

Anodische Oxidation von Organoborverbindungen¹⁾

Günter Schlegel und Hans J. Schäfer *

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 23. Juni 1983

Organoborane werden durch Nucleophile in leichter oxidierbare Borate übergeführt und die Alkylreste durch anodische Oxidation dimerisiert. Die Oxidationspotentiale (E_p) der Borate werden stark vom komplexierenden Nucleophil beeinflusst, z. B. $E_p = +0.37$ V (gKE) mit OH^- oder $+1.65$ V mit Tetrahydrofuran. Mit Trioctylboran (**5**) werden die Dimerenausbeuten (**10**) durch Variation von Elektrodenmaterial und Elektrolyt optimiert. An der Platinanode in KOH-Methanol/Tetrahydrofuran liegen die Ausbeuten für acyclische Alkylreste um 80%, die für Cycloalkane niedriger. Sie übertreffen die der Kolbe-Elektrolyse oder der Oxidation mit neutralem Wasserstoffperoxid und sind denen bei der Oxidation mit Silbernitrat vergleichbar. – Die selektive Darstellung unsymmetrischer Produkte aus Boraten mit unterschiedlichen Alkylresten gelingt nicht; die Dimerisierung verläuft wahrscheinlich über freie Radikale, die statistisch koppeln. Gute Ausbeuten an unsymmetrischen Kupplungsprodukten werden jedoch erzielt, wenn ein Olefin im Überschuß eingesetzt wird. Mit chlor-, ether-, ester- und arylsubstituierten Alkylresten erhält man Dimere mit 21–66% Ausbeute. Mit Bromiden gelingt die Kupplung schlecht, mit Nitrilen überhaupt nicht.

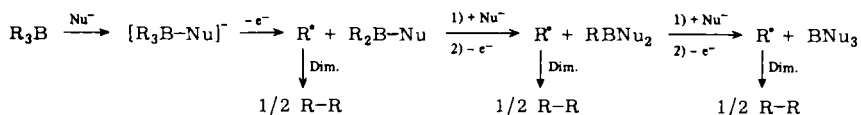
Anodic Oxidation of Organoboranes¹⁾

Organoboranes are converted into more easily oxidizable borates by reaction with nucleophiles and the alkyl groups are dimerized by anodic oxidation. The oxidation potentials (E_p) of the borates depend strongly on the nature of the complexing nucleophile, for instance $E_p = +0.37$ V (vs. SCE) with OH^- or $+1.65$ V with tetrahydrofuran. The dimer yields are optimized with trioctylborane (**5**) by variation of the electrode material and the electrolyte. At the platinum anode in sodium hydroxide-methanol/tetrahydrofuran yields of 80% are obtained for acyclic alkyl groups, and lower ones for cycloalkyl groups. They exceed those obtained by the Kolbe electrolysis or the oxidation with neutral hydrogen peroxide and they are comparable to those of the AgNO_3 oxidation. – The selective preparation of unsymmetrical products from borates with different alkyl groups is not possible, the dimerization proceeds likely *via* free radicals that couple statistically. Good yields of unsymmetrical coupling products are achieved, when one olefin is used in excess. With chloro-, ethoxy-, acetoxy-, and aryl-substituted alkyl groups the dimers are obtained in 21–66% yield, with bromide the yield are lower and with nitriles the dimerization fails.

Methoden zur C–C-Verknüpfung sind von großer Bedeutung für die organische Synthese. Symmetrische Verbindungen werden häufig durch Dimerisierung von Radikalen dargestellt. Beispiele hierfür sind die Kolbe-Elektrolyse²⁾, die Ullmann-Reaktion^{3a)} zu Biphenylen oder die Glaser-Kupplung^{3b)} von Acetylenen. Einen direkten Zugang zu Radikalen bietet die Oxidation von Carbanionen. Neben chemischen Reagenzien eignet sich hierzu besonders die Anode durch ihr regelbares Oxidationspotential.

Diese Untersuchung beschäftigt sich mit der Oxidation von komplexierten Trialkylboranen, wobei die Alkylgruppen als formale Anionen sehr schwacher CH-Säuren aufgefaßt werden können (Schema 1).

Schema 1



Die chemische Oxidation von Boralkylen unter Dimerisierung ist mit alkalischer Silber(I)-nitrat-Lösung bereits gelungen⁴⁾. Nachteile des Silberreagenzes sind jedoch sein hoher Preis, Aufarbeitungsschwierigkeiten durch kolloidal ausfallendes elementares Silber und mögliche Nebenreaktionen mit funktionalisierten Alkylresten. Die bisher veröffentlichten elektrochemischen Oxidationen von Boralkylen beschränken sich auf Borane mit Kohlenwasserstoffgruppen ohne Heteroatome (R = Alkyl⁵⁾, Phenyl⁶⁾. Dabei werden gerade bis mittlere Ausbeuten bei kleinem Umsatz gefunden.

1. Elektroanalytische Untersuchungen

Die Oxidationspotentiale der aus Trialkylboranen mit verschiedenen Nucleophilen gebildeten Borat-Komplexe werden durch cyclische Voltammetrie exemplarisch an Tri-*n*-butylboran (1) bestimmt (Tab. 1). Die anderen Boralkyle liefern keine prinzipiell unterschiedlichen Voltammogramme.

Tab. 1. Oxidationspotentiale (E_p) von Tri-*n*-butylboran (1) an Glaskohlenstoff in $\text{NaClO}_4/\text{MeOH}$ in Gegenwart verschiedener Nucleophile

Nucleophil Nu	E_p des Borat-Komplexes [V] ^{a)}	$\text{p}K_a$ von NuH^+	E_p des Nucleophils [V] ^{a)}	ΔE_p [V]
THF	+1.65	ca. -7 ^{d)}	> +2.0	>0.35
Pyridin	+1.65	5.2 ^{e)}	> +2.0	>0.35
F^-	+1.60 ^{b)}	3.14 ^{f)}	> +2.0	>0.40
NH_3	+1.20 ^{b,c)}	9.24 ^{g)}	+1.4	0.20
<i>n</i> -BuNH ₂	+1.00 ^{b,c)}	10.60 ^{g)}	+1.4	0.40
SCN^-	+0.90 ^{c)}	4.0 ^{f)}	+1.15/1.4	0.25
<i>i</i> -Pr ₂ NH	+0.70 ^{b,c)}	11.05 ^{g)}	+1.25	0.55
CN^-	+0.61	9.4 ^{f)}	+1.20	0.59
Et_3N	+0.60 ^{b,c)}	10.67 ^{g)}	+1.05	0.45
OH^-	+0.37	15.74 ^{f)}	+1.15	0.78

^{a)} Gegen gesättigte Kalomelektrode (gKE). – ^{b)} Breiter Peak. – ^{c)} Weitere Oxidationspeaks bei höherem Potential. – ^{d)} A. Streitwieser jr. und C. H. Heathcock, Organische Chemie, S. 554, Verlag Chemie, Weinheim 1980. – ^{e)} Lit.^{d)}, S. 1277. – ^{f)} H. R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, S. 689, Verlag Sauerländer, Aarau 1973. – ^{g)} J. W. Smith in S. Patai, The Chemistry of the Amino Group, S. 172, 174, Interscience Publishers, London 1968.

Durch Vergleich der pK_a -Werte der konjugierten Säuren erkennt man, daß die „Donorstärke“ des Nucleophils (ausgedrückt durch E_p des Borats) nicht streng mit wachsender Basizität zunimmt. Hauptgrund dafür sind wahrscheinlich Solvatationseinflüsse. Interessant für die präparative Elektrolyse ist neben dem Potential E_p des Borat-Komplexes die Differenz zum Potential des Nucleophils. Eine große Differenz ΔE_p (z. B. für OH^-) ermöglicht die Oxidation des Komplexes auch in Gegenwart überschüssigen Nucleophils.

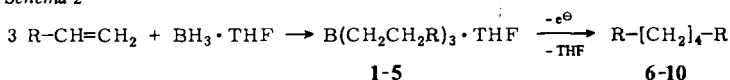
Die an einer Platinelektrode gemessenen cyclischen Voltammogramme (siehe exp. Teil) zeigen wenig ausgeprägte Peaks und in Gegenwart von Nucleophilen hohe Grundströme; daher werden die Diagramme hier nicht diskutiert. Weiterhin sind im experimentellen Teil Oxidationspotentiale der Borate in Wasser und aprotischen Lösungsmitteln aufgeführt.

Mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode^{7a,b)} läßt sich die Zahl der bei einer Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen feststellen. Mit dem Natriumsalz von (*p*-Chlorphenyl)formylacetonitril^{7c)} als Eichsubstanz für eine Ein-Elektronen-Oxidation ermittelt man für die Zahl der auf den $[\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{OH}]^-$ -Komplex übertragenen Elektronen $n = 3.5 \pm 1.1$. Unter Berücksichtigung der verminderten Meßgenauigkeit durch den relativ hohen Grundstrom läßt sich daraus schließen, daß alle drei Alkylreste bei etwa gleichem Oxidationspotential abgespalten werden.

2. Präparative Oxidation von Organoboranen mit unsubstituierten Alkylresten

Es werden Trialkylborane mit Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylresten eingesetzt (Schema 2), um den Einfluß der Kettenlänge auf Produktverteilung und Ausbeute zu untersuchen. Zur Optimierung der Umsetzung wird zunächst die Hydroborierung von 1-Octen und die nachfolgende Elektrolyse von **5** unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen.

Schema 2



	R	
1	C ₂ H ₅	6
2	<i>n</i> -C ₃ H ₇	7
3	<i>n</i> -C ₄ H ₉	8
4	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	9
5	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	10

In Tab. 2 sind einige Ergebnisse der Oxidation von **5** zusammengefaßt (weitere Elektrolysen sind im exp. Teil beschrieben). Man erkennt, daß Platin das geeignetste Anodenmaterial ist. Die Verwendung von Silberelektroden führt nicht zu ähnlich guten Ergebnissen wie die Oxidation mit Silbersalzen⁴⁾. Die Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid als Leitsalz liefert nicht reproduzierbare Ergebnisse, was eventuell auf den unterschiedlichen Wassergehalt der Lösungen zurückzuführen ist⁸⁾. Das Fehlen eines starken Nucleophils verhindert die Kupplung der Alkylreste, wie Elektrolyse Nr. 12

zeigt. Das für diesen Fall gemessene Oxidationspotential von +1.65 V liegt anodischer als das Fußpotential von Methanol (+1.3 V), so daß wahrscheinlich nur die Elektrolytoxidation abläuft. Die Oxidation ohne Nucleophil und ohne Methanolzusatz scheidet an starker Passivierung der Elektroden.

Tab. 2. Ausgewählte Elektrolysen von Trioctylboran (5)

Nr. ^{a)}	Elektrode	Grundelektrolyt	Umsatz ^{b)} $\left[\frac{F}{\text{mol}} \right]$	Ausbeuten ^{c)} (%)	
				1-Octanol	Hexadecan (10) ^{d)}
3	Ti/TiO ₂ · RuO ₂	1 M KOH in H ₂ O/CH ₃ CN/THF (1:1:1)	4.5	38	22
5	Graphit	1 M KOH in MeOH/THF (1:1)	4.8	5	21
8	Silber	1 M KOH in MeOH/THF (1:1)	4.5	8	5
10	Silber-Pulver ^{e)}	1 M KOH in H ₂ O/THF (10:1)	4.0	10	13
12	Platin	4 M LiClO ₄ in MeOH/THF (2:1)	5.5	5	—
17	Platin	0.1 M LiClO ₄ , 1.2 M NaCN in CH ₃ CN/THF (1:1)	4.5	—	35
20	Platin	0.05 M LiClO ₄ , 0.1 M NBu ₄ F in CH ₃ CN/THF (1:2)	9.0	—	bis 47
21	Platin	2 M KOH in MeOH/THF (2:1)	10.5	—	78

^{a)} Die Numerierung bezieht sich auf die Tab. 12 im exp. Teil. — ^{b)} Theoret. Umsatz: 3 F pro mol BR₃. — ^{c)} Ausbeute bezogen auf eingesetztes Olefin: Ausbeutebestimmung durch GC-Eichung oder Isolierung. — ^{d)} Man erhält neben **10** stets zwischen 8 und 10% verzweigte Isomere. — ^{e)} Umlaufzelle mit Silberpulver als Festbetanode.

Die besten Ergebnisse werden durch Oxidation in methanolischer KOH-Lösung erzielt (Nr. 21; das THF stammt aus der Hydroborierung). Die Ausbeute von 78% **10** konnte nur erreicht werden, wenn das Octen mit selbst hergestellter, etwa 1.8 M BH₃ · THF-Lösung⁹⁾, hydroboriert wurde.

Unter den Bedingungen von Elektrolyse Nr. 21 werden weitere Boralkyle oxidiert (Tab. 3). Sie wurden aus den entsprechenden Olefinen durch Hydroborierung hergestellt, Tributylboran (**1**) wurde als käufliche 1 M Lösung in THF eingesetzt.

Tab. 3. Elektrolysen der Trialkylborane **1**–**5** unter optimierten Bedingungen

Olefin	Boralkyl BR ₃	Ansatz [mmol]	Ausbeuten (%) (GC-Eichung) ^{a)}			ROH
			<i>n</i> -R-R	<i>iso</i> -R-R ^{b)}	R-R (ges.)	
—	1	10	6 (72)	7.8	80.8	—
C ₃ H ₇ CH=CH ₂	2	10	7 (74.5)	8	82.5	—
C ₄ H ₉ CH=CH ₂	3	10	8 (76.4)	8	84.4	—
C ₄ H ₉ CH=CH ₂	3 ^{c)}	10	8 (22)	1.9	23.9	45
C ₅ H ₁₁ CH=CH ₂	4	7.5	9 (74)	7.3	81.3	—
C ₆ H ₁₃ CH=CH ₂	5	7.5	10 (70.5)	7	77.5	—

^{a)} Ausbeute bezogen auf eingesetztes Olefin, außer bei **1**. — ^{b)} *iso*-R-R: im wesentlichen Kuppelungsprodukte, bei denen ein Alkylrest in 2-Stellung mit einem anderen in 1-Stellung kuppelt (z. B. entsteht aus **1** neben *n*-Octan (**6**) 3-Methylheptan). — ^{c)} Hydroborierung mit *in situ* erzeugtem BH₃ aus NaBH₄ und BF₃ · OEt₂.

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß die elektrochemische Oxidation der untersuchten Tri(*n*-alkyl)borane in sehr guten Ausbeuten verläuft, besonders wenn man berücksichtigt, daß sich die Angaben auf zwei Stufen beziehen. Wird die Hydroborierung mit *in situ* erzeugtem BH_3 durchgeführt, ergibt die nachfolgende Elektrolyse den Alkohol als Hauptprodukt. Diese Elektrolysen erfordern außerdem wesentlich höhere Klemmenspannungen (ca. 80–100 V). Der stets auftretende Anteil an isomerem Kupplungsprodukt ist darauf zurückzuführen, daß die Boraddition nicht regiospezifisch, sondern nur zu etwa 95% am endständigen Kohlenstoffatom stattfindet¹⁰⁾.

Zum Vergleich wurde Trioctylboran (5) mit preiswerten chemischen Oxidantien umgesetzt. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse, wobei die Literatursausbeute bei der Silbernitrat-Oxidation ebenfalls aufgeführt ist.

Mit keinem der verwendeten Oxidationsmittel wird die Dimerenausbeute der Silber-salz-Oxidation erreicht. Bei dieser wird mechanistisch die Bildung von Silberalkyl-Intermediaten vorgeschlagen, durch deren Zerfall Alkylradikale freigesetzt werden¹¹⁾. Die relativ besten Ergebnisse werden mit neutralem Wasserstoffperoxid erzielt, wobei durch Zusatz geringer Mengen Eisen(II)-sulfat noch eine Verbesserung möglich wird.

Tab. 4. Oxidation von Trioctylboran (5) mit verschiedenen Reagenzien

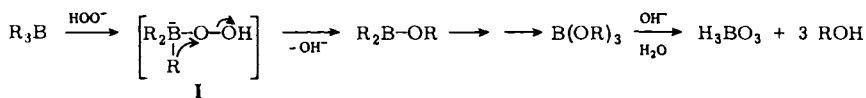
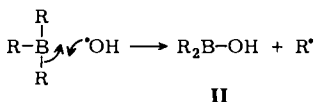
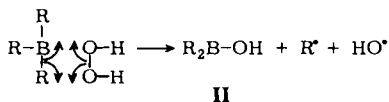
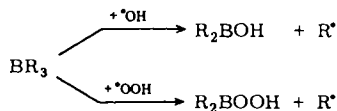
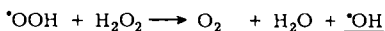
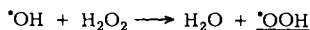
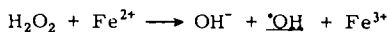
Reagenz	Ansatz (mmol 5/ mmol Reagenz)	T [°C]	Ausbeuten ^{a)} (%)	
			$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ^{b)}	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$
$\text{AgNO}_3, \text{NaOH}^4)$	33/120	0	60–80	–
$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$	1.5/10	0	12	25 ^{c)}
H_2O_2 (30proz.)	2–8/7–26	0, + 20	max. 30	20–50
H_2O_2 (30proz.)	2/7	–50	5	10
$\text{H}_2\text{O}_2, \text{FeSO}_4$ (6:10)	1.5/6	0	22	5
$\text{H}_2\text{O}_2, \text{FeSO}_4$ (6:0.1)	1.5/6	0	42	20
Nickelperoxid	3/9	0	10	–

^{a)} Ausbeute an $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ durch GC-Eichung, an C_8H_{17} durch GC-Schätzung ermittelt. – ^{b)} Anteil des verzweigten Isomeren wie bei den Elektrolysen. – ^{c)} Daneben eine Vielzahl nicht identifizierter polarer Produkte (GC, DC).

Schema 3 zeigt in der Literatur vorgeschlagene Mechanismen für die Oxidation von Boralkylen mit Wasserstoffperoxid: a) im alkalischen Medium, b) im neutralen Medium und c) in Gegenwart von Eisen(II)-Salzen (Fentons Reagenz). Die Bildung des Alkohols läßt sich auch in neutraler Lösung nicht vollständig unterdrücken.

Daraus kann man schließen, daß in Gegenwart von H_2O_2 stets zum Teil ein Borat-Komplex vom Typ I vorliegt, dessen Umlagerung nach Hydrolyse zur Alkoholbildung führt. Die mäßigen Dimerenausbeuten bei der neutralen H_2O_2 -Oxidation könnten damit erklärt werden, daß im Komplex II die Lewis-Acidität durch die OH-Liganden so weit herabgesetzt ist, daß H_2O_2 -Moleküle und OH-Radikale nicht mehr an das Boratom koordiniert werden¹³⁾. Die höheren Ausbeuten an Kupplungsprodukt bei Verwendung von Fentons Reagenz sind wahrscheinlich auf die dabei auftretende hohe Konzentration an OH- und OOH-Radikalen zurückzuführen. Dadurch entsteht eine höhere Alkylradikal-Konzentration, wodurch die Dimerenbildung erhöht und die Alkoholbildung zurückgedrängt wird.

Schema 3

a) Oxidation mit H₂O₂ im alkalischen Medium¹²⁾b) Oxidation mit H₂O₂ im neutralen Medium¹³⁾c) Oxidation mit H₂O₂/Fe²⁺ (Fentons Reagenz)¹⁴⁾

Die Boran-Oxidation mit chemischen Reagenzien wurde nicht optimiert. Man oxidierte jedoch auch die übrigen Boralkyle mit H₂O₂, um Vergleichsmöglichkeiten mit der anodischen Oxidation zu haben (Tab. 5).

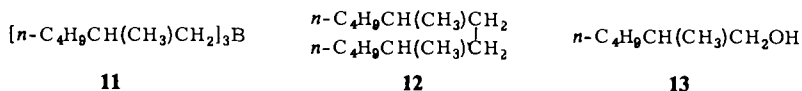
Tab. 5. Oxidation der Trialkylborane (BR₃) 1–5 mit H₂O₂ in neutraler Lösung

	Alkylboran BR ₃ , R =				
	C ₄ H ₉ (1)	C ₅ H ₁₁ (2)	C ₆ H ₁₃ (3)	C ₇ H ₁₅ (4)	C ₈ H ₁₇ (5)
R–R (Ausb.) ^{a)}	6 (34%)	7 (31.5%)	8 (23%)	9 (27%)	10 (30%)
R–OH (Ausb.) ^{b)}	35%	35%	40%	40%	20–50%

a) GC-Eichung. – b) GC-Schätzung.

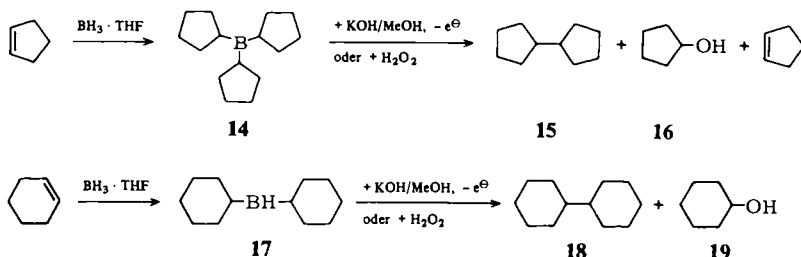
Die Oxidation von Tris(2-methylhexyl)boran (11), dargestellt aus 2-Methyl-1-hexen, ergibt 5,8-Dimethyldodecan (12) mit 78% Ausbeute. Die Dimerenausbeute ist ebenso

hoch wie bei den unverzweigten Alkylresten, eine Verzweigung der Alkylgruppe in 2-Position behindert die Kupplung also nicht. Die Oxidation von **11** mit neutraler H_2O_2 -Lösung ergibt 34% **12** und 51% 2-Methyl-1-hexanol (**13**).



Die oxidative Spaltung von Tricyclopentyl- (**14**) und Dicyclohexylboran (**17**) führt zu sekundären Radikalen. Da solche in der Kolbe-Elektrolyse nur unbefriedigend kupplern^{2a)}, ist das Verhalten von **14** und **17** besonders interessant. Man hydroboriert Cyclopenten wie die endständigen Olefine, Cyclohexen jedoch bei $-15^\circ C$, um die Bildung von Tricyclohexylboran zu verhindern¹⁵⁾.

Schema 4



Die Oxidation in KOH/MeOH liefert Bicyclopentyl (**15**) bzw. Bicyclohexyl (**18**) (Schema 4, Tab. 6).

Tab. 6. Anodische und Wasserstoffperoxid-Oxidation von Tricyclopentyl- (**14**) und Dicyclohexylboran (**17**)

Oxidationsmethode	Organo-boran	Dimeres ^{a)} (%)		Alkohol ^{b)} (%)	
		15	18	16	19
anodische Oxidation	14	19		15	
	17		47		10
H_2O_2 -Oxidation	14	24		50	
	17		37		35

a) Ausbeute (GC-Eichung) bezogen auf eingesetztes Olefin. – b) Ausbeute nach GC (geschätzt).

Die Ausbeuten an **15** und **18** sind niedriger als die Dimerenausbeuten bei den endständigen Olefinen. Dieser Befund erklärt sich aus den unterschiedlichen Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten für Disproportionierung und Kombination ($k_{dis}/n \cdot k_{comb}$) bei primären und sekundären Radikalen ($n =$ Zahl der β -H-Atome). Aus Messungen der rel. Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich¹⁶⁾ für primäre Radikale: $k_{dis}/n \cdot k_{comb} = 0.05$, d. h. $k_{dis}/k_{comb} = 0.1$; für sekundäre Radikale: $k_{dis}/n \cdot k_{comb} = 0.2$, d. h. $k_{dis}/k_{comb} = 0.8$. Das bedeutet, daß ohne Berücksichtigung sterischer Faktoren etwa 9% der acyclischen Alkylradikalpaare und 44% der Cycloalkylradikalpaare

disproportionieren. Andere Autoren erhielten bei der anodischen Oxidation von **17** Bicyclohexyl (**18**) mit 22% Ausbeute⁵⁾.

In Tab. 7 sind die Dimerenausbeuten der Boran-Oxidation denen der Kolbe-Elektrolyse und anderer Methoden gegenübergestellt.

Tab. 7. Ausbeutevergleich für die Darstellung einiger Kohlenwasserstoffe nach verschiedenen Kupplungsmethoden

Produkt	Ausbeuten (%) (anod. Ox. von Boralkylen)	Ausbeuten (%) (Kolbe- Elektrolyse) ¹⁷⁾	Ausbeuten (%) (andere Methoden)
C ₈ H ₁₈ (6)	72	50	
C ₁₀ H ₂₂ (7)	74.5	86	
C ₁₂ H ₂₆ (8)	76.4	53	
C ₁₄ H ₃₀ (9)	74	58	67 a) ¹⁸⁾
C ₁₆ H ₃₄ (10)	70.5		
C ₁₀ H ₁₈ (15)	19	–	56 b) ¹⁹⁾
C ₁₂ H ₂₂ (18)	47	14	58 b) ¹⁹⁾

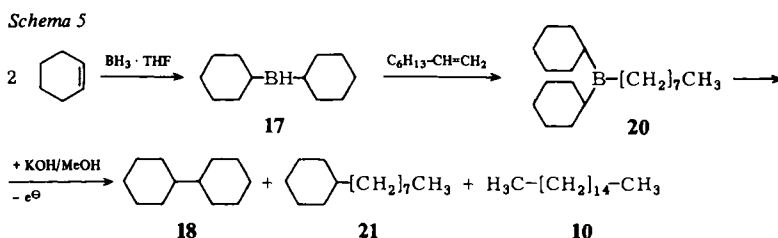
a) Wurtz-Kupplung: R-Hal + R-Na → R-R. – b) Grignard-Verbindung mit TlBr: R-MgBr + TlBr → R-R.

Die in dieser Arbeit optimierte Boran-Oxidation erweist sich bei der Kupplung von *n*-Alkylresten der Kolbe-Elektrolyse und anderen Methoden als ebenbürtig oder überlegen (die Boran-Oxidation mit Silbersalzen führt mit 60–80% Ausbeute zu Dimeren⁴⁾, die 6–10% verzweigtes Isomeres enthalten). Bei der Kupplung von Alicyclen ist die Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Thalliumbromid günstiger als die elektrochemische Methode; sie liefert allerdings bei primären Alkylmagnesiumhalogeniden nur Spuren an Dimeren¹⁹⁾. Die Wurtz-Kupplung ist dagegen universeller einsetzbar; die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 70%.

3. Darstellung von gemischten Kupplungsprodukten

Bei der anodischen Oxidation von Tetraarylboraten wurde die intramolekulare Kupplung zu Biphenyl nachgewiesen⁶⁾. Dieses Ergebnis legte es nahe, die Methode zur Darstellung unsymmetrischer Kohlenwasserstoffe, ausgehend von gemischten Boranen, anzuwenden.

Das gemischte Boran **20** wurde gemäß Schema 5 dargestellt, seine Oxidation lieferte mit 25% Gesamtausbeute die Kohlenwasserstoffe **18**, Octylcyclohexan (**21**) und **10** (Tab. 8).



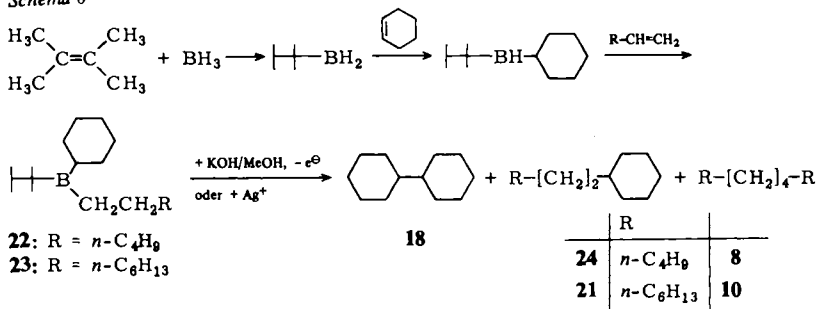
Tab. 8. Kupplungsprodukte aus der Oxidation des gemischten Borans **20**

	18	Produkte	
		21	10
gefundene Produktverteilung ^{a)}	8.3	1.14	1
berechnete statistische Produktverteilung	4	4	1
berechnete Verteilung (korrigiert) ^{b)}	1.5	2.5	1

a) Gaschromatographisch bestimmt. – b) Korrigiert mit dem Quotienten $k_{\text{comb}}/k_{\text{dis}} = 1.25$.

Das Ergebnis zeigt, daß die Hydroborierung nicht ausschließlich zu **20** führt. Da **18** weit über der statistisch berechneten Ausbeute gebildet wurde (bei intramolekularer Kupplung wäre das Verhältnis **18** : **21** : **10** = 1 : 2 : 0), liegt wahrscheinlich Dicyclohexylboran neben wenig Trioctylboran vor, wobei die Octylreste bevorzugt untereinander kuppeln. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, setzte man Cyclohexen und endständige Olefine mit (1,1,2-Trimethylpropyl)boran (Thexylboran) um, das zur Darstellung gemischter Borane häufig angewendet wird²⁰⁾. Die in Schema 6 angegebenen Reaktionsfolgen führen zu den in Tab. 9 zusammengestellten Produktverhältnissen; die Gesamtausbeuten liegen zwischen 10 und 25%.

Schema 6

Tab. 9. Kupplungsprodukte aus der Oxidation der gemischten Boralkyle **22** und **23**

Edukt	Oxidationsmethode	Produktverhältnisse		
		18	24 bzw. 21	8 bzw. 10
22	anodisch	1.2	1.2	1.0
22	mit Ag^+	1.1	1.9	1.0
23	anodisch	1.0	1.2	1.8
23	mit Ag^+	1.0	3.9	2.2

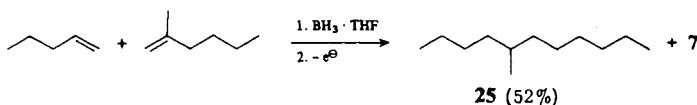
In Tab. 9 sind neben der anodischen Oxidation auch Oxidationsversuche mit alkalischer Silbernitratlösung aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen insgesamt eine etwa statistische Produktverteilung.

Bei der Oxidation eines Gemisches aus **3** und **5** im Verhältnis 1 : 1 erhält man **8**, **9** und **10** im Verhältnis 1 : 2 : 1. Zumindest im Fall der Tri- n -alkylborane ist damit die Kupplung über freie Radikale sehr wahrscheinlich. Eine ebenfalls statistische Verteilung findet man bei der H_2O_2 -Oxidation der Mischung aus **3** und **5**.

Eine präparativ sinnvolle Darstellung unsymmetrischer Verbindungen über freie Radikale wird dann möglich, wenn man eine Komponente im Überschuß einsetzt. Dieses bei der Kolbe-Elektrolyse²¹⁾ häufig angewendete Verfahren ist besonders gut geeignet, wenn eine Komponente wesentlich billiger als die andere ist und sich das gemischte Kupplungsprodukt von dem Dimeren der Überschußkomponente leicht abtrennen läßt.

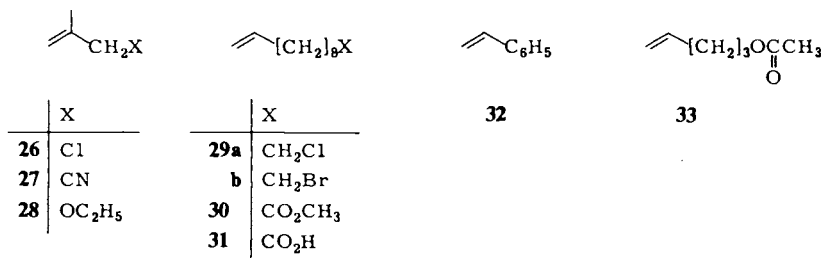
Wie in Schema 7 dargestellt, wurden 2-Methyl-1-hexen und 1-Penten (20fache molare Menge) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hydroboriert und die Mischung oxidiert. Man erhielt neben 60% (bezogen auf 1-Penten) Decan (**7**) das unsymmetrische Produkt 5-Methylundecan (**25**) in 52prozent. Ausbeute (bezogen auf 2-Methyl-1-hexen). Der Anteil am zweiten symmetrischen Kupplungsprodukt **12** lag unterhalb der gaschromatographischen Erfassungsgrenze.

Schema 7



4. Oxidation von Organoboranen mit substituierten Alkylresten

Mit den Alkenen **26** – **32** wurde geprüft, ob die anodische Kupplung auch auf Olefine mit funktionellen Gruppen übertragbar ist. Bisher ist lediglich die oxidative Dimerisierung von Organoboranen mit Estergruppen durch Silber(I)-nitrat²²⁾ bzw. die anodische Oxidation von (2-Phenylethyl)boranen^{5c)} beschrieben.



3-Methyl-3-butenitril (**27**) bzw. Ethyl(2-methylallyl)ether (**28**) werden durch nucleophile Substitution aus 2-Methylallylchlorid (**26**) mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid bzw. Natriumethylat in Ethanol erhalten. Wider Erwarten entstehen dabei zahlreiche Nebenprodukte, und die Ausbeuten sind mit 10 – 38% **27** bzw. 50% **28** nur mäßig. **29a** bzw. **29b** werden aus 10-Undecensäure (**31**) durch LiAlH_4 -Reduktion und SOCl_2 bzw. PBr_3 gewonnen.

Die anodischen Kupplungsprodukte der substituierten Alkylborane sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

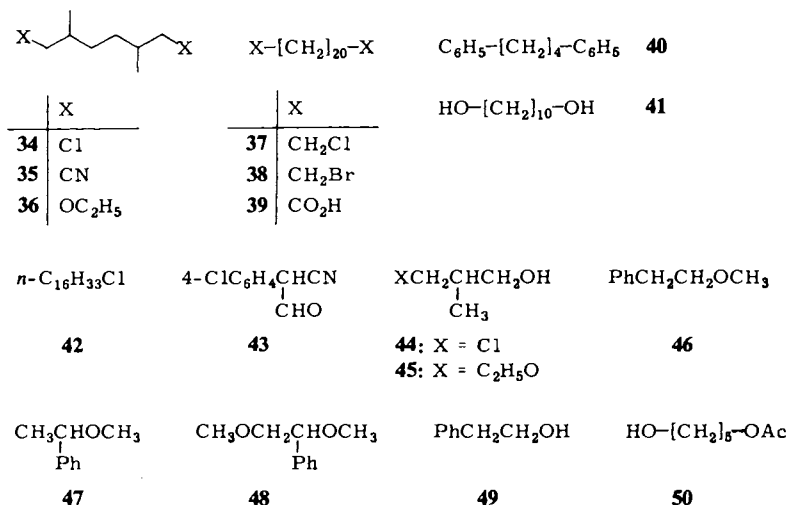
Ursache für die mäßige Ausbeute an **34** in Nr. 1 dürfte eine Chlorid-Eliminierung aus dem Borat-Komplex unter Bildung von Methylcyclopropan sein²³⁾. Bemerkenswerterweise entsteht mit Silbernitrat kein Kupplungsprodukt (Nr. 3). **29a** läßt sich ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten zu **37** dimerisieren, wobei das nicht umgesetzte Olefin zum Großteil zurückisoliert werden kann (Nr. 8). Beim Bromalkan **29b** erhielt man dagegen neben einer niedrigen Aus-

beute an Dimerem **38** zahlreiche Nebenprodukte, vermutlich durch konkurrierende nucleophile Substitutionen des Bromids (Nr. 9). Während sich das Organoborane von **30** anodisch nur in niedriger Ausbeute zu **39** kuppeln läßt (Nr. 10), gelingt dies durch alkalische Silbernitratlösung mit 44% **39** wesentlich besser²²⁾. Bei **32** ist die Ausbeute an Kupplungsprodukt durch H₂O₂-Oxidation recht gut (Nr. 12), während die anodische Oxidation (Nr. 11) neben **40** überwiegend methoxylierte Styrole liefert, deren Bildung durch Folgeoxidation der zunächst gebildeten Radikale und deren Methanolyse gedeutet werden kann.

Tab. 10. Anodische Oxidation der substituierten Alkylborane **26**–**30**, **32** und **33**

Nr.	Alken	Oxidationsmethode	Ausbeute an Dimerem
1	26 ^{a)}	anodisch ^{b)} (–5 °C)	25% 34 ^{c)}
2	26 ^{a)}	H ₂ O ₂ (neutral, 0 °C)	15% ^{d)} 34 ^{e)}
3	26 ^{a)}	AgNO ₃ /OH [–]	0% 34
4	27 ^{a)}	anodisch ^{b)}	0% 35 ^{f)}
5	28 ^{a)}	anodisch ^{b)} (5 °C)	66% ^{c)} 36 (30% 28) ^{g)}
6	28 ^{a)}	H ₂ O ₂ (neutral, 0 °C)	20% 36 ^{h)} (10% 28) ^{g)}
7	29 ^{a)} _{a)}	anodisch ^{b)}	10% ^{c)} 37 (80% 29 ^{a)}) ^{g)}
8	29 ^{a)} _{i)}	anodisch ^{b)}	35% ^{c)} 37 (49% 29 ^{a)}) ^{g)}
9	29 ^{a)} _{b)}	anodisch ^{b)}	12% ^{c)} 38
10	30 ^{a)}	anodisch ^{b)}	9% ^{c)} 39
11	32 ^{a)}	anodisch ^{b)}	21% ^{c)} 40 ⁱ⁾
12	32 ^{a)}	H ₂ O ₂ (neutral)	45% ^{c)} 40 ^{k)}
13	33 ^{a)}	anodisch ^{b)}	56% ^{c)} 41 (12% 33) ^{g)}
14	33 ^{a)}	H ₂ O ₂ (neutral)	35% ^{c)} 41 ^{l)}

^{a)} Hydroborierung mit käuflicher BH₃ · THF-Lösung. – ^{b)} Elektrolyt: 1 M KOH in MeOH/THF (1:1). – ^{c)} Isolierte Ausbeute. – ^{d)} Gaschromatographisch geschätzte Ausbeute. – ^{e)} Zusätzlich 35% 3-Chlor-2-methyl-1-propanol. – ^{f)} Sehr viele polare Verbindungen. – ^{g)} Zurückgewonnenes Alken. – ^{h)} Zusätzlich 48% 3-Ethoxy-2-methyl-1-propanol. – ⁱ⁾ Hydroborierung mit selbst hergestellter BH₃ · THF-Lösung. – ^{j)} Zusätzlich 14% 1-Methoxy-2-phenylethan, 39% 1-Methoxy-1-phenylethan, 15% 1,2-Dimethoxy-1-phenylethan. – ^{k)} Zusätzlich 19–42% 2-Phenylethanol. – ^{l)} Zusätzlich 55% 5-Acetoxy-1-pentanol.



Die Möglichkeit der gemischten Kupplung mit funktionalisierten Organoboranen wurde durch Coelektrolyse von **29a** mit 1-Penten aufgezeigt. Man hydroborierte 11-Chlor-1-undecen (**29a**) in Gegenwart eines 10fachen molaren Überschusses an 1-Penten. Anodische Oxidation lieferte 1-Chlorhexadecan (**42**) mit 60% Ausbeute, bezogen auf **29a**.

Die Ergebnisse der anodischen Kupplung substituierter Alkene über Organoborane lassen sich wie folgt zusammenfassen: Mit alkoxy-, acetoxy- oder chlosubstituierten Alkenen werden gute Dimerenausbeuten erzielt, der Bromid- bzw. der Arylrest eignen sich wegen konkurrierender Substitutionen bzw. Folgeoxidationen weniger gut, auf Nitrile ist die Methode nicht anwendbar. Gegenüber der Kolbe-Elektrolyse ergeben sich Vorteile bei der Kupplung funktionalisierter kurzkettiger Reste. Beispielsweise lassen sich durch Kolbe-Elektrolyse 1,6-Diethoxyhexan in nur 30proz. Ausbeute und 1,6-Dichlorhexan überhaupt nicht darstellen²⁴. Dagegen liefert die Kolbe-Elektrolyse 1,8-Dichloroctadecan in 82proz. Ausbeute²⁴. Ganz allgemein behindern langkettige Alkylgruppen in Trialkylboranen die anodische Kupplung. Möglicherweise erschweren sie die Elektronenübertragung auf den Boratkomplex.

Die anodische Oxidation von Boralkylen zur Kupplung der Alkylreste führt in befriedigenden bis guten Ausbeuten zu symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen. Sie ist der chemischen Kupplung der Borane mit Silbernitrat ebenbürtig, z. T. überlegen. Ihre Vorteile liegen: a) im Verzicht auf teure Reagenzien (Silbersalze), b) in der schonenden Reaktionsführung (tiefe Temperaturen) und c) in der Einfachheit der Aufarbeitung.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, insbesondere für ein Doktorandenstipendium an G. Schlegel. Herrn Dr. *H. Luftmann* sind wir für Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren verpflichtet.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 177, 257, 421. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol PMX 60, Varian HA 100, Bruker WH 300 (TMS als innerer Standard). – Massenspektren: MAT SM 1 (Varian), Varian CH 7, Varian GC/MS-System MAT 111. – Gaschromatographische Analysen: Varian Modell 1440, Schreiber BD 7 (Kipp und Zonen), Minigrator Autolab (Spectra Physics); Glassäulen, *d* = 2 mm, Belegung auf Chromosorb W: 1.4 m, 4% SE 30 (Säule 1); 4 m, 4% SE 30 (Säule 2); 1.7 m, 4% OV 225 (Säule 3); 1.7 m, 4% OV 17 (Säule 4); 1.7 m, 5% FFAP (Säule 5). – Kapillar-Gaschromatographische Analysen: Varian Modell 3700, Schreiber BD 8 (Kipp und Zonen); 25 m, *d* = 0.3 mm, 0.3% SE 30²⁵ (Säule 6). – Gaschromatographische Trennungen: Varian Modell P-90; 3 m, Glassäule, *d* = 6 mm, 15% SE 30 auf WAW DMCS 100/120. – Schmelzpunkte: Mikroheiztisch Optische Werke Reichert AG, Wien. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium M. Beller, Göttingen, sowie CHN-Analyser Typ 240 (Perkin-Elmer). – Analytische Dünnschichtchromatographie: DC-Folien, Polygram SIL G/UV (Machery-Nagel); DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254 (Merck). – Flüssigkeitschromatographische Trennungen: Glasrohre (*d* = 1.5–6 cm) mit Kieselgel (Merck); halbpräparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC): Hochdruckpumpe M 600 A, Injektor U 6 K (Waters), Metallsäule (50 cm, *d* = 8 mm), Füllmaterial: Kieselgel Si 60, 7 µm; Detektor: Differential-Refraktometer 5100 (Knauer), Flachsreiber 300 (Abimed). – Elektroanalytik – Cyclische Voltammetrie: Wenking Potentiostat Modell 68 FR 0.5 (Bank), Funktionsgenerator Modell 133 (Wavetek), X-Y-Schreiber Modell 7045 A (Hewlett-Packard). – Rotierende Scheibenelektrode: Motor Mo-

dell 1885 (Beckmann). – Präparative Elektrolyse: Galvanostatische Arbeitsweise an den Potentiostaten HN 600–600 (Heinzinger), TN 250–1250 (Heri), bei Potentialkontrolle Wenking-Potentiostat: 3 A, 60 V (Bank); Gleichstromintegrator (Eigenbau²⁶⁾), Kühlung mit TK 30 D (Lauda) und MC 5 (Colora). Elektrolysiert wurde in verschiedenen selbst entworfenen gasdichten All-Glas-Zellen mit Normschliffen (Inhalt 50–100 ml). Elektrodenzuleitungen wurden über „Quick-Fits“ abgedichtet, Gas- und Flüssigkeitsaustausch erfolgten mit Hilfe von Spritzen und Septa (EGA-Chemie).

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders vermerkt, nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Für Messungen wurde analysenreines Methanol und Acetonitril (Merck) benutzt. Käufliche Ausgangsverbindungen wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit überprüft.

1. Elektroanalytische Untersuchungen

Die Messungen werden mit $0.5 \cdot 10^{-3}$ bis $20 \cdot 10^{-3}$ M Boranlösungen meist in Methanol/THF unter strengem Luftsauerstoffausschluß (Septum-Technik) durchgeführt. Man oxidiert im Bereich 0 bis +2.0 V (gegen gKE) meist mit 160 mV/s. Die Nucleophile werden jeweils zunächst im Unterschub, dann im Überschub zugegeben und die Voltammogramme aufgezeichnet.

Die Ergebnisse der Tributylboran-Oxidation an der Glaskohlenstoff-Elektrode sind in Tab. 1 zusammengefaßt. An Platin-Elektroden werden die Messungen durch hohe Grundströme in Gegenwart der Nucleophile gestört. Einige Ergebnisse von dennoch auswertbaren Voltammogrammen sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11. Oxidationspotentiale von Organoboranen an Platin

Organoboran	Grundelektrolyt	Zusätzliches Nucleophil	E_p [V]
1, 5	0.1 M LiClO ₄ in MeOH	–	+1.5
5	0.1 M LiClO ₄ in MeOH	CN [–] a)	+1.2
1	0.1 M LiClO ₄ in MeOH	OH [–] a)	+0.5 ^{c)}
5	0.1 M LiClO ₄ in CH ₃ CN/THF (1:1)	F [–] b)	+1.1
17	0.1 M LiClO ₄ in CH ₃ CN/THF (1:1)	–	–0.4 ^{d)}

a) Als Natriumsalze. – b) Als NBu₄F. – c) Sehr breiter Peak. – d) Voltammogramm im Bereich –0.6 bis +1.0 V; niedriges Potential, da B–H-Bindung in 17 oxidiert wird.

Die Versuche mit der rotierenden Scheibenelektrode werden an einer hochpolierten Glaskohlenstoff-Elektrode (Fläche 28 mm²), die in einen Teflonzylinder eingebettet ist, durchgeführt. Man mißt die Grenzströme für die Oxidation von 1 bei Umdrehungsgeschwindigkeiten von 36 bis 81 Ups. Man findet im Rahmen der Meßgenauigkeit, daß der Grenzstrom der Wurzel aus der Umdrehungsgeschwindigkeit proportional ist. Die Oxidation von 1 ist also diffusionskontrolliert²⁷⁾, d. h. es gibt keine Anzeichen einer kinetischen Hemmung. Zur Bestimmung der bei der Oxidation von 1 übertragenen Zahl der Elektronen n werden jeweils $0.5 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen von 1 und vom Natrium Salz des (4-Chlorphenyl)formylacetonitrils (43) in 0.1 M NaClO₄ und 0.01 M NaOH in Methanol an der rotierenden Scheibenelektrode vermessen. Als Grenzströme i_g erhält man (bei 49 Ups): $i_g(43) = 1.52 \text{ mA} \pm 0.02 \text{ mA}$, $i_g(1) = 5.3 \text{ mA} \pm 1.6 \text{ mA}$.

2. Präparative Oxidation von unsubstituierten Organoboranen

Darstellung der Organoborane: Die zur Hydroborierung eingesetzten Olefine werden zuvor über wenig Lithiumaluminiumhydrid destilliert, um Spuren von Feuchtigkeit und Peroxiden zu

zerstören. Im allgemeinen verwendet man zur Hydroborierung eine Lösung von Borwasserstoff in Tetrahydrofuran ($\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$), entweder die käufliche 1 M Lösung (Aldrich) oder eine selbst hergestellte, etwa 1.8 M Lösung²⁸⁾, die wesentlich besser geeignet ist. Als Apparatur dient im allgemeinen ein 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer. Die Glasschliffe werden gefettet und die übrigen Öffnungen mit Septa (EGA) verschlossen. Nach Zusammensetzen der noch heißen Apparatur wird diese i. Vak. nochmals ausgeheizt, mehrfach mit Argon gespült und evakuiert. Die Umsetzungen werden unter einem statischen Argon-Überdruck durchgeführt. Flüssige Komponenten werden über Nadeln durch die Septa eingeführt oder entnommen.

Die Organoborane werden auf zwei Wegen gewonnen: *Weg I*: Man tropft zu 60 mmol Olefin in 10 ml über Kalium getrocknetem THF langsam während 30 min unter Rühren bei 0°C 20 ml ca. 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung. Zeigt nach 2 h eine Probe im NMR-Spektrum noch Signale für olefinische Protonen, wird weitere $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung zugetropft. Nach 5 h gibt man 4 ml absol. Methanol zu, um überschüssiges BH_3 zu zerstören. Die Hydroborierungsmischung wird darauf in die ebenfalls mit Argon gefüllte Elektrolysezelle übergeführt oder mit chemischen Oxidantien umgesetzt.

*Weg II*²⁹⁾: 16 mmol Natriumborhydrid werden in 20 ml Diglyme (destilliert über CaH_2) suspendiert und 50 mmol Olefin zugegeben. Man tropft dann unter Rühren während 30 min 20 mmol frisch destilliertes Bortrifluorid-Etherat so zu, daß die Innentemp. 25°C nicht übersteigt. Man läßt noch 1.5 h rühren und überprüft den Umsatz, indem man eine Probe NMR-spektroskopisch untersucht. Stichprobenartig überprüft man den Umsatz durch Oxidation einer Probe (entnommen mit argongespülter Spritze) mit alkalischer H_2O_2 -Lösung³⁰⁾. Dazu nimmt man 10 ml der Hydroborierungslösung ab, gibt sie zu 4 ml 3 N NaOH, tropft bei 0°C 4 ml 30proz. H_2O_2 zu und erwärmt im Wasserbad 30 min auf 40–50°C. Man läßt abkühlen, sättigt mit K_2CO_3 und ethert aus (3 × 40 ml). Nach Zugabe von 2.000 g Octanol oder Decanol als inneren Standard ermittelt man den Gehalt an Alkohol (damit den Umsatz der Hydroborierung) durch GC-Eichung (Säule 3).

Anodische Oxidation von Trioctylboran (5): Anhand der Hydroborierung von 1-Octen und der Oxidation von 5 wird eine Optimierung der Methode vorgenommen. Im allgemeinen werden 5.6 g (50 mmol) 1-Octen wie oben angegeben hydroboriert (Weg I) und die Hälfte der Hydroborierungslösung in die Elektrolysezelle übergeführt. Man gibt den Grundelektrolyten durch das Septum zu und elektrolysiert meistens unter Stromkontrolle, bis GC-Proben keine weitere Zunahme an 10 zeigen (i. a. 4.5 F/mol 5). Potentialkontrolliertes Arbeiten erwies sich wegen Elektrodenpassivierung als ungünstig. Zur Aufarbeitung wird mit konz. NaCl-Lösung versetzt und mit Ether extrahiert. Die Ausbeuten werden meist durch GC-Eichung mit Dodecan als Standard bestimmt (Säulen 1 und 2). In einigen Fällen wird der Ether im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Bei den Kohlenwasserstoffen wie 10 sind die isolierten Ausbeuten ebenso hoch wie die GC-geeichten. Die Ergebnisse einiger Elektrolysen sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Anodische Oxidation der Trialkylborane 1–5: Die Olefine 1-Penten, 1-Hexen und 1-Hepten werden wie für 1-Octen beschrieben hydroboriert und oxidiert. Die besten Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

1-Hexen wird darüber hinaus nach Weg II mit NaBH_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ hydroboriert. Man zersetzt überschüssiges NaBH_4 mit Wasser und elektrolysiert in KOH/MeOH. Dabei erhält man neben 23.9% 8 noch 45% 1-Hexanol (Ausbeute gaschromatographisch durch Eichung mit 1-Octanol auf Säule 3 bestimmt).

Tributylboran (1) wird als 1 M Lösung in THF (Aldrich) eingesetzt und in KOH/MeOH wie die anderen Borane oxidiert. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Octans (6) wird auf den Säulen 2 und 6

Tab. 12. Elektrolysen von Trioctylboran (5)

Nr.	Elektrode	Grundelektrolyt	\bar{I} $\left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right]$	U_{kl} [V]	C_8H_{16} ^{b,d)} $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}^b)\text{C}_{16}\text{H}_{34}c)$	Produktausbeute (%) ^{a)}
1	Blei	1 M KOH in MeOH/THF (1:1)	25	18	40	25
2	Ti/TiO ₂ /RuO ₂ ^{e)}	1 M KOH in H ₂ O/THF (1:1)	20	4,4	40	1
3	Ti/TiO ₂ /RuO ₂ ^{e)}	1 M KOH in H ₂ O/CH ₃ CN/THF (1:1:1)	40	4	30	38
4	Graphit	1,5 M NaF in H ₂ O/THF (5:3)	5	17	25	10
5	Graphit	1 M KOH in MeOH/THF (1:1)	20	40	20	5
6	Nickel	1 M KOH in MeOH/THF (1:1)	12,5	12	50	8
7	Glassy Carbon	1 M KOH in MeOH/THF (1:1)	25	26	40	10
8	Silber	1 M KOH in MeOH/THF (1:1)	12,5	3,1	50	8
9	Silber	0,1 M NaClO ₄ , KF in CH ₃ CN/THF (1:1)	7	10	50	1
10	Silber-Pulver ^{f)}	1 M KOH in H ₂ O/THF (10:1)	—	12	40	10
11	C 4#)	0,5 M NaOH in H ₂ O/CH ₃ CN/THF (3:3:1)	—	1,2	40	15
12	Platin	4 M LiClO ₄ in MeOH/THF (2:1)	12,5	6	30	5
13	Platin	0,1 M TBA · PF ₆ , 0,5 M KO ^t Bu in <i>t</i> BuOH/THF (2:2) ^{h)}	12,5	187	40	4
14	Platin	0,1 M LiClO ₄ , 0,05 M <i>n</i> -BuNH ₂ in MeOH	10	7	25	—
15	Platin	1 M KOH in MeOH/THF (2:1)	25	13,5	45	5
16	Platin	0,1 M LiClO ₄ , 1,2 M NaCN in MeOH/THF (1:1)	6	6,5	30	—
17	Platin	0,1 M LiClO ₄ , 1,2 M NaCN in CH ₃ CN/THF (1:1)	7	95	30	—
18	Platin	1 M KOH in MeOH/THF (3:1)	10	3	25	5
19	Platin	1 M KOH in MeOH/THF (2:1)	12,5	4,3	50	38
20	Platin	0,05 M LiClO ₄ , 0,1 M NBu ₄ F in CH ₃ CN/THF (1:2)	5	5,7	30	—
21	Platin ^{g)}	2 M KOH in MeOH/THF (2:1)	40	11	5	—

a) Ausbeute bezogen auf Olefin. — b) Ausbeute geschätzt nach GC. — c) Ausbeuten nach GC-Eichung mit C₁₂H₂₆ als Standard; bei Nr. 7, 15 und 19: isolierte Ausbeuten. — d) Nach GC/MS in Octen zwischen 5 und 10% Octan. — e) Beschichtung mit Titandioxid/Rutheniumdioxid-Mischung nach L. D. Burke und O. J. Murphy, J. Electroanal. Chem. **112**, 39 (1980): Das Titanblech wird mit Aceton entfettet, in Königswasser 10 min bei +40°C geätzt; mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. 250 mg (1,088 mmol) RuCl₃ · x H₂O (Rutheniumgehalt: 44%) werden in 25 ml 25proz. Salzsäure gelöst, die Lösung wird bis fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig Isopropylalkohol aufgenommen. Zu dieser Paste werden 1,12 g (1,088 mmol) 15proz. TiCl₃-Lösung in Salzsäure gegeben. Die ölige Mischung wird auf das Titanblech einseitig aufgetragen, dann wird 10 min bei 420°C getrocknet. Dieser Vorgang wird 3 mal wiederholt, worauf das Blech 4 h auf 420°C erhitzt wird. Der schwarze Belag ist sehr haltbar, sofern nicht in Methanol elektrolysiert wird (L. D. Burke und O. J. Murphy, J. Electroanal. Chem. **101**, 351 (1979)). — f) Elektrolyse in Umlaufzelle mit selbst konstruiertem Silberpulver-Festbett (Kontaktierung mit Platindraht; Gegenelektrode in Glockendiaphragma), Schlauchpumpe (vgl. E. Heitz und G. Kreysa, Grundlagen der technischen Elektrochemie, S. 121–123, Verlag Chemie, Weinheim 1978). — g) C 4 = Bezeichnung für kommerzielle Ti/TiO₂/RuO₂-Elektrode der Fa. Conrady, Nürnberg; wir danken für die Überlassung einer Elektrode. — h) Dieser Grundelektrolyt wurde wegen seiner relativ hohen Leitfähigkeit gewählt (im Vergleich zu reinem *t*BuOH). — i) Die Ausbeute schwankte in mehreren Versuchen zwischen 18 und 47%. — j) Die Hydroborierung wurde statt mit der kommerziell erhältlichen 1 M BH₃ · THF-Lösung (Aldrich) mit selbst hergestellter 1,8 M BH₃ · THF-Lösung vorgenommen.

gegen Decan geeicht. Die Kohlenwasserstoffe **6**–**10** werden durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben auf Säule 1 und 2 sowie durch ihre Massenspektren identifiziert.

n-Octan (**6**): MS (70 eV): $m/e = 114$ (6%, M^+), 85 (41), 71 (30), 57 (41), 43 (100).

Isooctan: MS (70 eV): $m/e = 114$ (1.2%, M^+), 99 (1), 85 (61), 84 (23), 71 (5), 57 (82), 56 (40), 43 (100).

n-Decan (**7**): MS (70 eV): $m/e = 142$ (2.2%, M^+), 113 (2), 99 (5.5), 85 (23), 71 (37), 57 (100), 43 (85.5).

Isodecan: MS (70 eV): $m/e = 142$ (0.9%, M^+), 99 (6), 98 (18), 71 (45), 70 (40), 57 (100), 56 (35), 43 (85), 41 (50).

n-Dodecan (**8**): MS (70 eV): $m/e = 170$ (2.5%, M^+), 141 (1), 127 (4), 113 (4), 85 (45), 71 (88), 57 (100), 43 (97).

Isododecan: MS (70 eV): $m/e = 170$ (0.5%, M^+), 155 (1), 113 (4), 112 (7.6), 85 (36), 84 (22), 71 (68), 57 (87), 43 (100).

n-Tetradecan (**9**): MS (70 eV): $m/e = 198$ (0.5%, M^+), 169 (0.2), 155 (0.3), 141 (1), 127 (1.5), 113 (3), 99 (6), 85 (33), 71 (60), 57 (100), 43 (72).

Isotetradecan: MS (70 eV): $m/e = 198$ (M^+ , fehlt), 155 (0.2%), 127 (2.5), 126 (5), 113 (2), 99 (4), 98 (8), 85 (25), 71 (40), 57 (100), 43 (48).

n-Hexadecan (**10**): MS (70 eV): $m/e = 226$ (1%, M^+), 197 (0.5), 183 (0.5), 169 (0.5), 155 (1), 141 (2), 127 (3), 113 (6), 99 (11), 85 (42), 71 (67), 57 (100), 43 (71).

Isohexadecan: MS (70 eV): $m/e = 226$ (0.15%, M^+), 211 (0.3), 169 (1), 113 (10), 99 (5), 85 (28), 71 (67), 57 (100), 43 (63).

Umsetzung von Tri(*n*-alkyl)boranen mit chemischen Oxidantien

5 und H_2O_2 : Zu 5.0 mmol **5**, gelöst in THF, werden unter Rühren bei 0°C *vorsichtig* 2.0 g (18 mmol) 30proz. H_2O_2 -Lösung gegeben. Um Explosionen zu vermeiden, muß überschüssiges BH_3 vorher durch Zugabe von 2 ml absol. Methanol hydrolysiert werden. Nach Beendigung der H_2O_2 -Zugabe wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man verdünnt mit gesätt. NaCl-Lösung und extrahiert mit Ether. Nach GC-Analyse (Säule 1, Standard Dodecan) der Etherphase entstehen 2.25 mmol (30%) **10** und (Säule 3, Standard Decanol) 4.2 mmol (28%) 1-Octanol. Der Alkohol wird durch Retentionsvergleich mit einer authentischen Probe gaschromatographisch (Säule 3 und 4) identifiziert. Ähnlich wird **5** mit 30proz. H_2O_2 -Lösung bei -50°C und bei Raumtemp. (Wasserbad) oxidiert. Die Ergebnisse findet man in Tab. 4.

5 und Fentons Reagenz: Man überführt 1.5 mmol **5**, gelöst in THF, in eine Lösung von 0.015 g (0.10 mmol) $FeSO_4$ in 5 ml Wasser. Darauf tropft man 0.68 g (6 mmol) 30proz. H_2O_2 -Lösung bei 0°C unter Rühren zu. Nach heftiger Reaktion und Gelbfärbung der Lösung (Fe^{3+}) läßt man noch 1 h rühren und arbeitet dann wie oben auf. Man erhält nach GC-Eichung 42.3% **10** und 20% 1-Octanol. Die gleiche Reaktion wurde mit 1.5 g $FeSO_4$ durchgeführt (Tab. 4).

5 und Cer(IV)-ammonium-sulfat: Zur Lösung von 4.64 g (10 mmol) $Ce(NH_4)_2(SO_4)_3$ in 20 ml Wasser gibt man unter Rühren bei 0°C 1.5 mmol **5** (in THF gelöst), rührt noch 1 h bei Raumtemp. und arbeitet wie oben auf. Die GC-Eichung ergibt 12% **10** und 25% 1-Octanol (geschätzt). Daneben findet man noch eine Vielzahl polarer Produkte, die nicht identifiziert werden (DC mit Laufmittel CH_2Cl_2 /Essigester 2:1, 9 Produkte).

5 und Nickelperoxid: 2.6 g Nickelperoxid³¹⁾ (4.5 mmol Sauerstoff nach Titration) werden in 5 ml Wasser suspendiert. Unter Rühren werden 3 mmol **5** bei 0°C zugegeben. Man läßt 3 h bei Raumtemp. rühren, filtriert, arbeitet wie oben auf und erhält nach GC-Eichung 10% **10** neben etwa 50% 1-Octen (GC-Schätzung, Säule 2).

Umsetzung der Trialkylborane 1–4 mit H₂O₂: Die übrigen Trialkylborane werden, wie für **5** beschrieben, mit H₂O₂ umgesetzt. Die entstehenden Alkohole werden durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben gaschromatographisch (Säulen 3 und 4) identifiziert. Die Ausbeuten an Kupplungsprodukt und Alkohol sind Tab. 5 zu entnehmen. Vorsicht ist geboten, wenn H₂O₂ in großem Überschuss verwendet wird. Beim Ausschütteln gelangt ein großer Teil davon in die Etherphase; es wird nicht durch MgSO₄ gebunden. Dadurch liegen nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer Alkohol, Kohlenwasserstoff und fast 100proz. H₂O₂ vor (2 Phasen); die Mischung kann bei der Destillation explodieren!

Oxidation von Tris(2-methylhexyl)boran (11): 3.4 g (35 mmol) käufliches 2-Methyl-1-hexen werden nach Weg I mit 7 ml (ca. 12.5 mmol) 1.8 M BH₃ · THF-Lösung hydroboriert. Überschüssiger Borwasserstoff wird durch Zugabe von 5 ml Methanol unter starker H₂-Entwicklung beseitigt. 4/7 der Hydroborierungslösung (6.7 mmol **11**) werden zu 25 ml 2 N KOH/MeOH gegeben. Es wird bei 40 mA/cm² bis zum Verbrauch von 0.1 F an Platin bei 5 °C elektrolysiert. Aufarbeitung wie oben ergibt nach GC-Eichung (Standard Hexadecan, Säule 1) 77% **12** und 2.4% eines Isomeren. Trocknen des Etherextraktes und Kugelrohrdestillation des Etherrückstands ergibt bei 130 °C/14 Torr 1.55 g (7.83 mmol, 78%) **12** (incl. Isomeres).

5,8-Dimethyldodecan (12): $n_D^{22} = 1.4281$ (Lit.³²) $n_D^{25} = 1.4270$. – IR (Film): 2960, 2930, 2870, 2850, 1470, 1380, 725 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (m, 12H), 1.25 (m, 16H), 1.6 (m, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 198 (2.5%, M⁺), 183 (2), 169 (1.4), 141 (24), 99 (12), 85 (81), 71 (57), 57 (96), 43 (100).

Oxidation von 11 mit H₂O₂: 3/7 der Hydroborierungslösung (5.0 mmol **11**) werden, wie oben beschrieben, mit 5.0 g (44 mmol) 30proz. H₂O₂-Lösung umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung liefert **12** mit 35% Ausb. (GC-Eichung). Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer konnte man durch Kugelrohrdestillation bei 82–83 °C/20 Torr 0.89 g (7.7 mmol, 51%) **13** isolieren.

2-Methyl-1-hexanol (13): $n_D^{20} = 1.4228$ (Lit.³³) $n_D^{20} = 1.4226$, Sdp. 82–83 °C/20 Torr (Lit.³³) 71–72 °C/15 Torr. – IR (Film): 3350, 2980, 2930, 2870, 2855, 1470, 1455, 1380, 1040 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (d + t, 6H), 1.2–2.1 (m, 8H), 3.5 (d, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 116 (M⁺, fehlt), 98 (3%), 85 (14), 69 (17), 57 (21), 56 (30), 43 (100). – Bei der Oxidation von **11** tritt als kleiner Vorpeak des Kupplungsproduktes **12** (GC-Säule 1,2) ein Isomeres auf, bei dem es sich wahrscheinlich um 5,5,7-Trimethylundecan handelt: MS (70 eV): *m/e* = 156 (2%), 155 (23), 154 (12), 113 (7), 112 (4), 99 (15), 85 (43), 71 (51), 57 (100), 43 (59).

Oxidation von Tricyclopentylboran (14): 3.4 g (50 mmol) Cyclopenten werden, wie oben beschrieben (Weg I), mit 20 ml ca. 1 M BH₃ · THF-Lösung hydroboriert und nach Zugabe von 4 ml Methanol je zur Hälfte anodisch oxidiert bzw. mit H₂O₂ umgesetzt (jeweils 8.33 mmol **14**). Elektrolyse von 8.33 mmol **14** in 25 ml 2 M KOH/MeOH ergibt nach GC-Eichung 8–19% des Kupplungsproduktes **15** und nach GC-Schätzung 15% Cyclopentanol. Darüber hinaus findet man Cyclopenten und mehrere polare Verbindungen, die weiter nicht identifiziert werden. Isolierung durch Säulenfiltration über Kieselgel (Petrolether) und nachfolgende Kugelrohrdestillation bei 70 °C/16 Torr (Lit.³⁴) 66.5 °C/12 Torr liefert 0.35 g (2.5 mmol, 10%) **15**. Die Verwendung der selbst hergestellten 1.8 M BH₃ · THF-Lösung erhöht nicht die Ausb. an **15**.

Bicyclopentyl (15): $n_D^{21} = 1.4652$ (Lit.³⁴) $n_D^{19} = 1.4655$. – IR (Film): 2950, 2865, 1470, 1450 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0 (m, 8H), 1.2–1.4 (m, 2H), 1.3–1.7 (m, 8H). – MS (70 eV): *m/e* = 138 (3.5%, M⁺), 109 (11), 96 (43), 95 (48), 82 (59), 81 (46), 68 (100), 67 (99), 41 (68). – Zu den restlichen 8.33 mmol **14** in THF werden 3.4 g (30 mmol) 30proz. H₂O₂-Lösung bei 0 °C getropft. Man erhält laut GC (Säule 1) nur zwei Produkte, nämlich 24% **15** und 50% Cyclopentanol (**16**) (GC-Schätzung).

Cyclopentanol (16): Ausb. 0.84 g (9.8 mmol, 39%), Sdp. 59–60°C/14 Torr (Lit.³⁵) 53°C/10 Torr), $n_D^{22} = 1.4525$ (Lit.³⁵) 1.4531). – IR (Film): 3340, 2950, 2830, 1450, 1435, 1340, 990 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (m, 8H), 2.3 (s, 1H), 4.25 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 86$ (11%, M^+), 68 (14), 67 (16), 58 (30), 57 (100), 44 (83), 41 (31).

Oxidation von Dicyclohexylboran (17): 10.66 g (0.13 mmol) Cyclohexen werden bei -15°C mit 70 ml (70 mmol) 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hydroboriert. Man entnimmt 10 ml der Lösung und oxidiert sie mit alkalischer H_2O_2 -Lösung (Weg II). GC-Eichung mit 1-Octanol als Standard ergibt 86proz. Umsatz des Olefins (Säule 3).

20 ml Hydroborierungslösung (6.5 mmol 17) werden bei 0°C und einer Stromdichte von 40 mA/cm^2 bis zu einem Verbrauch von 90 mF an Platin oxidiert (Klemmenspannung 7.5 V, Grundelektrolyt 2 M KOH in Methanol). Nach GC-Eichung (Standard Hexadecan, Säule 1) erhält man 4.6 mmol (47%) 18, das durch sein Massenspektrum und Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wird. Anodische Oxidation bei einer Stromdichte von 15 mA/cm^2 ebenfalls an Platin ergibt 20% 18. Elektrolyse an Graphit (Stromdichte 40 mA/cm^2) liefert 8.5% 18. Bei allen Elektrolysen tritt Cyclohexanol mit 5–10% Ausb. (GC-Eichung gegen 1-Octanol) als Nebenprodukt auf; es wird durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert. Die Verwendung von selbst hergestellter (1.8 M) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung führt nicht zu einer Ausbeuteerhöhung an 18.

Bicyclohexyl (18): MS (70 eV)³⁶: $m/e = 166$ (10%, M^+), 147 (0.9), 123 (1), 109 (3), 96 (6), 83 (56), 82 (100), 67 (56), 55 (63), 41 (18).

Zu 10 ml obiger Hydroborierungslösung (3.25 mmol 17) werden äußerst vorsichtig 1.7 g (15 mmol) 30proz. H_2O_2 -Lösung gegeben. Sehr heftige Reaktion! Man erhält 37% 18 und 35% Cyclohexanol (19).

3. Darstellung gemischter Kupplungsprodukte

Oxidation von Dicyclohexyloctylboran (20): Man tropft zu 8.2 g (100 mmol) Cyclohexen bei -15°C unter Rühren 50 ml 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung. Nach 1 h gibt man bei 0°C 5.6 g (50 mmol) 1-Octen zu. Je 20% der Hydroborierungslösung werden anodisch oder mit H_2O_2 oxidiert. Bei 0°C werden 10 mmol 20 in THF an Platin bis zu einem Ladungsverbrauch von 30 mF oxidiert (Stromdichte 20 mA/cm^2 , Klemmenspannung 5–8 V). Man erhält 20% 18, 2.4% 10 und 2.85% gemischtes Kupplungsprodukt 21 (GC-Eichung, Standard Octadecan, Säule 1). 21 wird durch sein Massenspektrum, das mit dem in der Literatur³⁷) angegebenen übereinstimmt, identifiziert.

1-Cyclohexyloctan (21): MS (70 eV): $m/e = 196$ (2.5%, M^+), 113 (1), 112 (2), 98 (7), 83 (100), 87 (73), 67 (24), 55 (75), 43 (15), 41 (25).

Oxidation von Cyclohexylhexyl(1,1,2-trimethylpropyl)boran (22): Die Darstellung erfolgt analog der Literaturvorschrift³⁸). 2.1 g (25 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten werden mit 25 ml 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung bei Raumtemp. 2.5 h gerührt. Dann wird auf -10°C abgekühlt. Danach werden 2.05 g (25 mmol) Cyclohexen zugegossen. Nach 75 min gibt man bei -10°C 2.1 g (25 mmol) 1-Hexen zu und rührt weitere 2 h.

18 ml (13.5 mmol) Hydroborierungsmischung werden zu 25 ml 2 M KOH/MeOH gegeben. Bei 0°C wird an Platin bis zu einem Verbrauch von 60 mF bei einer Stromdichte von 20 mA/cm^2 elektrolysiert. Man erhält nach GC-Eichung (Standard Hexadecan; Säule 1) 7.2 g 8, 8.6% 18 und 8.65% des gemischten Kupplungsprodukts 24, das durch sein eindeutiges Massenspektrum identifiziert wird. Daneben findet man weitere nicht identifizierte Produkte und die Olefine als Hauptprodukte (Säule 6).

Hexylcyclohexan (24): MS (70 eV): $m/e = 168$ (13%, M^+), 111 (3.5), 97 (12), 84 (30), 83 (98), 82 (96), 57 (35), 55 (100), 41 (44), übereinstimmend mit der Literatur³⁶).

3.0 mmol **22**, gelöst in THF, werden in eine Lösung von 2.24 g KOH in 20 ml Methanol gegeben. Man fügt tropfenweise 2.04 g (12 mmol) Silbernitrat in 3 ml Wasser zu, woraufhin die Temp. von +2 auf 25 °C steigt. Aufarbeitung durch Etherextraktion ergibt nach GC-Eichung 12.7% **8**, 14.0% **18** und 24.1% **24**.

Oxidation von Cyclohexyloctyl(1,1,2-trimethylpropyl)boran (23): Man gibt, wie vorhergehend beschrieben, zu 25 mmol 2,3-Dimethyl-2-buten 25 ml 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung. Zu dieser Thexylboranlösung werden nacheinander 25 mmol Cyclohexen und 2.8 g (25 mmol) 1-Octen gegeben. Die anodische Oxidation erfolgt wie für **22** angegeben. An Platin erhält man 2.6% **18**, 4.7% **10** und 3.1% **21**.

Oxidation mit AgNO_3 , liefert 2.2% **18**, 4.8% **10** und 8.78% **21** (GC-Eichung mit Octadecan als Standard).

Oxidation einer Mischung aus Trihexylboran (3) und Trioctylboran (5): In getrennten Ansätzen werden nach Weg I 2.52 g (30 mmol) 1-Hexen und 3.36 g (30 mmol) 1-Octen mit 10 ml 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hydroboriert. Nach 2 h werden die Ansätze vereinigt, und jeweils die Hälfte wird für die anodische Oxidation und für die H_2O_2 -Oxidation verwendet. Die Elektrolyse liefert in einer Gesamtausb. von 45% die Kupplungsprodukte **8**, **9** und **10** im Verhältnis 1:2:1 (GC-Eichung, Säule 1). Das gleiche Produktverhältnis wird bei der Oxidation mit neutralem H_2O_2 beobachtet, Gesamtausb. hier 29%.

Darstellung von 5-Methylundecan (25) durch gemischte Kupplung: Zu einer Mischung aus 0.196 g (2.00 mmol) 2-Methyl-1-hexen und 0.70 g (10 mmol) 1-Penten in 10 ml THF werden bei 0 °C 9 ml (16 mmol) etwa 1.8 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren tropft man weitere 2.1 g (30 mmol) 1-Penten zu. Überschüssiger Borwasserstoff wird durch Zugabe von 6 ml Methanol zerstört. Man überführt die Hydroborierungsmischung in 25 ml 2 M KOH/MeOH und elektrolysiert bei +5 °C an Platin bis zum Verbrauch von 130 mF. GC-Eichung (Standard Hexadecan, Säule 1) ergibt neben 60% Decan (**7**) zu 52% **25**. Nach Extraktion mit Ether wird **25** durch sorgfältige Spaltrohrdestillation (Dauer 2 Tage) von in großem Überschuß vorhandenem **7** getrennt. Man erhielt nach Kugelrohrdestillation des Rückstands aus dem Spalt der Kolonne 60 mg GC-reines **25**. $n_D^{20} = 1.4214$ (Lit.³⁹ 1.4217), Sdp. 80–90 °C/15 Torr (Kugelrohrdestillation) (Lit.³⁹ 95.5 °C/17 Torr). – IR (Film): 2980, 2930, 2870, 2855, 1470, 1455, 1260, 805 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (d + t, 9H), 1.35 (schmales m, 16H), 1.5–2.1 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 170$ (M^+ , fehlt), 113 (5%), 112 (8), 85 (28), 71 (56), 57 (80), 43 (100).

4. Oxidation von Boralkylen mit substituierten Resten

Darstellung der substituierten Alkene 27, 28

3-Methyl-3-butennitril (27): 9.06 g (0.10 mol) 2-Methylallylchlorid (**26**) werden mit 4.9 g (0.10 mol) NaCN in 50 ml DMSO 4 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen gibt man 100 ml Wasser zu, ethert mehrfach aus, trocknet die Etherextrakte über MgSO_4 und destilliert den Etherrückstand unter Normaldruck. Man erhält 3.12 g (38.5 mmol, 38%) **27** als Fraktion bei 136–138 °C (Lit.⁴⁰ 134.5–136.5 °C/760 Torr), $n_D^{20} = 1.4200$ (Lit.⁴⁰ 1.4202). – IR (Film): 3070, 2990, 2950, 2920, 2220, 1640, 1445, 1390, 980, 810 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.9$ (schmales m, 3H), 3.15 (schmales m, 2H), 5.0–5.2 (m, 2H). – MS (70 eV): $m/e = 81$ (90%, M^+), 66 (31), 54 (82), 41 (100).

Umsetzungen von **26** mit CuCN in Nitrobenzol oder mit CuCN und KI ohne Lösungsmittel führten nicht zu **27**.

3-Ethoxy-2-methyl-1-propen (28): Nach Lit.⁴⁰ werden 15.1 g (0.167 mol) **26** mit 15.33 g (0.333 mol) Ethanol und 16 g 50proz. Natronlauge (0.20 mol NaOH) 6 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen versetzt man mit 50 ml Wasser und extrahiert mit Ether. Destillation des getrockneten Etherextraktes liefert bei 86–88°C/760 Torr 8.6 g (51%) **28**. $n_D^{20} = 1.470$ (Lit.⁴⁰ 1.4067). – IR (Film): 3070, 2970, 2920, 2850, 1650, 1445, 1370, 1120, 1100, 900 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (t, 3H), 1.75 (schmales m, 3H), 3.51 (q, 2H), 3.93 (schmales m, 2H), 4.85–5.10 (m, 2H). – MS (70 eV): $m/e = 100$ (1.6%, M^+), 85 (7), 72 (19), 71 (16), 56 (93), 43 (61), 42 (65), 41 (94), 31 (100).

11-Chlor-1-undecen (29a): IR (Film): 3070, 2930, 2845, 1635, 1435–1465, 1305, 1290, 900 und 905, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.3$ (m, 12H), 1.4–2.1 (m, 4H), 4.8–5.1 (m, 2H), 5.3–6.1 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 188$ (1.3%, M^+), 161 (2), 118 (10), 104 (40), 83 (35.5), 69 (72), 55 (100), 41 (73).

11-Brom-1-undecen (29b): IR (Film): 3070, 2940, 2850, 1638, 1462, 990 und 995, 640 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.3$ (m, 12H), 1.6–2.2 (m, 4H), 3.33 (t, 2H), 4.73–5.0 (m, 2H), 5.37–6.05 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 232/234$ (0.1%, M^+), 148/150 (26), 97 (30), 83 (42), 69 (87), 55 (100), 41 (70).

5. Oxidation der substituierten Organoborane

Oxidation des Organoborans von 26: 2.72 g (30 mmol) 2-Methylallylchlorid (**26**) werden mit 11 ml 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hydroboriert. Jeweils 1/3 der Hydroborierungslösung wird anodisch oxidiert, mit H_2O_2 oder mit alkalischer Silbernitratlösung umgesetzt. 3.33 mmol des Organoborans, gelöst in 5 ml THF, werden zu 20 ml 2 N KOH/MeOH gegeben und an Platin bei -5°C und einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 (Klemmenspannung 3.6–5.2 V) bis zu einem Verbrauch von 30 mF elektrolysiert. Im Gaschromatogramm (Säule 1) erkennt man ein Hauptprodukt, das Kupplungsprodukt **34**, das durch Kugelrohrdestillation (0.23 g, 1.26 mmol, 25%) aus dem Rückstand des getrockneten Etherextrakts isoliert wird.

1,6-Dichlor-2,5-dimethylhexan (34): Sdp. $95^\circ\text{C}/12$ Torr (Kugelrohrdestillation), $n_D^{20} = 1.4595$. – IR (Film): 2975, 2920, 2860, 1455, 1435, 1375, 725 und 685 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ (d, 6H), 1.2–1.6 (m, 4H), 1.5–2.1 (m, 2H), 3.55 (d, 4H). – MS (70 eV): $m/e = 183$ (M^+ , fehlt), 133 (2%), 105/107 (22/7), 97 (77), 69 (53), 55 (100), 43 (32).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ (183.0) Ber. C 52.46 H 8.80 Gef. C 52.76 H 9.11

3.3 mmol Organoboran, gelöst in THF, werden zu 2.0 g KOH in 25 ml Methanol gegeben und bei 0°C unter Rühren mit 1.5 g AgNO_3 in 1.5 ml Wasser versetzt. Im Gaschromatogramm findet man keinen Peak hinter dem Lösungsmittel.

Zu 3.3 mmol Organoboran, gelöst in THF, werden bei 0°C 1.36 g (12 mmol) 30proz. H_2O_2 -Lösung gegeben. Die übliche Aufarbeitung ergibt nach Kugelrohrdestillation 0.14 g (0.76 mmol, 14%) **34** und 0.38 g (3.5 mmol, 35%) **44**.

3-Chlor-2-methyl-1-propanol (44): Sdp. $74-75^\circ\text{C}/18$ Torr (Lit.⁴¹) $76-78^\circ\text{C}/21$ Torr), $n_D^{21} = 1.4445$ (Lit.⁴¹) $n_D^{25} = 1.4460$. – IR (Film): 3400, 2965, 2920, 2860, 1455, 1370, 725 und 675 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (d, 3H), 1.7–2.1 (m, 1H), 3.5–3.7 (2 d, 4H), 3.8 (s, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 108$ (0.5%, M^+), 90 (5), 72 (38), 57 (75), 55 (35), 43 (94), 42 (100), 41 (98), 31 (95).

Oxidation des Organoborans von 27: 1.78 g (20 mmol) **27** werden mit 4 ml (7.2 mmol) 1.8 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hydroboriert. Die Mischung wird zu 25 ml 2 N KOH/MeOH gegeben und an Platin bis zum Verbrauch von 30 mF elektrolysiert. Der sich sofort dunkelgelb verfärbende Elektrolyt wird mit gesättigter NaCl -Lösung versetzt und mit Ether extrahiert. Im GC (Säule 1) sind etwa 20 Verbindungen zu erkennen, nach GC/MS im Molmassenbereich zwischen 250 und 500.

Oxidation des Organoborans mit H_2O_2 führt ebenfalls zu einem Produktgemisch, in dem der erwartete Alkohol und das Kupplungsprodukt (nach GC/MS) nicht enthalten sind.

Oxidation des Organoborans von 28: 2.3 g (23 mmol) **28** werden mit 10 ml (10 mmol) 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hydroboriert. 7/12 der Hydroborierungsmischung werden an Platin bis zum Verbrauch von 35 mF elektrolysiert. Extraktion mit Ether und Kugelrohrdestillation des Etherrückstands ergibt bei 105°C/3 Torr 0.90 g (4.45 mmol, 66%) **36**, das durch präparative Gaschromatographie gereinigt wird.

1,6-Diethoxy-2,5-dimethylhexan (36): $n_D^{22} = 1.4240$. – IR (Film): 2980, 2915, 2840, 1450, 1370, 1115 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (d, 6H), 1.25 (t, 6H), 1.0–1.9 (m, 6H), 3.3–3.7 (d + q, 8H). – MS (70 eV): $m/e = 203$ (1%, $\text{M}^+ + 1$), 173 (6), 156 (4.5), 110 (23), 99 (47), 59 (100), 55 (58), 41 (30), 31 (40).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (202.2) Ber. C 71.22 H 12.96 Gef. C 71.40 H 13.19

Zu 5/12 der Hydroborierungslösung werden bei 0°C 1.36 g (12 mmol) 30proz. H_2O_2 -Lösung gegeben. Etherextraktion und nachfolgende Kugelrohrdestillation ergibt neben 20% **36** (GC-Schätzung mit Dodecan als Standard) 0.54 g (4.6 mmol, 48%) **45**.

3-Ethoxy-2-methyl-1-propanol (45): Sdp. 55°C/12 Torr, $n_D^{20} = 1.4142$. – IR (Film): 3400, 2960, 2920, 2860, 1460, 1360, 1115, 1040 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.98$ (d, 3H), 1.25 (t, 3H), 1.7–2.1 (m, 1H), 3.1 (s, 1H), 3.4–3.7 (m = d + d + q, 6H). – MS (70 eV): $m/e = 119$ (0.7%, $\text{M}^+ + 1$), 100 (2.5), 89 (11), 85 (11), 72 (25.5), 59 (100), 57 (26).

Oxidation des Organoborans von 29a: 6.6 g (35 mmol) **29a** werden mit 6.5 ml 1.8 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (11.7 mmol BH_3) nach Weg I hydroboriert. Die Hälfte der Mischung wird mit H_2O_2 umgesetzt, die andere Hälfte anodisch oxidiert. Bei der H_2O_2 -Oxidation zeigt sich kaum ein Umsatz; es wird kein Kupplungsprodukt gefunden.

Die Hälfte der Hydroborierungsmischung (5.8 mmol) wird zu 20 ml 2 N KOH in Methanol gegeben und an Platin bis zum Verbrauch von 52.8 mF (Stromdichte 10 mA/cm^2 , Klemmenspannung 28 V, $T = +5^\circ\text{C}$) oxidiert. Dann wird mit Wasser versetzt, mit Ether extrahiert und der getrocknete Extrakt nach Abdampfen des Ethers im Kugelrohr destilliert. Man kann 1.6 g (8.5 mmol, 49%) **29a** zurückgewinnen (80–130°C/1 Torr); aus dem gelblichen Rückstand fiel **37** aus (1.15 g, 3.03 mmol, 35%), aus Methanol farblose Kristalle.

1,2-Dichlordocosan (37): Schmp. 61–62°C. – IR (KBr): 2920, 2850, 1465, 1315, 1292, 1265, 712 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.28$ (m, 36H), 1.5–2.0 (m, 4H), 3.56 (t, 4H). – MS (70 eV): $m/e = 378$ (0.3%, M^+), 343 (1), 175 (5), 161 (7), 147 (10), 133 (12), 119 (14), 111 (18), 105 (21), 97 (60), 91 (65), 83 (72), 77 (82), 69 (>100), 55 (>100), 43 (69).

$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{Cl}_2$ (379.3) Ber. C 69.61 H 11.70 Gef. C 69.63 H 11.92

Wird zur anodischen Oxidation mit käuflicher 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung hergestelltes Organoboran eingesetzt, erreicht man Ausbeuten an **37** von unter 11%. Elektrolyse in 1 M Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol/Acetonitril/THF (6 : 4 : 1) erfordert eine Klemmenspannung von 250 V (Stromdichte 10 mA/cm^2) und liefert nur etwa 5% Kupplungsprodukt.

Oxidation des Organoborans von 29b: 4.66 g (20 mmol) **29b** werden mit 7.5 ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (1 M) hydroboriert. Die Hälfte der Hydroborierungsmischung wird mit H_2O_2 umgesetzt, wobei sich eine Vielzahl von Produkten, jedoch nicht das Kupplungsprodukt bildete. Die andere Hälfte wird mit 20 ml 2 M KOH/MeOH-Lösung an Platin oxidiert. Man erhält sehr viele Produkte, darunter **38**, das bereits während der Elektrolyse ausfällt und abfiltriert wird. Der in der Lösung verbliebene Teil von **38** wird aus dem Etherextrakt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2) isoliert. Insgesamt erhält man 0.28 g (0.60 mmol, 12%) **38** in Form glänzender Plättchen.

1,22-Dibromdocosan (38): Schmp. 72 °C (Lit.⁴²) 72–73 °C). – IR (KBr): 2920, 2850, 1463, 1310, 1285, 1253, 1222, 1194, 712, 638 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.28 (m, 36 H), 1.6–2.05 (m, 4 H), 3.33 (t, 4 H). – MS (70 eV): *m/e* = 466/468/470 (M⁺, fehlt), 387/389 (0.8%), 304/306 (1), 247/249 (3.5), 205/207 (7), 135/137 (45), 111/113 (37), 97 (54), 83 (70), 69 (90), 55 (100), 43 (60).

Oxidation des Organoborans von 30: 9.8 g (50 mmol) **30** werden mit 16.7 ml (16.7 mmol) 1 M BH₃ · THF-Lösung hydroboriert. Man elektrolysiert 7 mmol des Organoborans in 25 ml 2 N KOH/MeOH an Platin bis zu einem Verbrauch von 50 mF (Stromdichte 20 mA/cm², Klemmenspannung 4–45 V). Zur Aufarbeitung wird mit 50 ml 2 N wäßriger KOH 1 h gekocht und nach Ansäuern mit 2 N HCl ausgeethert. Man erhält mit über 70% Ausb. 10-Undecen-1-säure (**31**) (Kugelrohrdestillation 80–130 °C/0.92 Torr), die durch DC-Vergleich mit der authentischen Säure (Laufmittel Methanol und Methanol/Essigester 1:2 auf Kieselgel) identifiziert wird. Aus dem Rückstand der Kugelrohrdestillation gewinnt man durch Kristallisation 0.35 g (0.94 mmol, 9%) **39**. Dessen Ausbeute ließ sich durch Hydroborierung mit selbst hergestellter BH₃ · THF-Lösung nicht erhöhen. Schmp. 125.5–127 °C (Lit.⁴³) 125–125.5 °C). – IR (KBr): um 3000, 2930, 2860, 1700, 1460, 1400, 1350–1180, 1100, 1030, 960, 905, 730 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.30 (m, 32 H), 1.5–1.7 (m, 4 H), 2.32 (t, 4 H).

Oxidation des Organoborans von 32: 4.16 g (40 mmol) Styrol werden wie üblich mit 8 ml (14.4 mmol) 1.8 M BH₃ · THF-Lösung hydroboriert. Man elektrolysiert 6.67 mmol des Organoborans in 25 ml 2 N KOH/MeOH bis zum Verbrauch von 30 mF. Kugelrohrdestillation des Etherextrakts liefert zwischen 60 und 120 °C/1 Torr 1.95 g einer Mischung methoxylierter Verbindungen. Aus ihren Anteilen im GC ergeben sich als Ausbeuten 14% **46**, 39% **47** und 15% **48**. Ihre Identifizierung erfolgt über massenspektroskopischen Vergleich mit Referenzverbindungen.

1-Methoxy-2-phenylethan (46): MS (70 eV): *m/e* = 136 (20%, M⁺), 121 (4), 107 (10), 104 (21), 91 (45), 77 (17), 65 (13), 45 (100), übereinstimmend mit einem Referenzspektrum⁴⁴).

1-Methoxy-1-phenylethan (47): MS (70 eV): *m/e* = 136 (4%, M⁺), 121 (100), 105 (23), 91 (12), 77 (22), 51 (12), 43 (12.5), übereinstimmend mit einem Referenzspektrum⁴⁵).

1,2-Dimethoxy-1-phenylethan (48): MS (70 eV): *m/e* = 166 (1%, M⁺), 121 (100), 103 (7), 91 (11.5), 77 (15), 69 (12), 44 (40), übereinstimmend mit einem Referenzspektrum⁴⁵).

Eine zweite Fraktion der Kugelrohrdestillation (0.44 g, 2.1 mmol, 21%) bei 140 °C/1 Torr wird als **40** identifiziert, das mit dem isomeren 1,3-Diphenylbutan (ca. 20%) im Gemisch vorliegt.

1,4-Diphenylbutan (40): IR (Film): 3100, 3075 und 3040, 2940, 2870, 1870, 1755, 1601, 1495, 1450, 1265, 1030, 750, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.66 (q aus tt, 4 H), 2.63 (t, 4 H), 7.1 (m, 10 H). – MS (70 eV): *m/e* = 210 (53%, M⁺), 131 (20), 119 (24), 117 (30), 92 (83), 91 (100), übereinstimmend mit einem Referenzspektrum⁴⁵).

Zu 6.67 mmol Organoboran, gelöst in THF, werden 2.72 g (24 mmol) 30proz. H₂O₂-Lösung getropft. Nach Zugabe gesättigter NaCl-Lösung und Ausschütteln mit Ether wird der Etherextrakt destilliert. Man erhält 0.73 g (6.0 mmol, 30%) **49** als Kugelrohrdestillat bei 90–100 °C/14 Torr. Bei 140–150 °C/1 Torr gehen 0.95 g (4.5 mmol, 45%) Kupplungsprodukt **40** über, das durch gaschromatographischen (Säule 1) und massenspektroskopischen Vergleich mit dem Elektrolyseprodukt **40** identifiziert wird.

2-Phenylethanol (49): *n*_D¹⁹ = 1.5312 (Lit.⁴⁶) *n*_D²⁰ = 1.5321). – IR (Film): 3340, 3080, 3050 und 3020, 2940, 2860, 1600, 1480, 1450, 1040 (C–O), 745, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.55 (breites s, 1 H, OH), 2.75 (t, 2 H), 3.7 (t, 2 H), 7.1 (m, 5 H). – MS (70 eV): *m/e* = 122 (21%, M⁺), 104 (5.5), 92 (75), 91 (100), 65 (25).

Anodische Oxidation von Natriumtetraphenylborat: Jeweils 2.57 g (7.5 mmol) Natriumtetraphenylborat (Kalignost) werden in 2 N NaOH/MeOH, 2 N NaOH/H₂O und 0.5 M LiClO₄/CH₃CN bis zum Verbrauch von 35–40 F/mol an Platin und an Graphit elektrolysiert. Bei äußerst geringem Umsatz wird Biphenyl nur als Spur gefunden. Es wird gaschromatographisch durch Zumischen einer authentischen Probe identifiziert (Säule 1 und 4). Nach den Elektrolysen kann man mit wäßriger Kaliumsulfat-Lösung jeweils mehr als 2 g Kaliumtetraphenylborat ausfällen.

Oxidation des Organoborans von 33: 6.4 g (50 mmol) **33** werden mit 11 ml (20 mmol) 1.8 M BH₃ · THF-Lösung hydroboriert. Man elektrolysiert 11.1 mmol des Organoborans an Platin bis zum Verbrauch von 40 mF. Nach üblicher Aufarbeitung wird der Rückstand mit 40 ml 2 M KOH/H₂O verseift. Durch Extraktion mit Ether erhält man 1.63 g (9.3 mmol, 56%) **41**, das beim Abdampfen des Ethers kristallisiert.

1,10-Decandiol (41): Schmp. 70 °C (Lit.⁴⁷) 72–73.5 °C). – IR (KBr): 3350, 2920, 2850, 1462, 1365, 1060 und 1020, 970 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 (m, 12H, CH₂), 1.4–1.9 (m, 4H), 1.69 (breites s, 1H), 3.67 (t, 4H). – MS (70 eV): *m/e* = 174 (M⁺, fehlt), 138 (11%), 110 (25), 82 (33), 69 (33.5), 55 (42), 43 (100).

Zu 1/9 der oben beschriebenen Hydroborierungsmischung werden 0.91 g (8.0 mmol) 30proz. H₂O₂-Lösung gegeben. Nach Zugabe gesättigter NaCl-Lösung extrahiert man mit Ether und destilliert den Ether ab. Kugelrohrdestillation des Rückstands liefert 0.45 g (3.1 mmol, 55%) **50**. Durch Kochen mit 10 ml 2 N KOH wird der Rückstand der Kugelrohrdestillation verseift. Extraktion mit Ether ergibt nach Abdampfen des Lösungsmittels 0.17 g (0.98 mmol, 35%) **41** (identifiziert durch Retentionszeit (Säule 5) und Schmp.).

5-Hydroxypentylacetat (50): Sdp. 118–120 °C/12 Torr (Lit.⁴⁸) 88–92 °C/4 Torr), *n*_D¹⁸ = 1.4316. – IR (Film): 3420, 2940, 2870, 1740, 1240, 1035 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (t, 2H), 1.6 (m, 4H), 1.85 (s, 1H), 2.05 (s, 3H), 3.6 (t, 2H), 4.1 (t, 2H). Übereinstimmung des NMR mit Daten aus Lit.⁴⁸). – MS (70 eV): *m/e* = 146 (M⁺, fehlt), 116 (2%), 101 (4), 85 (8), 68 (42), 61 (21), 54 (24), 43 (100), 41 (18).

Darstellung von 1-Chlorhexadecan (42) durch gemischte Kupplung: 1.1 g (5.8 mmol) **29a** und 4.1 g (58 mmol) 1-Penten werden mit 13 ml (23.4 mmol) 1.8 M BH₃ · THF hydroboriert. Die gemischten Boralkyle werden zu 25 ml 2 N KOH gegeben und bei 0 °C und einer Stromdichte von 30 mA/cm² bis zu einem Verbrauch von 110 mF an Platin oxidiert. Extraktion mit Ether und nachfolgende Kugelrohrdestillation (160 °C/1 Torr, Lit.⁴⁹) 167 °C/3 Torr) ergibt 0.92 g (3.5 mmol, 60.5%) **42** als farbloses Öl, *n*_D²¹ = 1.4512 (Lit.⁵⁰) *n*_D²⁰ = 1.4513). – IR (Film): 2960, 2930, 2860, 1470, 1380, 1305, 722 und 655 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.96 (t, 3H), 1.33 (schmales m, 26H), 1.5–2.0 (m, 2H), 3.60 (t, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 260 (0.6%, M⁺), 203 (0.8), 161 (1.5), 147 (3), 133 (4.2), 119 (7), 105 (12.5), 91 (40), 71 (57), 57 (100), 43 (71).

¹) Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 30; 29. Mittel.: M. Huhtasaari, H. J. Schäfer und H. Luftmann, Acta Chem. Scand., Ser. B 37, 537 (1983).

²) ^{2a}) J. H. Utey, Technique of Electroorganic Synthesis, S. 793, in N. L. Weinberg, Hrsg., Techniques of Chemistry, Vol. V, Part I, J. Wiley, New York, 1974. – ^{2b}) H. J. Schäfer, Chem. Phys. Lipids 24, 321 (1979). – ^{2c}) H. J. Schäfer, Angew. Chem. 93, 978 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 911 (1981).

³) ^{3a}) P. E. Fanta, Synthesis 1974, 9. – ^{3b}) P. Cadiot und W. Chodkiewicz in H. G. Viehe, Acetylenes, S. 597, Marcel Dekker, Inc., New York 1969.

⁴) H. C. Brown und C. H. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 83, 1002 (1961).

⁵) ^{5a}) D. Koch, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1971. – ^{5b}) T. Taguchi, M. Itoh und A. Suzuki, Chem. Lett. 1973, 719. – ^{5c}) T. Taguchi, Y. Takahashi, M. Itoh und A. Suzuki, Chem. Lett. 1974, 1021.

- 6) ^{6a)} *D. H. Geske*, J. Phys. Chem. **63**, 1062 (1959). – ^{6b)} *D. H. Geske*, J. Phys. Chem. **66**, 1743 (1962). – In unseren Händen führte die anodische Oxidation von Natriumtetraphenylborat in Wasser, Methanol oder Acetonitril nur in Spuren zu Biphenyl. Auch nach Durchgang von 40 Faraday/mol wurde Natriumtetraphenylborat fast quantitativ zurückgewonnen. – ^{6c)} *W. R. Turner* und *P. J. Elving*, Anal. Chem. **37**, 207 (1965).
- 7) ^{7a)} *R. N. Adams*, Electrochemistry at Solid Electrodes, S. 80 – 92, Marcel Dekker, Inc., New York 1969. – ^{7b)} *C. H. Hamann* und *W. Vielstich*, Elektrochemie II, S. 130 – 141, Verlag Chemie, Weinheim 1981. – ^{7c)} Herrn Dr. *J. M. Kern*, Strasbourg, danken wir für die Überlassung der Eichsubstanz.
- 8) Bezüglich der unterschiedlichen Basizität von Fluorid-Ionen in Abhängigkeit von Lösungsmitteln siehe z. B. *J. H. Clark*, Chem. Rev. **80**, 430 (1980).
- 9) *H. C. Brown*, Organic Synthesis via Boranes, S. 18, John Wiley & Sons, New York 1975.
- 10) *H. C. Brown* und *G. Zweifel*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4708 (1960).
- 11) *J. R. Johnson*, *M. G. van Campen jr.* und *O. Grummitt*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 111 (1938).
- 12) *W. Carruthers*, Some Modern Methods of Organic Synthesis, S. 289, Cambridge University Press, Cambridge 1978.
- 13) *D. B. Bigley* und *D. W. Payling*, Chem. Commun. **1968**, 938.
- 14) *D. J. Pasto*, *S. K. Arora* und *J. Chow*, Tetrahedron **25**, 1571 (1969).
- 15) *H. C. Brown*, Hydroboration, S. 106, W. A. Benjamin, New York 1962.
- 16) *R. A. Sheldon* und *J. K. Kochi*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4395 (1970).
- 17) Lit. ^{2a)}, S. 805, 807, 808, 818, 823.
- 18) *H. F. Ebel* und *A. Lüttringhaus* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. XIII/1, S. 480, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- 19) *A. McKillop*, *L. F. Elsom* und *E. C. Taylor*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2423 (1968).
- 20) *E. Negishi* und *H. C. Brown*, Synthesis **1974**, 77.
- 21) Lit. ^{2a)}, S. 823.
- 22) Lit. ⁹⁾, S. 108.
- 23) *H. C. Brown* und *S. P. Rhodes*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2149 (1969).
- 24) *B. C. L. Weedon*, Adv. Org. Chem. **1**, S. 6,7 (1960).
- 25) *E. Schulte*, Chromatographia **9**, 315 (1976).
- 26) Konstruktion: *H. Luftmann*, Universität Münster.
- 27) Bezüglich der Bedeutung der Diffusionskontrolle siehe *R. N. Adams*, Electrochemistry at Solid Electrodes, S. 40, Marcel Dekker, Inc., New York 1969.
- 28) Lit. ⁹⁾, S. 18.
- 29) Lit. ¹⁵⁾, S. 93.
- 30) ^{30a)} *J. R. Johnson* und *M. C. van Campen jr.*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 121 (1938). – ^{30b)} Lit. ⁹⁾, S. 108.
- 31) *K. Nakagawa*, *R. Konaka* und *T. Nakata*, J. Org. Chem. **27**, 1597 (1962).
- 32) Beilstein, Bd. 1, E IV, S. 526.
- 33) Beilstein, Bd. 1, E IV, S. 1745.
- 34) Beilstein, Bd. 5, E IV, S. 308.
- 35) Beilstein, Bd. 6, E III, S. 5.
- 36) *A. Cornu* und *R. Massot*, Compilation of Mass Spectra Data, S. 61 B, Heyden & Son Ltd., London 1966.
- 37) Index of Mass Spectra Data, S. 65, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1969.
- 38) Lit. ⁹⁾, S. 74.
- 39) Beilstein, Bd. 1, E IV, S. 504.
- 40) *M. W. Tamele*, Ind. Eng. Chem. **33**, 116 (1941).
- 41) Beilstein, Bd. 1, E III, S. 1564.
- 42) *H. H. Günthard*, *S. D. Heinemann* und *V. Prelog*, Helv. Chim. Acta **36**, 1147 (1953).
- 43) *J. P. Riley*, J. Chem. Soc. **1953**, 2193.
- 44) Eight Peak Index of Mass Spectra, Bd. I, S. 87, Lampton Gilbert Printers, Ltd., Reading 1970.
- 45) Spektrensammlung Dr. *H. Luftmann*, Universität Münster.
- 46) Beilstein, Bd. 6, E III, S. 1704.
- 47) Beilstein, Bd. 1, E IV, S. 2613.
- 48) *K. Yokoi* und *Y. Matsubara*, Nippon Kagaku Kaishi **1978**, 1415 [Chem. Abstr. **90**, 22266 b (1979)].
- 49) Beilstein, Bd. 1, E III, S. 558 d.
- 50) Beilstein, Bd. 1, E IV, S. 542.