismus der Oxidation von Trimethylboran

Rainer Rensch und Horst Friebolin*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 9. September 1976

Die Oxidation von Trimethylboran mit Luft in Lösung führt zu den Hauptprodukten Methoxydimethylboran und Hydroxydimethylboran, sowie zu Methan, Ethan und 1,1,1-Trichlorethan als Nebenprodukten. Als Zwischenprodukt tritt das Peroxid $\text{CH}_3\text{OOB}(\text{CH}_3)_2$ auf. Alle ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Endprodukte entstehen durch Umsetzung dieses Peroxids mit Trimethylboran. Diese Redoxreaktion verläuft radikalisch, was durch CIDNP-Effekte in den während des Reaktionsverlaufs aufgenommenen NMR-Spektren bewiesen werden konnte. Die Interpretation der CIDNP-Spektren und die quantitative Produktanalyse führen zu einem Vorschlag für den Mechanismus der Redoxreaktion sowie zu einer Erklärung für den so heftigen, bis zur Explosion führenden Reaktionsverlauf der Autoxidation.

Autoxidation of Trialkylboranes. ¹H NMR Spectroscopic Investigations on the Mechanism of the Oxidation of Trimethylborane

The oxidation by air of a solution of trimethylborane leads to methoxydimethylborane and hydroxydimethylborane as main products, as well as methane, ethane, and 1,1,1-trichloroethane as by-products. The peroxide $\text{CH}_3\text{OOB}(\text{CH}_3)_2$ appears as an intermediate. All final products have been confirmed by ¹H NMR spectra; they result from the reaction of the peroxide with trimethylborane. The presence of CIDNP signals in the NMR spectra taken during the reaction shows clearly that this redox reaction involves radicals. The interpretation of the CIDNP spectra and the quantitative product analysis lead to a suggestion for the reaction mechanism, as well as an explanation for the violent, often explosive, course of reaction of the autoxidation.

Trimethylboran (1, Sdp. – 21.8°C) entzündet sich spontan an der Luft und verbrennt mit grüner, stark rußender Flamme. Beim raschen Vermischen mit Sauerstoff oder Luft erfolgt die Oxidation explosionsartig¹⁾. In Lösung kann die Reaktion durch Dosieren des Sauerstoffstromes gesteuert werden; Senken der Reaktionstemperatur führt zu einer Verlangsamung der Sauerstoffaufnahme^{2a, b)}.

Um diesen, bei Raumtemperatur schnell ablaufenden Autoxidationsprozeß zu studieren, haben wir ein Verfahren entwickelt³⁾, mit dem wir die Reaktion zwischen gelösten

¹⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 13, Bor, S. 215f., Verlag Chemie, Berlin 1926.

^{2a)} L. P. Parts und J. T. Miller, Inorg. Chem. 3, 1483 (1964). – ^{2b)} Monsanto Research Corp. (Leo P. Parts) US-Pat. 3387018 (27. Nov. 1964) [C. A. 69, 27516j (1968)].

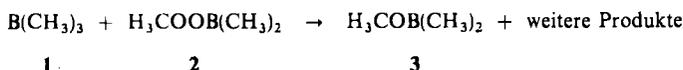
³⁾ H. Friebolin und R. Rensch, Org. Magn. Reson. 8, 576 (1976).

Trialkylboranen und Luftsauerstoff kontinuierlich im NMR-Spektrometer verfolgen können.

Die während der Oxidation aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren zeichnen sich dadurch aus, daß mehrere Signale in Emission, einige in verstärkter Absorption als Folge des „CIDNP“-Effekts auftreten^{4, 5)}.

Für die Autoxidation von Trimethylboran (**1**) konnten wir zeigen³⁾, daß diese Signale von Produkten herrühren, die bei der intermolekularen Redoxreaktion von **1** mit Dimethyl(methylperoxy)boran (**2**) entstehen⁶⁾:

Schema 1



Damit im Autoxidationsprozeß die Reaktion nach Schema 1 ablaufen kann, muß primär das Peroxid **2** gebildet werden. Als wahrscheinlichster Weg hierfür wird bei den höheren Trialkylboran-Homologen ein Kettenmechanismus angenommen⁷⁾, der über Alkyl- und Alkylperoxyradikale propagiert wird. Ob ein solcher schneller Mechanismus im Falle der Bildung von **2** gültig ist oder ob daneben auch ein langsamer polarer Prozeß eine Rolle spielt, der die träge Reaktion von **1** mit Sauerstoff bei tiefen Temperaturen erklären könnte, ist unbekannt.

Das wichtigste Endprodukt der Redoxreaktion ist Methoxydimethylboran (**3**). Daneben entstehen in beträchtlicher Menge weitere Produkte. In der vorliegenden Arbeit werden die Produkte der Redoxreaktion qualitativ und quantitativ beschrieben und deren Bildungsweise mit Hilfe der Radikalpaartheorie gedeutet. Aus den gewonnenen Informationen soll die Bedeutung der Redoxreaktion für den gesamten Ablauf der Reaktion von Trimethylboran (**1**) mit Sauerstoff diskutiert werden.

Messungen

Ausgehend von unseren Erfahrungen mit der Autoxidation von Trimethylboran (**1**) durch Einleiten von Luft während der Messung³⁾, führten wir diese Reaktion im NMR-Spektrometer bei verschiedenen Temperaturen durch, um Informationen über die Temperaturabhängigkeit des Prozesses zu erhalten. Im Temperaturbereich von -20 bis -60°C zeigte sich dabei, daß die Bildung des Peroxids **2** immer noch recht schnell erfolgt, während die Redoxreaktion stark zurückgedrängt wird. Bei -60°C läuft letztere nur noch so langsam ab, daß **1** und **2** nebeneinander beständig sind. Abb. 1 zeigt das Spektrum einer Mischung von **1** und **2** in CDCl_3 ⁸⁾. Das Verhältnis der Komponenten kann dabei leicht an Hand der NMR-Integrale eingestellt werden (siehe experimenteller Teil).

⁴⁾ Übersichtsartikel in: A. R. Lepley und G. L. Closs (Eds.), *Chemically Induced Magnetic Polarisation*, John Wiley and Sons, New York 1973.

⁵⁾ CIDNP-Signale stammen von Endprodukten, die über Radikalpaare als Zwischenstufen gebildet wurden. Die Aufklärung der Struktur solcher kurzlebiger Radikalpaare läßt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu.

⁶⁾ Die CIDNP-Signale wurden von uns auch in einer Mischung von Chlor(dimethylamino)-phenylboran und Trimethylboran (**1**) beobachtet (s. H. Wendel, Dissertation, Univ. Heidelberg 1975). Wie sich herausstellte, war das Auftreten dieser Signale auf die Reaktion von **1** mit dem Sauerstoff des nicht entgasten Lösungsmittels zurückzuführen.

⁷⁾ Th. Onak, *Organoborane Chemistry*, S. 97ff., Academic Press, New York 1975. Siehe dort weitere Literatur.

⁸⁾ Die B-Methylgruppen von **2** sind infolge behinderter Rotation um die B-O-Bindung bei dieser Temperatur magnetisch nicht äquivalent (Publikation in Vorbereitung).

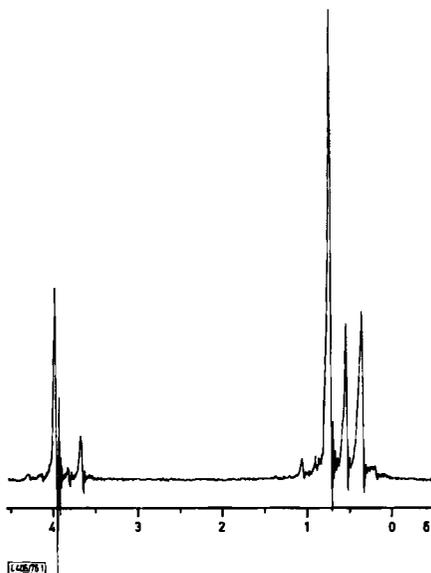


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) einer Mischung von Trimethylboran (1) und Dimethyl-(methylperoxy)boran (2); Molverhältnis ca. 1:1, Gesamtkonz. ca. 30%; Lösungsmittel CDCl_3 ; Temp. -60°C

Läßt man diese Mischung auf Raumtemperatur kommen, so setzt bei etwa -5°C die Redoxreaktion merklich ein und wird mit ansteigender Temperatur immer heftiger. Das dabei aufgezeichnete ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2a) entspricht exakt den Spektren, die während der Autoxidation durch Einleiten von Luftsauerstoff in eine Trimethylboranlösung bei Raumtemperatur³⁾ erhalten werden.

Abb. 2b gibt das Endspektrum der Reaktion wieder. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt, daß in Abb. 2a ein Emissionssignal bei $\delta = 0.86$ und ein verstärktes Absorptionssignal bei $\delta = 0.21$ von Produkten auftreten, die im Endspektrum kaum oder gar nicht nachweisbar sind. Der Grund liegt in der Bildung leichtflüchtiger Substanzen, die im hier verwendeten offenen System entweichen. Eine quantitative Aussage über die Endprodukte der Redoxreaktion durch NMR-Integration ist daher nur in einem geschlossenen System (abgeschmolzenes NMR-Röhrchen) möglich. Daher wurde eine bei -60°C hergestellte, etwa äquimolare Mischung von 1 und 2 (Abb. 1) bei tiefer Temperatur abgeschmolzen und danach durch langsames Aufwärmen auf Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Abb. 3 zeigt das bei -70°C aufgenommene NMR-Spektrum der Endprodukte dieses Versuches, wobei hier auch die in Abb. 2b fehlenden Signale der leichtflüchtigen Produkte zu erkennen sind.

Spektralanalyse

Ausgangsspektrum (Abb. 1). Mit Hilfe der bekannten chemischen Verschiebungen lassen sich die Signale von Trimethylboran (1, $\delta = 0.72$ ppm) und Dimethyl(methylperoxy)boran (2, $\delta_{\text{OCH}_3} = 3.97$, $\delta_{\text{BCH}_3} = 0.34$ und 0.53 ppm) nachweisen.

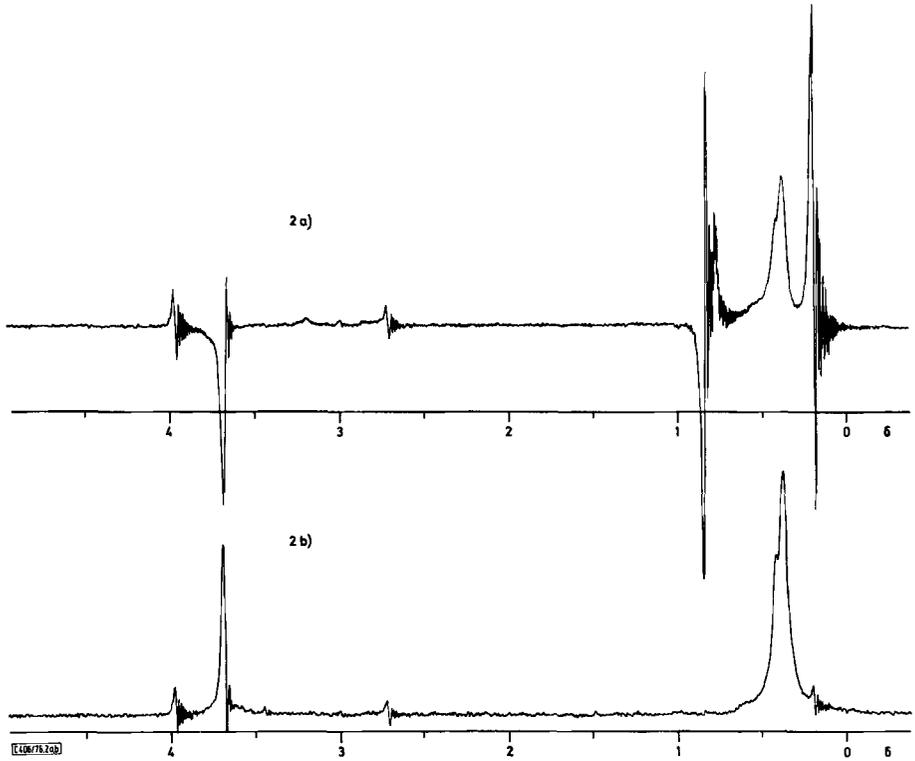


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren (90 MHz); Lösungsmittel CDCl_3 ; Raumtemp.; offenes System; a) während, b) nach der Redoxreaktion zwischen Trimethylboran (1) und Dimethyl(methylperoxy)boran (2)

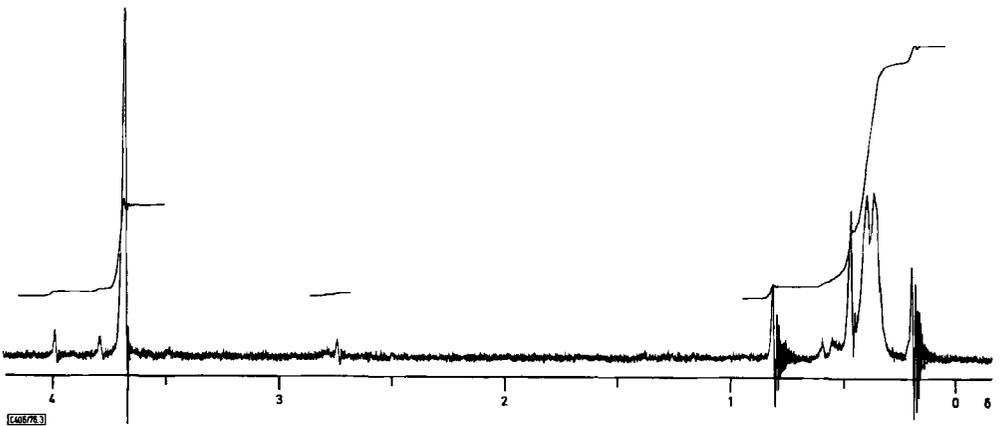


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) der Reaktionsprodukte der Redoxreaktion zwischen Trimethylboran (1) und Dimethyl(methylperoxy)boran (2); Lösungsmittel CDCl_3 ; Temp. -70°C ; (geschlossenes System)

Übergangsspektrum (Abb. 2a). Durch Zugabe von Methoxydimethylboran (3), Methan (5), Ethan (7) und 1,1,1-Trichlorethan (6) während der Reaktion konnten die Emissionssignale bei $\delta = 3.68$ bzw. 0.86 den Methoxyprotonen von 3 bzw. 7 zugeordnet werden, die verstärkten Absorptionssignale bei $\delta = 0.21$ und 2.76 ppm 5 und 6. Die übrigen Signale zeigen normale Intensität: bei $\delta = 0.72$ und 3.97 ppm erscheinen die Signale von noch vorhandenem 1 und der O–O–CH₃-Protonen des Peroxids 2. Im Bereich zwischen $\delta = 0.3$ und 0.6 ppm liegen die B–CH₃-Resonanzen der sauerstoffhaltigen Borverbindungen 2 und 3.

Endspektren (Abb. 2b und 3). Im Spektrum nach der Reaktion im offenen NMR-Röhrchen (Abb. 2b) lassen sich neben dem Hauptprodukt der Oxidation – Methoxydimethylboran (3) – etwas Peroxid 2, 1,1,1-Trichlorethan (6) und Methan (5) direkt nachweisen. Die Schulter am B–CH₃-Signal bei $\delta \approx 0.4$ ppm und das durch Integration bestimmte Protonenverhältnis B–CH₃:O–CH₃ von 2.8:1 deuten darauf hin, daß während der Reaktion zumindest ein weiteres Produkt mit O–B–CH₃-Konstitution entsteht. Auf Grund der Signallage kommen hierfür entweder Hydroxydimethylboran (4, $\delta_{\text{BCH}_3} = 0.36$) oder deren Anhydrid – Tetramethyldiboroxid ($\delta = 0.38$ ppm) – in Betracht. Obwohl im Spektrum kein Säureproton gefunden wird, kann 4 nicht ausgeschlossen werden, da im Lösungsmittel CDCl₃ die Möglichkeit der Bildung von [D₁]Hydroxydimethylboran besteht. Eine Unterscheidung zwischen 4 und Tetramethyldiboroxid kann über das Tieftemperaturspektrum getroffen werden: in dem bei -70°C aufgenommenen Spektrum (Abb. 3) tritt neben den für die B–CH₃-Resonanz von Methoxydimethylboran (3) bei $\delta = 0.38$ und 0.41 ppm erwarteten Signalen der magnetisch nicht äquivalenten Protonen ^{9a)} bei $\delta = 0.48$ ppm ein scharfes Singulett auf. Nach Lanthier und Graham ^{9a, b)}

Tab.: Edukte und Produkte der Redoxreaktion

Verbindung	beobachtete Resonanz	$\delta^a)$	Intensität ^{c)}	Ausb. in Mol-% ^{d)}
Trimethylboran (1)		0.72 ^{b)}	N	
Dimethyl(methylperoxy)-boran (2)	B–CH ₃	0.34 ^{b)}	N	
	B–CH ₃	0.53 ^{b)}	N	
	O–CH ₃	3.97 ^{b)}	N	
Methoxydimethylboran (3)	B–CH ₃	0.38	N	62.6
	B–CH ₃	0.41	N	
	O–CH ₃	3.68	E	
Hydroxydimethylboran (4)	B–CH ₃	0.48	N	18.3
Methan (5)		0.21	A	7.7
Ethan (7)		0.86	E	4.3
1,1,1-Trichlorethan (6)		2.76	A	1.4
nicht zugeordnete Protonen (als CH ₃)		0.56	N	2.9
		3.80	N	2.8

^{a)} $\delta = ^1\text{H}$ -Chemische Verschiebung gegen TMS im Reaktionsgemisch bei -70°C ; 60 MHz; Lösungsmittel CDCl₃; innerer Standard Methan, $\delta_{\text{CH}_4} = 0.21$ ppm.

^{b)} Bei -60°C (90 MHz).

^{c)} N = normale Intensität, E = Emission, A = verstärkte Absorption.

^{d)} Ermittelt aus fünf bei -70°C aufgenommenen Integralen im abgeschmolzenen Röhrchen, Diskussion der Fehler s. exp. Teil.

⁹⁾ ^{9a)} G. F. Lanthier und W. A. G. Graham, Chem. Commun. 1968, 715. – ^{9b)} Inorg. Chem. 8, 172 (1969).

sollte das Signal jedoch im Falle von Tetramethyldiboroxid bei dieser Temperatur infolge eingefrorener Rotation um die B—O-Bindung in zwei Signale aufspalten oder zumindest verbreitert sein, während dieser Effekt am B—CH₃-Signal des Hydroxydimethylborans (4) selbst bei –100°C noch nicht zu beobachten ist. Der scharfe Peak bei $\delta = 0.48$ ppm läßt sich somit eindeutig 4 zuordnen.

Eine Auswertung der Integrale des Tieftemperaturspektrums ergibt, daß neben 62.6 Mol-% Methoxydimethylboran (3), 18.3 Mol-% Hydroxydimethylboran (4), 7.7 Mol-% Methan (5), 4.3 Mol-% Ethan (7) und 1.4 Mol-% 1,1,1-Trichlorethan (6) entstehen. Die Angaben sind auf das Gesamtintegral des Spektrums bezogen, wobei der verbleibende Rest von 5.7 Mol-% Methylgruppen nicht zugeordnet werden konnte.

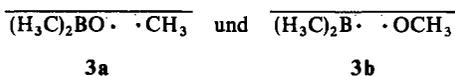
Die Ergebnisse der Spektrenanalyse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Diskussion

Die Reaktionsprodukte Methoxydimethylboran (3), Methan (5), Ethan (7) und 1,1,1-Trichlorethan (6) zeigen im Übergangsspektrum (Abb. 2) Protonenresonanzsignale mit anomaler Intensität. Nach der Theorie des CIDNP-Effektes muß zumindest ein Teil dieser Moleküle aus Radikalpaaren entstanden sein. Für die Radikalpartner bestehen grundsätzlich die beiden alternativen Möglichkeiten, im Lösungsmittelkäfig zu kombinieren (cage products) oder auseinanderzudiffundieren und mit Partnern von außerhalb des Käfigs zu reagieren (escape products). Hierbei ist die Polarisation von Käfig- und Diffusionsprodukten einander entgegengesetzt⁴⁾.

Da die beiden Endprodukte mit Signalen verstärkter Absorption, Methan (5) und 1,1,1-Trichlorethan (6), mit Sicherheit aus Methylradikalen durch Reaktion mit Partnern *außerhalb des Käfigs* gebildet wurden, müssen entsprechend der Theorie die anderen beiden Endprodukte, Methoxydimethylboran (3) und Ethan (7), aufgrund ihrer Emissionssignale durch Kombination der Radikalpartner *im Käfig* entstanden sein.

Zur Erstellung eines Reaktionsschemas für die Redoxreaktion ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Radikalpaares von Bedeutung. Grundsätzlich kommen zwei Radikalpaare in Frage, aus denen 3 hervorgegangen sein kann¹⁰⁾:

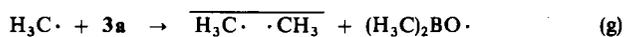
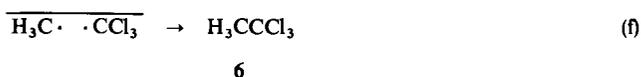
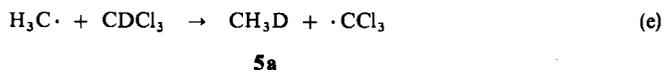
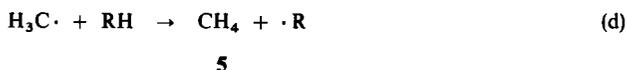
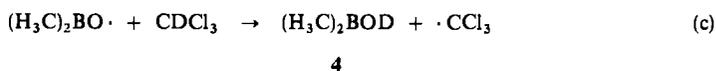
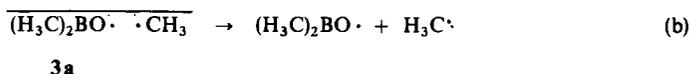
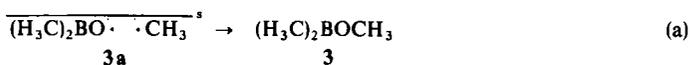


Von diesen läßt sich 3b sofort ausschließen, da keine Diffusionsprodukte mit O—CH₃-Gruppen nachgewiesen wurden, wie z. B. Methanol, Dimethylether, und auch keine Abfangprodukte von Dimethylborylradikalen, wie z. B. Dimethylboran und Chlordimethylboran. Das Radikalpaar 3a läßt dagegen die Bildung der in der Tabelle verzeichneten Produkte erklären: die Kombination des Dimethylborylradikals mit dem Methylradikal ergibt Methoxydimethylboran (3, Schema 2a). Die Zerstörung des Radikalpaares 3a führt zu Dimethylborylradikalen und Methylradikalen (Schema 2b), die unabhängig voneinander weiterreagieren. Die Dimethylborylradikale stabilisieren sich durch Deuterium-Abstraktion aus dem Lösungsmittel zu [D₁]Hydroxydimethylboran (4, Schema 2c). Aus den Methylradikalen werden Methan (5, Schema 2d, e), 1,1,1-Trichlor-

¹⁰⁾ Radikalpaare werden im folgenden durch einen Balken über den beiden Radikalen symbolisiert.

ethan (6, Schema 2f) und Ethan (7) gebildet. Für die Bildungsweise von 7, das wegen seiner Polarisierung ebenso wie 3 im Käfig entstanden sein muß, kommt eine Radikalpaar-Substitution¹¹⁾ durch Methylradikale im Käfig 3a in Betracht (Schema 2g und h).

Schema 2a – h



Das Radikalpaar 3a muß sich als Zwischenstufe einer intermolekularen Reaktion zwischen 1 und 2 gezielt bilden, und zwar – wie die Anwendung der Kaptein-Regel¹²⁾ zeigt – so, daß die Elektronenspins der Radikalpartner im Augenblick der Erzeugung von 3a antiparallel orientiert sind (Singulettzustand des Radikalpaares).

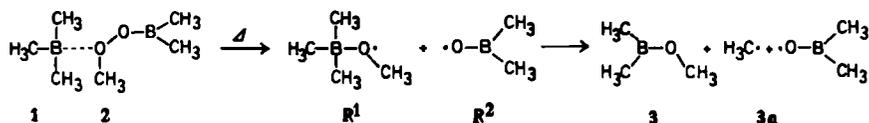
Eine solche definierte Spinkorrelation im Radikalpaar kann nicht aus der zufälligen Begegnung freier Dimethylboroxyl- und Methylradikale resultieren. Die Entstehung dieser Radikale, die Spinkorrelation und das Nichtauftreten von Methoxyradikalen

¹¹⁾ J. A. den Hollander, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 352.

¹²⁾ Zur Bestimmung der Multiplizität des Radikalpaares 3a wurden in die Kaptein-Regel für die „reine“ Polarisierung $\Gamma = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot A_i$ entsprechend der Definition (s. R. Kaptein, Chem. Commun. 1971, 832) folgende Vorzeichen eingesetzt: Polarisierung Γ des OCH₃-Signals von 3: Emission $\rightarrow \Gamma = (-)$; Produktbildungsweise ε von 3: Käfig-Produkt $\rightarrow \varepsilon = (+)$; Differenz der g -Faktoren Δg (vorausgesetzt, daß $g_{(\text{CH}_3)_2\text{BO}} > g_{\text{CH}_3}$): negativ $\rightarrow \Delta g = (-)$; Hyperfeinkopplungskonstante A_i des Methylradikals: negativ $\rightarrow A_i = (-)$. Für die Multiplizität μ ergibt sich ein negatives Vorzeichen und damit für das Radikalpaar 3a ein Singulettzustand.

läßt sich durch eine Homolyse der O—O-Bindung des Peroxids **2** in einem 1:1-Addukt zwischen **1** und **2** erklären: bei der Homolyse in einem derartigen Addukt bilden sich ein Dimethylboroxyradikal (R^2) und ein instabiles Radikal R^1 , $(H_3C)_3B\dot{O}CH_3$, das sich sofort unter Abspaltung eines Methylradikals zu **3** stabilisiert¹³⁾ (Schema 3).

Schema 3



Die beiden Radikale des Radikalpaares **3a**, das Dimethylboroxyl- und das Methylradikal, entstehen in enger räumlicher Nachbarschaft mit antiparalleler Spineinstellung, die bis zur Bildung des Radikalpaar-Käfigs erhalten bleibt, sofern die Zeit zwischen Homolyse, Eliminierung und Entstehung des Radikalpaares **3a** für eine vollständige Elektronenspinrelaxation zu kurz ist.

Einen Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen **1** und **2** analog der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung, die zwischen Organoboranen und Aminen bekannt ist¹⁴⁾, gibt die B—CH₃-Resonanzfrequenz von **1** im Spektrum der bei -60°C beständigen äquimolaren Mischung von **1** und **2** (s. Abb. 1). Das Methylsignal von **1** in der Mischung erscheint hier gegenüber dem Signal von reinem **1** unter gleichen experimentellen Bedingungen um 0.05 ppm zu höherer Feldstärke verschoben. Die Hochfeldverschiebung ist im Falle einer Wechselwirkung des Boratoms von **1** mit dem freien Elektronenpaar des Peroxidsauerstoffs von **2** zu erwarten, wie ein Vergleich mit den B—CH₃-Resonanzen von Methoxydimethylboran (**3**) und Dimethoxymethylboran schließen läßt. In beiden Vergleichssubstanzen mit kovalenten B—O-Bindungen sind die B—CH₃-Resonanzen stark nach höherer Feldstärke verschoben (bei **3** um 0.44, bei Dimethoxymethylboran um 0.58 ppm). Die für **1** in der Mischung von **1** und **2** gefundene kleinere Hochfeldverschiebung um 0.05 ppm ist auf Grund der vergleichsweise schwächeren B—O-Bindung im Addukt und der geringeren Konzentration des Adduktes in Lösung gut zu erklären.

Verbindet man diesen Mechanismus der Redoxreaktion mit dem Ergebnis der Integralauswertung des Spektrums von Abb. 3 (s. Tabelle), so läßt sich der in Schema 4 beschriebene Reaktionsablauf angeben. Die ermittelten Mol-%-Angaben der einzelnen Verbindungen wurden hierzu auf die Reaktion von einem mol **1** mit einem mol **2** umgerechnet; die nicht zugeordneten Nebenprodukte wurden nicht berücksichtigt¹⁵⁾.

Wie man dem Schema entnehmen kann, entstehen aus den Ausgangsprodukten je ein mol Methoxydimethylboran (**3**) und Radikalpaar **3a**. Dieses primär gebildete **3** weist keine anomale Spinpolarisation auf, da es nicht über ein Radikalpaar entstanden ist. Ursache für die im Übergangsspektrum auftretende anomale Spinpolarisation von **3** sind die 0.55 mol, die aus dem Radikalpaar **3a** gebildet wurden, wobei das Emissionssignal der O—CH₃-Gruppe dieser Moleküle das normale O—CH₃-Absorptionssignal

¹³⁾ P. J. Krusic und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3944 (1969).

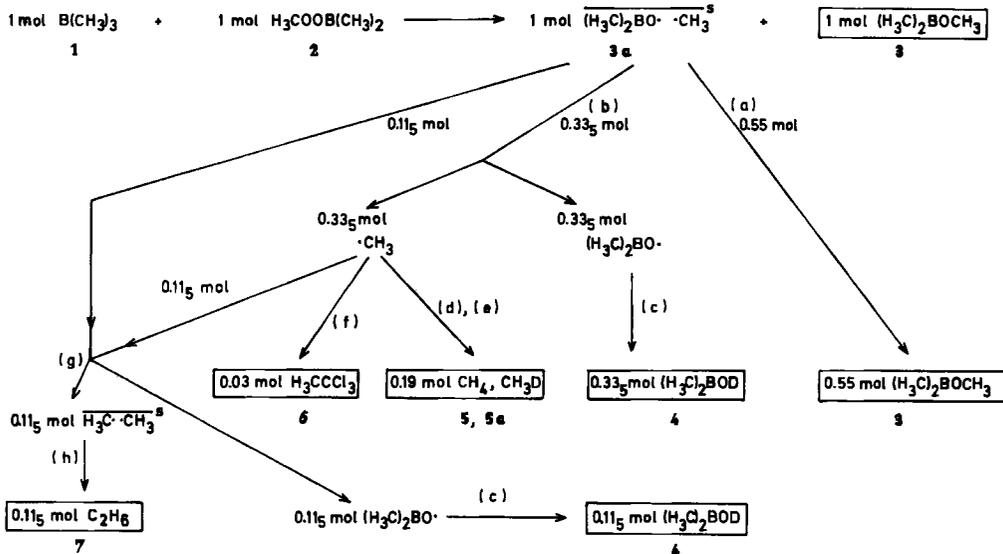
¹⁴⁾ E. L. Muetterties, The Chemistry of Boron and Its Compounds, S. 518, John Wiley and Sons, New York 1967.

¹⁵⁾ Zur Diskussion der Fehler s. exp. Teil.

des im 1. Schritt entstandenen 3 überkompensiert. 0.45 mol der Radikalpaarkäfige 3a werden zerstört, wie die resultierende Menge von 0.45 mol $[D_1]$ Hydroxydimethylboran (4) zeigt. Da 4 die desalkylierte Verbindung 3 darstellt, muß im Verlaufe der Redoxreaktion eine ebenso große Menge Methylgruppen umgesetzt werden. Von diesen 0.45 mol sind 0.22 mol in den Diffusionsprodukten Methan (5) und 1,1,1-Trichlorethan (6) gebunden; 0.23 mol entfallen auf Ethan (7). Da 7 wie oben erörtert (s. Schema 2g und h) durch Austausch von Dimethylboroxyradikalen gegen Methylradikale im Käfig 3a entstanden sein sollte (Radikalpaar-Substitution), müßten von den 0.23 mol Methylgruppen, die in 7 gebunden sind, 0.11₅ mol aus freien Methylradikalen stammen.

Schema 4

(Die Buchstaben an den Pfeilen beziehen sich auf die in Schema 2a-h angegebenen Reaktionen.)



Ungeklärt ist noch, auf welche Weise das Peroxid 2 gebildet wird. Wie aus Schema 4 für die Redoxreaktion folgt, entstehen im gesamten Verlauf der Reaktion eine große Zahl (0.33₅ mol) an freien Methylradikalen. Diese können auf den zur Bildung des Peroxids vorgeschlagenen Radikalkettenmechanismus autokatalytisch Einfluß nehmen, denn eine hohe augenblicklich vorhandene Konzentration an Methylradikalen trägt zur raschen Bildung des Peroxids bei, das wiederum mit unverbrauchtem Trialkylboran weiterreagiert und neue Methylradikale liefert¹⁶⁾. Da es sich um bimolekulare Prozesse handelt, ist die Reaktion von der Konzentration der Partner abhängig. Dies erklärt, warum die Reaktion bei hohen Konzentrationen der Partner in Lösung sehr heftig, in der Gasphase bei hohen Drucken sogar explosionsartig abläuft.

Nach dieser Vorstellung ist auch die Induktionsperiode verständlich, die der Autoxidation von Trimethylboran in der Gasphase bei niedrigsten Drucken vorangeht, da erst durch die Redoxreaktion die autokatalytisch wirksamen Methylradikale gebildet werden.

¹⁶⁾ Zur Autokatalyse bei der Autoxidation von Triethylboran siehe: J. Grotewold, E. A. Lissi und J. C. Scaiano, J. Chem. Soc. B 1969, 475.

Unsere Experimente geben bis jetzt keine Anhaltspunkte, wie das Peroxid 2 während der Induktionsperiode sowie bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, bei der die Redoxreaktion nicht stattfinden kann, gebildet wird. Zumindest in dieser Hinsicht könnte der früher diskutierte polare Mechanismus der Autoxidation von Trialkylboranen¹⁷⁾ wieder Bedeutung erlangen.

Die hohe Konzentration an Alkylradikalen während der Redoxreaktion macht die technisch wichtige Verwendung der Trialkylborane als Initiatoren für radikalische Polymerisationen¹⁸⁾ verständlich. Untersuchungen darüber sowie über die Aufklärung der Reaktionsmechanismen bei der Oxidation der höheren Trialkylboranhomologen sind im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Protonenresonanzmessungen wurden an den Geräten A 60 bzw. HFX 90 der Firmen Varian bzw. Bruker durchgeführt. Für die Reaktionen im Spektrometer wurde CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet; das während der Reaktion entstandene Methan wurde als innerer Standard benutzt, $\delta_{\text{Methan}} = 0.21$ ppm (Tieftemperaturoxidation, Reaktion im geschlossenen System).

Die Genauigkeit der Integration liegt bei ca. 3–5% (relativ). In der Tabelle sind aus rein rechnerischen Gründen (Summe der Integrale = 100%) die Ausbeuten auf die 1. Dezimale angegeben. Dies macht sich dann ebenfalls im Schema 4 bei der Stöchiometrie des Gesamtreaktionsablaufs bemerkbar. Bei der Reaktion der etwa äquimolaren Mischung aus Trimethylboran (1) und Dimethyl(methylperoxy)boran (2) tritt außerdem dadurch ein Fehler in den quantitativen Angaben auf, daß die Redoxreaktion selbst bei -60°C noch in geringem Maße stattfindet. Dies bewirkt, daß von den hierbei entstandenen Produkten die gasförmigen Verbindungen Methan (5) und Ethan (7) nicht erfaßt werden. Wir schätzen den Gesamtfehler auf ca. 10–20% (relativ). Die zum Vergleich benötigten Verbindungen wurden, sofern nicht im Handel erhältlich, synthetisiert und an Hand ihrer Siedepunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz, CCl_4 , 30°C) identifiziert.

Trimethylboran (1) wurde durch Umsetzung von Methylmagnesiumiodid mit Bortrifluorid in Di-n-butylether dargestellt¹⁹⁾. Ausb. 60%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.76$ ppm (Lit.²⁰⁾ 0.76). Um die bei Raumtemp. und Normaldruck gasförmige, selbstentzündliche Verbindung handhaben und lagern zu können, wurde das auf -76°C abgekühlte flüssige 1 in eine Stahlbombe mit Nadelventil umgefüllt.

Dimethyl(methylperoxy)boran (2): In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Trockenrohr und zwei als Kapillaren ausgezogenen Gaseinleitungsrohren wurden in 15 ml trockenes CCl_4 unter Rühren ein starker Strom trockene Luft durch die eine Kapillare (20 ml/min) und ein schwacher Strom Trimethylboran (1, 1.5 ml/min) durch die andere bei Raumtemp. eingeleitet. Nach 2 h enthielt die Lösung ca. 0.5 g 2. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.34, 0.50$ und 3.95 ppm; das Spektrum zeigt keine Verunreinigung an.

Methoxydimethylboran (3) und Dimethoxymethylboran wurden nach Wiberg und Krüerke²¹⁾ aus Bromdimethylboran bzw. Dibrommethylboran und Tetramethoxysilan in Benzol dargestellt.

¹⁷⁾ A. G. Davies in H. Steinberg und A. L. McCloskey (Eds.), Progress in Boron Chemistry, Vol. 1, S. 276, Pergamon Press, Oxford 1964.

¹⁸⁾ Lit. ⁶⁾, S. 224.

¹⁹⁾ A. N. Nesmeyanov, The Organic Chemistry of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, S. 42, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967.

²⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 12, 23 (1968).

²¹⁾ E. Wiberg und U. Krüerke, Z. Naturforsch., Teil B, 8, 608 (1953).

3: Ausb. 30%; Sdp. 21 °C (Lit.²¹) 21.5 °C). — ¹H-NMR: $\delta = 0.32$ und 3.65 ppm (Lit.²⁰) 0.32 und 3.65).

Dimethoxymethylboran: Ausb. 30%; Sdp. 49–51 °C (Lit.²¹) 53.5 °C). — ¹H-NMR: $\delta = 0.17$ und 3.50 ppm (Lit.²⁰) 0.17 und 3.50).

Hydroxydimethylboran (4) wurde durch Hydrolyse von Tetramethyldiboroxid mit H₂O erhalten. Ausb. 90%. Sdp. 54 °C (Lit.²²) 56 °C, extrapoliert). — ¹H-NMR: $\delta = 0.36$ und 5.16 ppm.

Tetramethyldiboroxid: Bromdimethylboran wurde bei –76 °C vorsichtig mit dem halben Äquivalent H₂O hydrolysiert. Ausb. 80%. Sdp. 33–35 °C (Lit.²³) 34.8 °C). — ¹H-NMR: $\delta = 0.38$ ppm (Lit.²⁰) 0.39).

1:1-Mischung von Trimethylboran (1) und Dimethyl(methylperoxy)boran (2): 0.5 ml einer ca. 30proz. Lösung von **1** in CDCl₃ wurden in ein 5-mm-NMR-Röhrchen gefüllt. Nach Abkühlen der Probe im Spektrometer auf –60 °C wurde mittels einer Kapillare Luft in die Lösung eingeleitet²⁴). Nach ca. 2 h zeigte die Integration etwa eine 1:1-Mischung von **1** und **2** an. Das NMR-Röhrchen wurde in ein Kältebad von –70 °C übergeführt und dort abgeschmolzen. — ¹H-NMR: δ -Werte s. Tab.; das Spektrum zeigt ca. 5% des schon entstandenen Oxidationsproduktes **3** an.

²²) D. Ulmschneider und J. Goubeau, Chem. Ber. **90**, 2733 (1957).

²³) G. F. Lanthier und W. A. G. Graham, Can. J. Chem. **47**, 569 (1969).

²⁴) Zu den experimentellen Einzelheiten s. Lit.³⁾.