

Journal of Organometallic Chemistry, 117 (1976) 313–320
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KOMPROPORTIONIERUNG VON TRIALKYLBORANEN MIT DIBORAN IN TETRAHYDROFURAN: EINE ^{11}B -NMR-UNTERSUCHUNG

BERND WRACKMEYER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. März 1976)

Summary

The reaction of BR_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{iso-C}_3\text{H}_7$) with BH_3 in tetrahydrofuran has been studied by means of ^{11}B NMR-spectroscopy at various temperatures. The first step in the reaction is the formation of the asymmetric dialkyldiborane $\text{R}_2\text{BH}_2\text{BH}_2$. The consecutive steps depend on the ratio BR_3/BH_3 and on the group R. Steric and kinetic effects are considered to explain the composition at equilibrium. The importance of a base catalysed exchange of terminal and bridge hydrogens is discussed.

Zusammenfassung

Die Reaktionen von BR_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{iso-C}_3\text{H}_7$) mit BH_3 in THF wurde mit Hilfe von ^{11}B -NMR bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Erster Reaktionsschritt ist die Bildung von unsymmetrischen Dialkyldiboran $\text{R}_2\text{BH}_2\text{BH}_2$. Die folgenden Reaktionen hängen vom Verhältnis BR_3/BH_3 und vom Rest R ab. Sterische und kinetische Effekte werden berücksichtigt, um die Zusammensetzung bei Gleichgewichtseinstellung zu erklären. Die Bedeutung eines basenkatalysierten Austauschs von terminalen- und Brückenwasserstoffen wird diskutiert.

Einführung

Die Hydroborierung von verschiedensten Alkenen mit BH_3 in Tetrahydrofuran (THF) wurde ausführlich untersucht [1]. Erstaunlich ist daher, dass vergleichsweise wenig bekannt ist über die Komproportionierung von Trialkylboranen mit BH_3 in THF [2], und nur eine einzige Arbeit bedient sich der ^{11}B -NMR-Spektroskopie um die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischungen aufzuklären [2b]. Die Zuordnung von ^{11}B -NMR-Signalen und die Schlüsse dieser Arbeit [2b] erscheinen auf Grund der ^{11}B -NMR-Daten von Alkyldiboranen

jedoch als nicht gerechtfertigt, wie auch diese Untersuchung zeigt.

Die Komproportionierung von BR_3 mit BH_3 in THF könnte entsprechend der gewählten Stöchiometrie zu verschiedenen Alkylboranen $R_{3-n}BH_n$ oder $R_{6-n}B_2H_n$ führen, die auf andere Weise oft nur schwer zugänglich sind. Da Trialkylborane entweder durch Hydroborierung von Alkenen [3] oder durch Umsetzung von Grignard-Verbindungen $RMgHal$ mit $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ [4] ebenso leicht darzustellen sind wie die Lösungen von Diboran in THF [5], wäre dies ein sehr einfaches präparatives Verfahren.

Diboran liegt in THF als $BH_3 \cdot THF$ vor [6], das gegenüber Trialkylboranen verglichen mit Diboran [7] eine geringere Reaktivität aufweist. Ebenso ist auch die Reaktivität der Trialkylborane in THF reduziert, da auch sie zur Adduktbildung mit dem Solvens neigen. So ist es möglich, den Reaktionsverlauf ^{11}B -NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

Z.B. zeigen die Gl. 1 und 2 Produkte, wie man sie prinzipiell bei Komproportionierungen erwarten sollte:



Es wurde bereits vermutet, dass kein Alkylboran als monomeres und zwar auch nicht als Addukt ($RBH_2 \cdot THF$ oder $R_2BH \cdot THF$) in THF vorliegt [2a]. "Dithexylboran" $[(CH_3)_2CHC(CH_3)_2]_2BH$ ist bisher die einzige Ausnahme. Seine IR- und ^{11}B -NMR-Daten belegen, dass es monomer in THF vorliegt [8]. Das "Monothexylboran" ist hingegen in THF dimer [8,9].

Ergebnisse und Diskussion

Um die Signale in den ^{11}B -NMR-Spektren während der Reaktion eindeutig zuzuordnen zu können, wurden zunächst die ^{11}B -chemischen Verschiebungen von Triäthylboran, BH_3 und der Gleichgewichtsmischung aus beiden Boranen in THF (Verhältnis $B(C_2H_5)_3/BH_3 = 2 : 1$) bei verschiedenen Temperaturen (-55 bis $+50^\circ C$) gemessen. Dabei erfährt das ^{11}B -NMR-Signal für Triäthylboran mit sinkender Temperatur eine Hochfeldverschiebung (siehe Tab. 1), entsprechend einer Verschiebung des Gleichgewichts 3a mit sinkender Temperatur auf die Adduktseite. $\delta(^{11}B)$ von BH_3/THF [12] und den Alkylboranen in der Gleichgewichtsmischung sind dagegen temperaturunabhängig. Gleichgewichte, wie sie in den Gl. 3b, 3c formuliert sind, müssen darum weitgehend auf der Seite der dimeren Alkylborane liegen:



Die Auswertung der ^{11}B -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur ist erschwert, infolge der grossen Halbwertsbreiten der Resonanzsignale, die durch die zunehmende Quadrupolrelaxation des ^{11}B -Kerns verursacht werden. In Tabelle 1 sind deshalb auch die Halbwertsbreiten mit angegeben. Die $\delta(^{11}B)$ -Daten der Alkyldiborane finden sich in Tabelle 2 zusammen mit Literaturdaten. Figur 1 zeigt

TABELLE 1

 $\delta(^{11}\text{B})$ -WERTE (ppm) UND HALBWERTSBREITEN (Hz) VON TRIÄTHYLBORAN IN THF BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN ($^{\circ}\text{C}$)

T	-55	-45	-35	-25	-15	-5	+5	+15	+25	+35	+40	+50
$\delta(^{11}\text{B})$	-25.7	-29.6	-35.4	-41.0	-53.4	-62.8	-70.6	-75.4	-78.3	-80.5	-82.8	-83.6
$h_{1/2}$	1450	920	600	402	278	200	156	130	110	90	79	71

TABELLE 2

 $\delta(^{11}\text{B})$ -NMR-DATEN VON ALKYL-DIBORANEN $\text{R}_2\text{B}_2\text{H}_{6-n}$ ($n = 0-4$)

Verbindung ^a	$\delta(^{11}\text{B})$ ^b (ppm)	$^1\text{J}(\text{BH}_t)$ ^c (Hz)	$\delta(^{11}\text{B})$ ^d (ppm)	$^1\text{J}(\text{BH}_t)$ ^d (Hz)	$^1\text{J}(\text{BH}_b)$ ^d (Hz)
$\text{H}_2\text{BH}_2\text{BH}_2$			-17.5	135	46
$\text{CH}_3\text{HB}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$			-26.7 (a)	127	41
			-8.8 (b)	127	48
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HB}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$			-29.5 (a)	133	44
			-10.0 (b)	133	46
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{HB}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$			-28.7 (a)	134	43
			-10.0 (b)	128	46
$(\text{CH}_3)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$			-36.4 (a)		36.4
			-3.4 (b)	125.5	49.7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$	-41.0 (a)	f	-40.8 (a)		37
	-3.2 (b)		-3.9 (b)	123	48
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$			-38.8 (a)		
			-4.5 (b)	125	46
$(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$	-43.0 (a)				
	-2.8 (b)				
$\text{CH}_3\text{HBH}_2\text{BHCH}_3$			-20.5	131.2	47.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HBH}_2\text{BHC}_2\text{H}_5$			-22.7	125.5	42
$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{HBH}_2\text{BH-iso-C}_3\text{H}_7$	-22.6	125			
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{HBH}_2\text{BHC}_6\text{H}_{13}$ ^e	-24.0 ^g	122			
$(\text{CH}_3)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{HCH}_3$			-29.2 (a)		38.9
			-13.6 (b)	133.7	45.2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{HC}_2\text{H}_5$	-34.3 (a)				
	-17.2 (b)	130			
$(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{BH-iso-C}_3\text{H}_7$	-36.6 (a)				
	-16.4 (b)	130			
$(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$			-24.8		39.7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-27.8				
$(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$	-30.2				

^a Die Verbindungen wurden entweder ohne Lösungsmittel (Literatur) oder in THF (diese Arbeit) vermessen.

^b Diese Arbeit, $\delta(^{11}\text{B})$ wird auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 0$ bezogen, negatives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu tiefem Feld. ^c Die Auflösung war nicht ausreichend um $^1\text{J}(\text{BH}_t)$ zu bestimmen. ^d Siehe Lit. [15].

^e $\text{C}_6\text{H}_{13} \equiv (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$ ("Hexyl"-Rest). ^f Oberhalb $+35^{\circ}\text{C}$ in THF ein Quintett mit $^1\text{J}(\text{BH}) \sim 80-85$ Hz. ^g Siehe Lit. [9].

 ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit BH_3 in THF (Verhältnis 2 : 1), und Fig. 2 enthält die Spektren für die Umsetzung von $\text{B}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3$ mit BH_3 in THF (Verhältnis 2 : 1 und 1 : 2).

Beide Figuren zeigen, dass das erste neu sichtbare ^{11}B -Resonanzsignal neben den Ausgangsverbindungen bei -40 bis -43 ppm erscheint, wobei gleichzeitig die Symmetrie des Quartetts für $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ bei etwa -2 bis -3 ppm etwas ge-

stört wird. Diesen Signalen kann man nur die Verbindung $R_2B^aH_2B^bH_2$ zuordnen, wobei das Signal bei tiefem Feld zum Boratom (a) und das bei hohem Feld zum Boratom (b) gehört. Ein Komplex der Art $R_3B \cdots H \cdots BH_2 \cdot THF$, der dem im System $BR_3/LiBH_4$ postulierten $[R_3B \cdots H \cdots BH_3]^- Li^+$ entspricht [10], kann wegen der temperaturunabhängigen ^{11}B -NMR-Signale eindeutig ausgeschlossen werden. Die Gl. 4, 5 und 6 beschreiben den vermutlichen Reaktionsablauf für dieses erste Reaktionsprodukt im $BR_3/BH_3 \cdot THF$ -System:

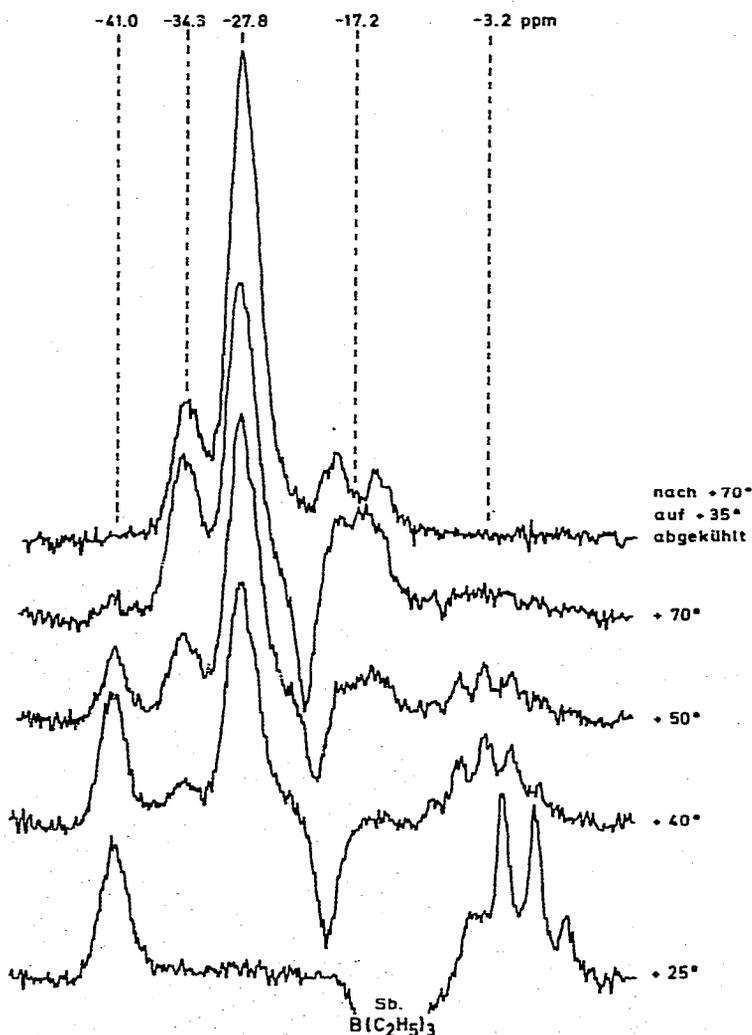
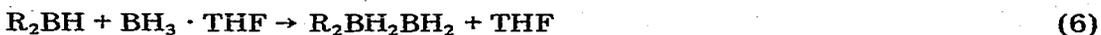
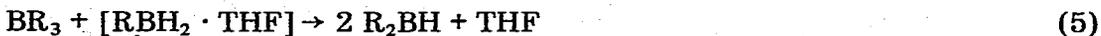
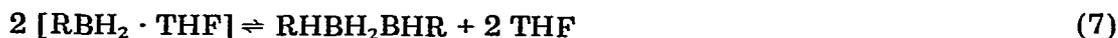


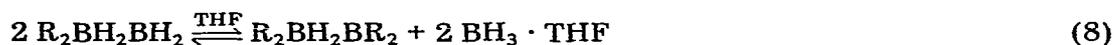
Fig. 1. ^{11}B -NMR-Spektren von 2 $B(C_2H_5)_3$ + 1 $BH_3 \cdot THF$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die Umsetzung nach Gl. 4 muss nach den experimentellen Beobachtungen der langsamste Schritt sein, während die Reaktionen 5 und 6 sehr schnell verlaufen. Dies ist erklärlich mit der Zunahme des Hydridcharakters in der Reihe $\text{BH}_3 < \text{RBH}_2 < \text{R}_2\text{BH}$ in THF, was besonders beim R_2BH offenkundig wird, das THF aus dem $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Addukt verdrängt. Mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ führt auch ein $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Unterschuss gegenüber BH_3 nicht zu symmetrischem Diäthyldiboran nach Gl. 7. Ist dagegen $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, so ist auf Grund der sperrigen Isopropylgruppen mit einer verminderten Reaktivität des Trialkylborans zu rechnen, weshalb Reaktion 7 in Konkurrenz zu Reaktion 5 treten könnte. Beim Verhältnis $\text{B}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3 / \text{BH}_3 \cdot \text{THF} = 1 : 2$ tritt nach Gleichgewichtseinstellung in der Tat bevorzugt das symmetrische Diisopropyldiboran auf ($\delta(^{11}\text{B}) -22.6$ ppm). Somit nehmen ste-



rische und kinetische Effekte entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung.

Wird die Mischung von Triäthylboran/ BH_3/THF auf $+40^\circ\text{C}$ erwärmt, so erscheint ein weiteres ^{11}B -NMR-Signal bei etwa -28 ppm, welches man dem Tetraäthyldiboran zuordnen muss, entstanden nach Gl. 8. Gleichzeitig mit der Entstehung dieses neuen Signals beobachtet man, dass kein Quartett für $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ mehr sichtbar ist, dafür erscheint jedoch das Signal für Boratom (b) von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$ nun als Quintett bei etwa -3 ppm. Die beobachtete Kopplungskonstante $^1J(\text{BH})$ im Quintett (etwa $80-85$ Hz) entspricht dem Mittelwert aus $^1J(\text{BH}_t)$ und $^1J(\text{BH}_b)$ im unsymmetrischen Diäthyldiboran [11]. Es kommt somit zu einem basenkatalysierten Austausch von terminalen- und Brückenwasserstoffen, den man auch bei Diboran und μ -Aminodiboranen gefunden hat [12,13]. Aus der schnellen Zunahme der Konzentration von Tetraäthyldiboran bei $+40^\circ\text{C}$ kann man schliessen, dass der basenkatalysierte Austausch der Wasserstoffe die Weiterreaktion beschleunigt.



Das zurückgebildete $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ setzt sich dann erneut nach Gl. 4–6 mit BR_3 um. Das Gleichgewicht 8 liegt weitgehend auf der linken Seite, wenn kein überschüssiges Trialkylboran vorhanden ist, um das im Gleichgewicht stehende $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ abzufangen. Das wird belegt durch die Umsetzung von Tetraäthyldiboran mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, die bereits bei tiefen Temperaturen (gemessen bei -45°C) zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}_2\text{BH}_2$ führt.

Nach Untersuchungen von Köster et al. [14] stehen Tetraalkyldiborane mit Bortrialkylen gemäss Gl. 9 im Gleichgewicht:



Triäthyldiboran tritt somit unmittelbar nach der Bildung von Tetraäthyldiboran auf, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Fig. 1 zeigt auch, dass das Gleichgewicht 9 mit steigender Temperatur nach rechts verschoben wird, während die Zugabe von Triäthylboran erwartungsgemäss das Gleichgewicht 9 nach links verschiebt [14]. Ein Vergleich der Fig. 1 und 2 belegt wiederum den Einfluss der sterisch anspruchsvolleren Isopropylgruppen, da das Gleichgewicht 9 im Gegensatz zu $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ oberhalb von $+40^\circ\text{C}$ weitgehend auf der rechten Seite zu liegen kommt.

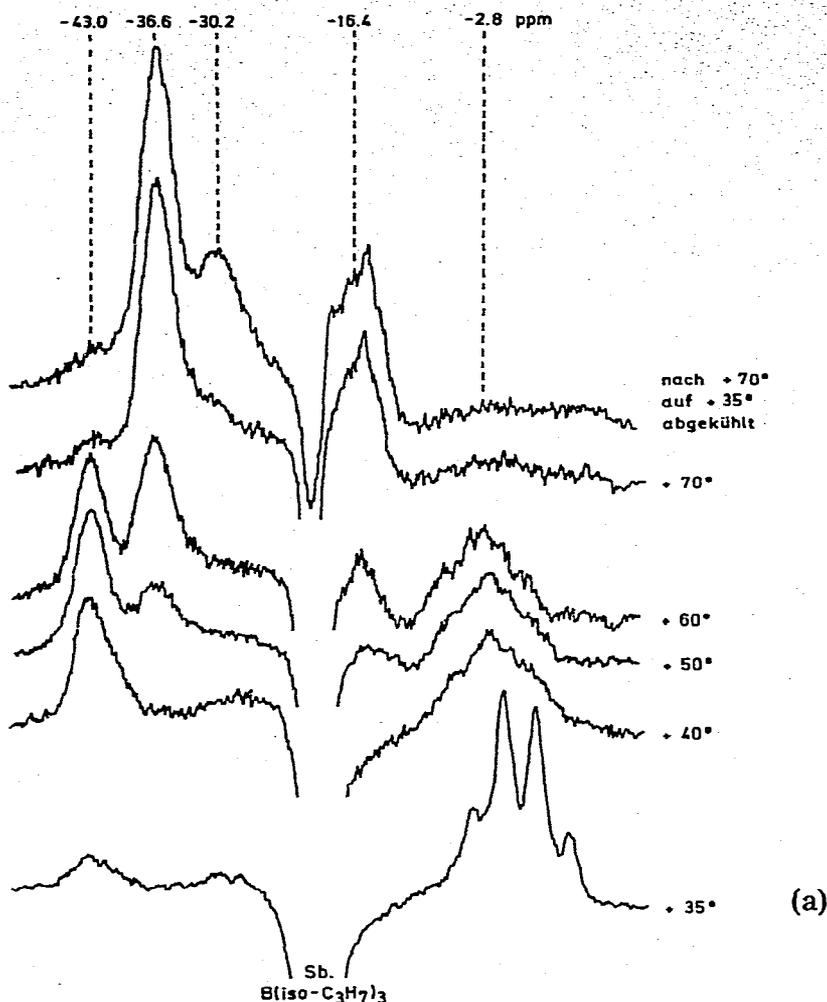
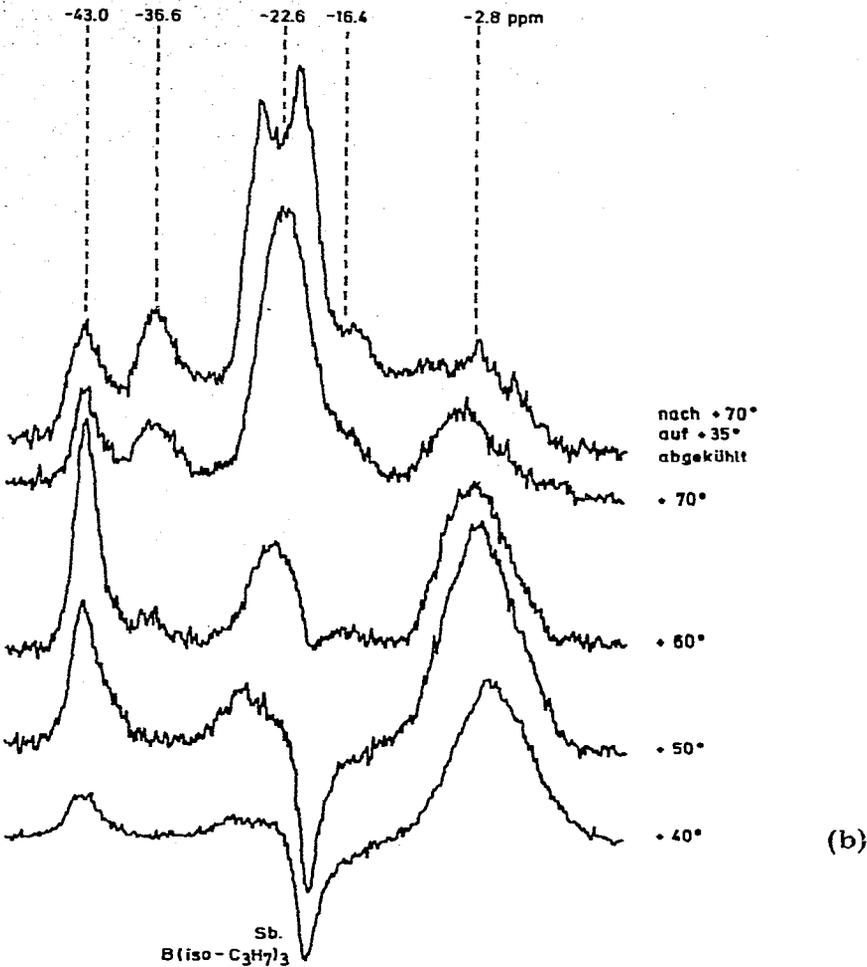


Fig. 2. ^{11}B -NMR-Spektren von $\text{B}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3 + \text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ bei verschiedenen Temperaturen. (a) $2 \text{B}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3 + 1 \text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. (b) $1 \text{B}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3 + 2 \text{BH}_3 \cdot \text{THF}$.

Man kann also unsymmetrisches Diäthyldiboran in THF bei Raumtemperatur leicht herstellen, während Tetraäthyldiboran nur in Gegenwart von überschüssigem Triäthylboran stabil ist. Lösungen von symmetrischen Diäthyldiboran sind hingegen auf diesem Wege nicht zugänglich, jedoch lassen sich Lösungen mit hohem Gehalt von symmetrischem Diisopropyldiboran gewinnen.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen von Brown et al. [2a] und Köster et al. [14], während die Ergebnisse von Pasto et al. [2b] nicht korrekt sind: Die Zuordnungen der ^{11}B -Resonanzsignale stehen mit den Literaturdaten und mit den vorgestellten Ergebnissen nicht in Einklang; die ^{11}B -NMR-Spektren sind, wie Fig. 1 und 2 zeigen, auch ohne ^1H -Entkopplung gut aufgelöst; die Alkylborane liegen eindeutig als Dimere vor, weshalb eine Berechnung von Gleichgewichtskonstanten für Monomeren/Dimeren-Gleichgewichte aus den NMR-spektroskopischen Befunden nicht möglich ist.



Die gefundenen $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte sind mit den Literaturdaten gut vereinbar, wie Tabelle 2 verdeutlicht. Für das unsymmetrische Diäthylidiboran sind die Daten innerhalb der Messfehler identisch. Die ^{11}B -NMR-Signale für Tetraäthylidiboran und Triäthylidiboran sind gegenüber den entsprechenden Methylidboranen um etwa 4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Isopropylgruppe verursacht für die Boratome (a) in $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H}_2$, $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}^a\text{H}_2\text{B}^b\text{H-iso-C}_3\text{H}_7$ und für das Bor in Tetraisopropylidiboran eine weitere Tieffeldverschiebung von etwa 2 ppm gegenüber den entsprechenden Äthylidboranen, während die Signale für die Boratome (b) und für die Boratome im symmetrischen Diisopropylidiboran praktisch lagekonstant bleiben.

Experimentelles

Die Trialkylborane [4] wurden mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1.97 M in THF) [5] unter Reinstickstoff nach der jeweiligen Stöchiometrie bei -78°C zusammengegeben, durchmischt, und die Proben bei dieser Temperatur bis zur Messung aufbewahrt.

Um den Reaktionsablauf besser verfolgen zu können, wurden die Proben nach jeder Messung wieder auf -78°C gebracht, nachdem Versuche gezeigt hatten, dass bei dieser Temperatur keine messbare Reaktion erfolgt.

Die ^{11}B -NMR-Spektren wurden mit einem Varian-HA-100-NMR-Spektrometer bei 32.1 MHz aufgenommen und mittels Seitenbanden (2016 Hz) kalibriert.

Dank

Herrn Professor Dr. H. Nöth bin ich für hilfreiche Diskussionen dankbar.

Literatur

- 1 H.C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, John Wiley and Sons, New York, 1975.
- 2 (a) H.C. Brown, A. Tsukamoto und D.B. Bigley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 4703; (b) D.J. Pasto, V. Balasubramanyan und P.W. Wojtkowski, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 594.
- 3 H.C. Brown und B.C. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 6428.
- 4 E.L. Mutterties, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, J. Wiley and Sons, New York, 1967.
- 5 H.C. Brown und R.L. Sharp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 2915.
- 6 B. Rice, J.A. Livasy und G.W. Schaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1950) 2750.
- 7 (a) H.I. Schlesinger und A.O. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57** (1935) 621; (b) H.I. Schlesinger, L. Horvitz und A.B. Burg, *J. Amer. Chem. Soc.* **58** (1936) 407.
- 8 H.C. Brown, J.J. Katz und E. Negishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4025.
- 9 B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 10 B.M. Mikhailov, P.M. Aronovich und V.S. Bogdanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **45** (1975) 56.
- 11 H.A. Lindner und T.P. Onak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1890.
- 12 D.F. Gaines, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 523.
- 13 D.F. Gaines und R. Schaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 1505.
- 14 R. Köster, G. Bruno und P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **644** (1961) 1.
- 15 G.R. Eaton und W.N. Lipscomb, *NMR-Studies of Boron Hydrides and related Compounds*, W.A. Benjamin Inc., New York, 1969.