

Chem. Ber. 114, 3581 – 3588 (1981)

Autoxidation von Trialkylboranen, II¹⁾

¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen zum Mechanismus der Redoxreaktion zwischen Trialkylboranen und Dialkyl(alkylperoxy)boranen

Rainer Huschens, Rainer Rensch und Horst Friebolin *

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 6. März 1981

Die intermolekularen Redoxreaktionen zwischen Dimethyl(methylperoxy)boran und [D₉]Trimethylboran, Triethylboran, Tri-n-propylboran, Triisopropylboran und Tri-n-butylboran sowie zwischen [D₉]Dimethyl(methylperoxy)boran und Trimethylboran wurden in Lösung im ¹H-NMR-Spektrometer untersucht. Aus den CIDNP-Effekten wird ein allgemeingültiger Mechanismus der Redoxreaktion zwischen (Alkylperoxy)boranen und Alkylboranen abgeleitet. Danach wird in einem Stoßkomplex zwischen (Alkylperoxy)boranen und Alkylboran durch Homolyse der O – O-Bindung gezielt die Alkoxygruppe des Peroxids auf das Boratom des Alkylborans übertragen. Das vierfach koordinierte Alkoxyalkylboran stößt sofort ein Alkyl-Radikal ab, welches mit dem Boroxylradikal aus der Spaltung des Peroxids zu einem Radikalpaar mit Singulett-Konfiguration der Radikalelektronen zusammenfindet.

Autoxidation of Trialkylboranes, II¹⁾

**¹H NMR Spectroscopic Investigations on the Mechanism of the Redox Reaction
between Trialkylboranes and Dialkyl(alkylperoxy)boranes**

The intermolecular redox reaction between dimethyl(methylperoxy)borane and [D₉]trimethylborane, triethylborane, tri-n-propylborane, triisopropylborane, and tri-n-butylborane, as well as between [D₉]dimethyl(methylperoxy)borane and trimethylborane was investigated directly in an NMR spectrometer. From the CIDNP effects a mechanism of this redox reaction was deduced, which can be considered as generally valid for any reaction between (alkylperoxy)boranes and alkylboranes. According to this mechanism, the alkoxy group of the peroxide is transferred to the boron atom of the alkylborane after homolysis of the O – O bond. The four-coordinate boron compound eliminates instantly an alkyl radical, which forms a radical pair in the singlet state with the boroxyle radical left after the homolysis of the peroxide.

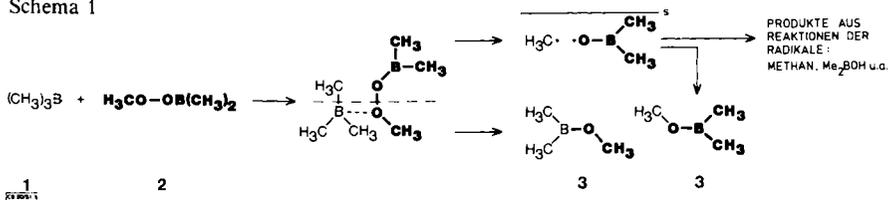
Niedere Trialkylborane reagieren schon bei Raumtemperatur heftig mit Sauerstoff, einige sogar unter spontaner Entzündung. Bei ¹H-NMR-Untersuchungen dieser Autoxidation direkt im Spektrometer²⁾ beobachteten wir den CIDNP-Effekt³⁾, welcher sich in anomalen Intensitäten der Signale äußert und beweist, daß während der Messung radikalische Reaktionen im Proberöhrchen ablaufen. Die Interpretation der Spek-

Chem. Ber. 114 (1981)

tren und die spektroskopische Produktanalyse führten im Fall des Trimethylborans zu einem Vorschlag für die Reaktionsfolge der Autoxidation¹⁾.

Danach wird zuerst aus Trimethylboran (1) und Sauerstoff das sehr reaktionsfähige Dimethyl(methylperoxy)boran (2) gebildet. Dieses Peroxid reagiert dann mit noch vorhandenem 1 in einer Redoxreaktion zum Hauptprodukt Methoxydimethylboran (3), das sich nur schwer weiteroxidieren läßt. Daneben sind noch andere Verbindungen in geringer Menge nachzuweisen, deren Bildung aus Reaktionen radikalischer Zwischenprodukte mit dem Lösungsmittel erklärt werden kann. Die CIDNP-Effekte in den NMR-Spektren stammen von Produkten der in Schema 1 dargestellten Redoxreaktion¹⁾.

Schema 1



Kennzeichnend für den Mechanismus dieser Reaktion ist, daß das Hauptprodukt Methoxydimethylboran (3) über zwei Reaktionswege gebildet wird, zum einen über eine Substitutionsreaktion, zum anderen über eine Radikalpaarkombination.

Die spektroskopische Untersuchung der Autoxidation höherer Trialkylborane ergab in der Anfangsphase der Oxidation ebenfalls charakteristische Signale mit anomalen Intensitäten, die auf eine nach dem gleichen Mechanismus ablaufende Redoxreaktion hinweisen. Im Unterschied zum Trimethylboransystem werden jedoch in der Hauptphase der Oxidation die Produkte der Redoxreaktion weiteroxidiert. Zudem treten inter- und intramolekulare Umlagerungen an den primären Produkten auf^{4,5)}.

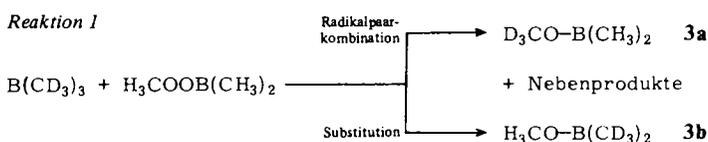
Die Bestätigung des in Schema 1 angegebenen Mechanismus der Redoxreaktion steht in der vorliegenden Arbeit im Vordergrund. Experimente mit perdeuteriertem Trimethylboran sowie mit den undeuterierten Trialkylboranen Me₃B, Et₃B, nPr₃B, iPr₃B und nBu₃B sollen den spektroskopischen Beweis liefern, daß in Redoxreaktionen dieser Trialkylborane auf zwei verschiedenen, jedoch miteinander verknüpften Reaktionswegen Alkoxydialkylborane entstehen.

Ergebnisse und Diskussion

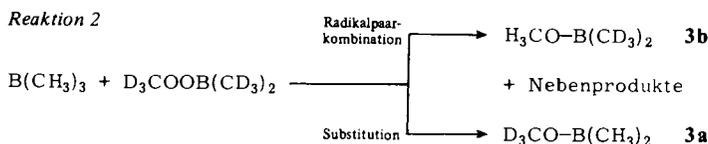
Wir haben bereits gezeigt, daß bei der Oxidation von Trimethylboran (1) polarisiertes Methoxydimethylboran (3) aus Singulett-Radikalpaaren $\text{H}_3\text{C}\cdot \cdot \text{O}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ entsteht, wobei nach unserer Annahme das Methylradikal aus 1 stammt, während das Boroxylradikal ein Bruchstück des Peroxids 2 ist⁶⁾. Gleichzeitig muß nach dem vorgeschlagenen Mechanismus jeweils noch ein weiteres Molekül 3 entstehen, das auf Grund seiner anderen Bildungsweise (s. Schema 1) keine polarisierten Signale zeigen sollte. So entstandenes 3 kann bei der Oxidation von normalem Trimethylboran (1) nicht nachgewiesen werden, da es weder chemisch noch im Kernresonanzspektrum von dem aus Radikalpaaren gebildeten 3 zu unterscheiden ist. Mit deuteriertem 1 bzw. deuteriertem Di-

methyl(methylperoxy)boran (**2**) konnten wir jedoch Redoxreaktionen durchführen, in deren Ablauf nur jeweils eines der beiden Produkte im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen war.

So durfte bei der Umsetzung von $(\text{D}_3\text{C})_3\text{B}$ mit normalem Peroxid **2** (Reaktion 1) die Methoxygruppe der über Radikalpaare entstandenen Alkoxyverbindung **3a** im ^1H -NMR-Spektrum nicht sichtbar sein. (Man denke sich in Schema 1 die *mager* gedruckten Protonen durch Deuterium ersetzt!) Die Methoxygruppe des auf anderem Weg gebildeten **3b**, die aus dem undeuterten Peroxid **2** stammt, muß dagegen ein Signal in normaler Intensität zeigen.



Die Gegenprobe (Reaktion 2) mit normalem **1** und perdeutertem Peroxid **2** muß wieder die charakteristischen polarisierten Signale liefern, die von Reaktionsprodukten der Methylradikale aus dem jetzt undeuterten **1** stammen. (Man denke sich die *fett* gedruckten Protonen in Schema 1 durch Deuterium ersetzt!)



Zwei typische Spektren, wie sie bei der Durchführung dieser Reaktionen 1 und 2 im Spektrometer (s. exp. Teil) registriert wurden, sind in Abb. 1 einander gegenübergestellt.

Das Signal der Methoxygruppe von $\text{H}_3\text{CO}-\text{B}(\text{CD}_3)_2$ (**3b**) ist während Reaktion 1 in normaler, mit Fortschreiten der Reaktion langsam anwachsender Intensität zu beobachten. Diese Methoxygruppe muß aus dem undeuterten Peroxid **2** stammen; eine Bildung über undeuterte Methylradikale kann ausgeschlossen werden, da keine weiteren Produkte zu sehen sind, die auf die Existenz solcher Radikale hingewiesen hätten⁷⁾. Während Reaktion 2 erscheint das Signal der Methoxygruppe von **3b** in Emission, ebenso zeigen die jetzt sichtbaren Nebenprodukte Methan und Ethan die erwarteten anomalen Intensitäten⁸⁾. Diese Beobachtungen können nur mit dem Auftreten von Methylradikalen erklärt werden, die aus dem undeuterten Trimethylboran (**1**) stammen. Damit ist eindeutig der in Schema 1 formulierte Mechanismus für den Ablauf der Redoxreaktion im *Trimethylboransystem* bestätigt.

Grundsätzlich ist auch bei den höheren Trialkylboranen der Einsatz deuterierter Verbindungen entsprechend den Reaktionen 1 und 2 möglich. Wegen der kostspieligen und schwierigen Herstellung solcher Verbindungen sowie der großen Instabilität der höheren Dialkyl(alkylperoxy)borane wäre hier der Aufwand aber unangemessen groß. Wir versuchten deshalb, mit anderen Redoxreaktionen nachzuweisen, daß der vorgeschla-

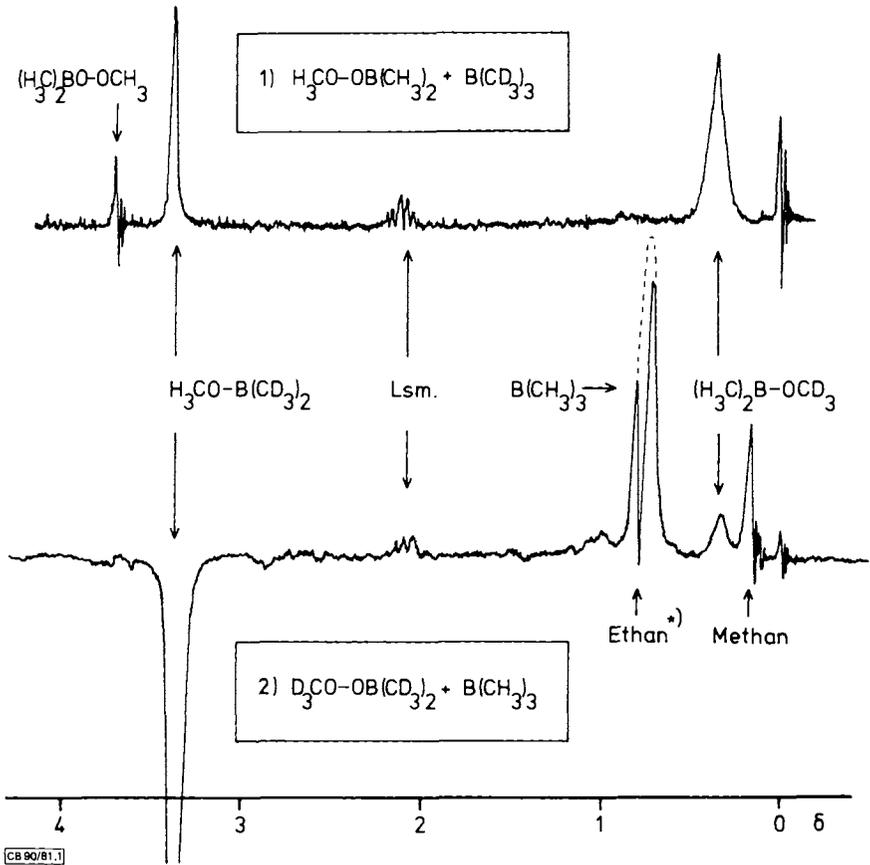
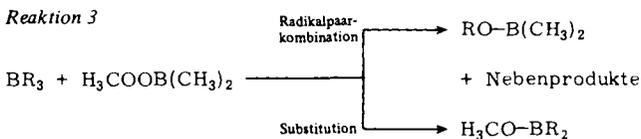


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) während der Zugabe einer Lösung der Peroxide (ca. 10 Vol-%) in $[\text{D}_8]$ Toluol zu einer Lösung von Trimethylboran in $[\text{D}_8]$ Toluol (ca. 10 Vol-%); Standard TMS

*) Ethan zeigt ein Singulett in Emission, das sich mit dem breiten Signal des noch vorhandenen **1** überlagert

gene Mechanismus auch bei längerkettigen Trialkylboranen gilt: Wir setzten verschiedene Trialkylborane mit dem relativ stabilen Peroxid **2** des Trimethylborans (**1**) um (Reaktion 3).



Dabei war in den Reaktionen analog Schema 1 die Entstehung von Alkoxydimethylboranen und Methoxydialkylboranen zu erwarten, Verbindungen also, die im Gegen-

satz zu den Produkten aus den Redoxreaktionen der reinen Trialkylborane im Protonenspektrum deutlich zu unterscheiden sind.

Abb. 2 zeigt Ausschnitte aus Spektren, die während der Redoxreaktion von Et_3B , nPr_3B , iPr_3B und nBu_3B mit Dimethyl(methylperoxy)boran (**2**) aufgenommen wurden. Sie enthalten nur die für die Ableitung des Redoxmechanismus wichtigsten Signale der Alkoxygruppen.

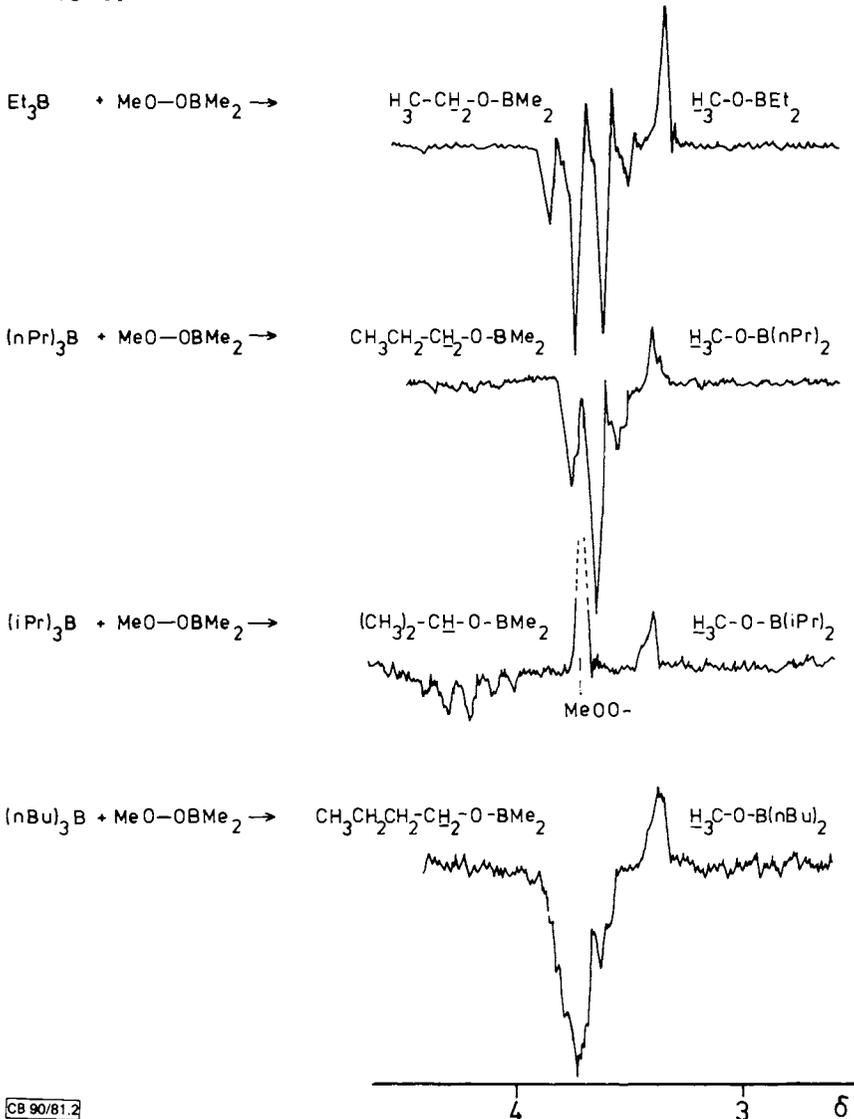
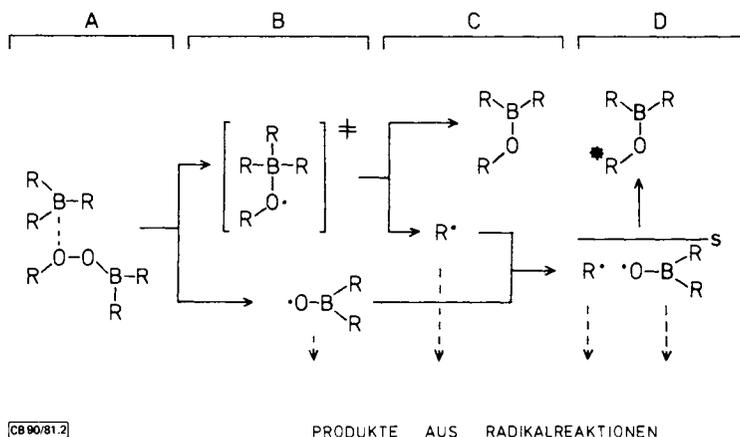


Abb. 2. Ausschnitte aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz), die während der Zugabe einer Lösung von Dimethyl(methylperoxy)boran (**2**) zu den Lösungen verschiedener Trialkylborane aufgenommen wurden; Lösungsmittel $[\text{D}_8]\text{Toluol}$; Standard TMS; Konzentration der Lösungen ca. 10 Vol-%

Allen Spektren gemeinsam ist das Singulett einer Methoxygruppe in normaler Intensität, das im Verlauf der Reaktion anwächst. Damit ist die Entstehung von unpolarisierten Methoxydialkylboranen spektroskopisch nachgewiesen. Die übrigen Alkoxy-signale sind, wie nach dem Radikalpaarmechanismus zu erwarten, in Emission zu sehen. Insgesamt entsprechen die spektroskopischen Befunde der für Reaktion 3 formulierten Bildung von unpolarisiertem $\text{H}_3\text{CO}-\text{BR}_2$ und polarisiertem $\text{RO}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ und rechtfertigen somit die Übertragung des Mechanismus in Schema 1 auf die Reaktionen 3.

Die eindeutigen Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen scheinen uns eine Verallgemeinerung auf die Reaktion zwischen Trialkylboranen und Dialkyl(alkylperoxy)boranen mit *gleichen* Alkylgruppen zu erlauben. In Schema 2 ist eine solche Redoxreaktion in allgemeiner Form dargestellt.

Schema 2



In einem Stoßkomplex aus einem Molekül Trialkylboran und einem Molekül Peroxid (Teilschritt A) erfolgt eine molekülinduzierte Homolyse der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung des Peroxids, wobei eine Alkoxygruppe auf das Boratom des Trialkylborans übertragen wird und ein Dialkylboroxylradikal entsteht (Teilschritt B). Bei der Bildung der Bor-Sauerstoff-Bindung wird sehr viel Energie frei, so daß augenblicklich ein Alkylradikal abgespalten wird und die Alkoxyverbindung zurückbleibt (Teilschritt C). Die Abspaltung des Alkylradikals erfolgt schneller als die Elektronenspinrelaxation im schon gebildeten Dialkylboroxylradikal, so daß die beiden Radikale zu einem Radikalpaar im Singulettzustand zusammenfinden können (Teilschritt D). Die Kombinationsreaktion dieses Singulett-radikalpaares liefert das polarisierte Alkoxydialkylboran (im Schema mit Stern markiert).

Ausblick

Der dargestellte Redoxmechanismus hat sich nicht nur für die Beschreibung der Anfangsphase der Autoxidation von Trialkylboranen als erfolgreich erwiesen. Unsere Versuche mit Alkoxyalkylboranen⁹⁾ lassen vielmehr den Schluß zu, daß auch die Weiter-

oxidation der Alkoxyborane diesem Weg folgt. Die Autoxidation von Trialkylboranen besteht somit wahrscheinlich aus einer Folge von Redoxreaktionen, wie sie sich aus Schema 2 ergibt, wenn man die Reste „R“ der Ausgangsverbindungen nach und nach durch „RO“ ersetzt. Die Peroxidbildung kann dabei über einen Radikalkettenmechanismus aufrechterhalten werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Redoxreaktionen mußten direkt im Spektrometer durchgeführt werden, da die anomalen Signalintensitäten (CIDNP-Effekt) nur kurze Zeit nachweisbar sind. Wegen der Heftigkeit der Reaktion war ein vollständiges Vermischen beider Reaktionspartner vor der Messung nicht möglich. Wir legten daher eine Lösung des Trialkylborans im Gerät vor und leiteten die Peroxidlösung während der Messung langsam durch eine Glaskapillare in den Meßbereich ein, ein Verfahren ähnlich dem zum Einleiten von Sauerstoff, das wir früher beschrieben haben²⁾:

0.4 ml einer ca. 10 Vol-proz. Lösung von MeOObMe_2 (**2**) in $[\text{D}_8]$ Toluol wurden mittels einer Schlauchpumpe (Gilson Minipuls) in einen ausreichend langen Teflonschlauch (1.5 mm Außendurchmesser) eingesaugt. Dieser Schlauch diente als Vorratsgefäß und war zur Vormagnetisierung der Probe im Magnetfeld des bei diesen Messungen verwendeten Varian A 60-Spektrometers angebracht. Sein umgebördeltes Ende wurde durch eine Siliconquetschdichtung gasdicht mit einer dünnwandigen Glaskapillare (Länge 20 cm, Außendurchmesser 1 mm) verbunden.

Nachdem das Proberöhrchen mit 0.4 ml einer ca. 10 Vol-proz. Lösung des Trialkylborans ins Spektrometer eingesetzt war, wurde die Kapillare mit Hilfe eines Aluminiumgestänges so justiert und befestigt, daß sie in der Röhrchenachse fast bis zum Boden in die Lösung eintauchte. Die Rotation des Röhrchens regte die Kapillare zu schnellen transversalen Schwingungen an, wodurch die von ihr verursachte Feldinhomogenität ausgemittelt und eine gute Durchmischung erreicht wurde. Es war daher möglich, hochaufgelöste Spektren zu messen, während die Peroxidlösung durch die Glaskapillare in den Meßbereich eindosiert wurde. Über die Schlauchpumpe konnte das Eindosieren bequem geregelt bzw. auch jederzeit gestoppt werden. Die während der Reaktion entweichenden Dämpfe und Gase wurden von einem Abluftschlauch (10 cm Innendurchmesser) mit Koaxiallüfter direkt neben der Probe abgesaugt.

Die Darstellung der benötigten Trialkylborane erfolgte nach Literaturvorschriften¹⁰⁾. Das per-deuterierte Trimethylboran wurde durch Einsatz von im Handel erhältlichem $[\text{D}_3]$ Methyliodid (Deuterierungsgrad 99.5%) dargestellt und im verflüssigten Zustand bei -80°C in einen evakuierten Stahlbehälter mit Feineinstellventil (vakuum- und druckdichtes Faltenbalgventil der Fa. Druva) eingefüllt. Ansatz: 92 g (0.63 mmol) CD_3I , Ausb. 7.0 g (50%) $(\text{CD}_3)_3\text{B}$.

Zur Darstellung der Peroxide Dimethyl(methylperoxy)boran (**2**) und $[\text{D}_9]$ Dimethyl(methylperoxy)boran wurden die Ausgangsverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ bzw. $(\text{CD}_3)_3\text{B}$ bei -80°C mit reinem Sauerstoff langsam oxidiert.

Die für die Darstellung der Peroxide und die Durchführung der Redoxreaktionen nötigen Portionen Trimethylboran wurden wie folgt dosiert: 0.4 ml $[\text{D}_8]$ Toluol wurden unter Argonspülung bei Raumtemp. in ein 5-mm-Röhrchen eingefüllt, und die Füllhöhe am Röhrchen wurde markiert. Nun wurde die Temp. mittels eines aus flüssigem Stickstoff durch Verdampfen gewonnenen kalten Stickstoffstroms auf -80°C gesenkt und konstant gehalten. Die durch die Abkühlung verursachte Volumenkontraktion wurde durch Einkondensieren des Trimethylborans bis zur zuvor markierten Füllhöhe ausgeglichen. Durch dieses Verfahren waren die Konzentrationen in den Lösungen auf den Volumenanteil von ca. 10% festgelegt und damit die eingesetzten Stoffmengen an Trialkylboran und Peroxid immer vergleichbar.

- ¹⁾ I. Mitteil.: R. Rensch und H. Friebolin, Chem. Ber. **110**, 2189 (1977).
- ²⁾ H. Friebolin und R. Rensch, Org. Magn. Reson. **8**, 576 (1976).
- ³⁾ Übersichtsartikel in A. R. Lepley und G. L. Closs (Editors), Chemically Induced Magnetic Polarisation, John Wiley and Sons, New York 1973.
- ⁴⁾ R. Rensch, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- ⁵⁾ R. Huschens, Dissertation, Univ. Heidelberg 1980.
- ⁶⁾ Lit.¹⁾, S. 2196.
- ⁷⁾ Offensichtlich ist das – in diesem Fall deuterierte – Trimethylboran die einzige Quelle für freie Methylradikale, ein Sachverhalt, der aus dem Mechanismus der Redoxreaktion nicht unmittelbar abzuleiten ist.
- ⁸⁾ Lit.¹⁾, S. 2194.
- ⁹⁾ Lit.⁵⁾, S. 48.
- ¹⁰⁾ A. N. Nesmeyanov, The Organic Chemistry of Boron, Aluminium, Gallium, Indium, and Thallium, S. 42f., North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967.

[90/81]