

*Journal of Organometallic Chemistry*, 205 (1981) 15–19  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## HYDROBORIERUNG VON 3-METHYL-1,3-BUTADIEN MIT 1,2:1,2-BIS(TETRAMETHYLEN)DIBORAN(6)

ROSALINDA CONTRERAS

*Chemistry Department, Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados, A.P. 14-740 Mex.,  
14 DF (Mexico)*

und BERND WRACKMEYER \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000  
München 2*

(Eingegangen den 3. Juli 1980)

### Summary

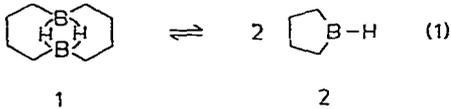
The nature of the hydroboration product obtained from 3-methyl-1,3-butadiene and 1,2 : 1,2-bis(tetramethylene)diborane(6) (**1**) allows for the discussion of the reaction mechanism. The hydroboration proceeds by retention of the cyclic structure in the first step, followed by exchange of B—H and B—C bonds and final cyclic hydroboration to give 1-(boracyclopentyl)-4-(3-methylboracyclopentyl)butane (**5**). The structural assignment of **5** is based on  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data.

### Zusammenfassung

Die Natur des Hydroborierungsprodukts aus 3-Methyl-1,3-butadien und 1,2 : 1,2-Bis(tetramethylen)diboran(6) (**1**) ermöglicht die Diskussion des Reaktionsmechanismus. Die Hydroborierung erfolgt unter primärem Erhalt der cyclischen Struktur mit nachfolgendem Austausch zwischen B—H und B—C Bindung und abschliessender cyclischer Hydroborierung zu 1-(Boracyclopentyl)-4-(3-Methylboracyclopentyl)butan (**5**). Die Konstitution von **5** folgt aus  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten.

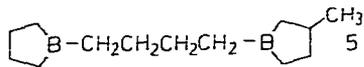
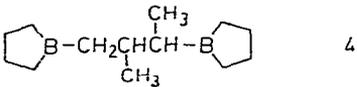
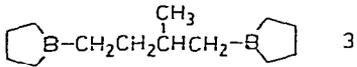
---

1,2 : 1,2-Bis(tetramethylen)diboran(6) (**1**) zählt zu den stabilsten Tetraalkyldiboranen [1–3]. Es reagiert nur langsam mit Methanol, und die Hydroborierung von Alkenen erfolgt erst bei Temperaturen  $\geq 80^\circ\text{C}$ . Von Interesse ist die Frage, ob die Dissoziation von **1** zu 1-Boracyclopentan (**2**) (Gl. 1) der Hydroborierung vorausgeht, oder ob **1** selbst als Hydroborierungsmittel wirkt. Die bisherigen Untersuchungen [1,2] zeigen, dass bei der Reaktion von **1** mit Alkenen 1-Alkyl-

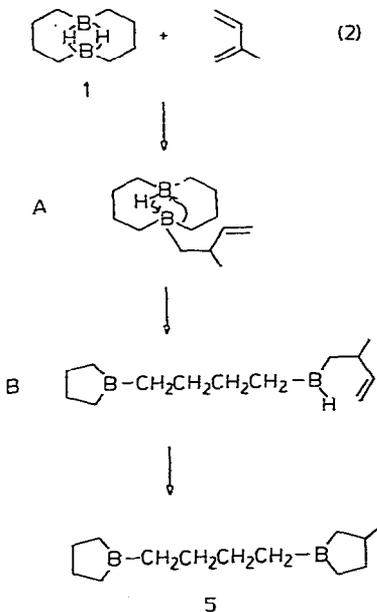


1-boracyclopentane entstehen, weshalb Gl. 1 in Betracht gezogen werden muss.

Zur Klärung dieser Frage haben wir die Umsetzung von 1 mit 3-Methyl-1,3-butadien (Isopren) durchgeführt. Ist ein Gleichgewicht nach Gl. 1 beteiligt, so sind in Analogie zur Hydroborierung von Isopren oder 1,3-Butadien [4] die Isomeren 3 und 4 zu erwarten. Verläuft die Hydroborierung jedoch unter pri-



märem Erhalt der Cyclodekanstruktur, sollte nur die Verbindung 5 entstehen (Gl. 2).



Eine Lösung von 1 in Toluol wurde mit überschüssigem Isopren 72 h Rückfluss gekocht, wobei das Fortschreiten der Reaktion regelmässig durch  $^{11}\text{B}$ -NMR kontrolliert wurde. 1 ergibt ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 28.5 ppm, während für die

TABELLE 1  
 $^1\text{H}$ - UND  $^{13}\text{C}$ -NMR DATEN <sup>a</sup> FÜR 5 UND 6

Verbindung	Boracyclopentyl	3-Methyl-boracyclopentyl	1,4-Diborabutan
5	$\delta(^1\text{H})$	1.18 (BCH <sub>2</sub> ) 1.72 (CH <sub>2</sub> )	1.37 (BCH <sub>2</sub> ) 1.58 (CH <sub>2</sub> )
	$\delta(^{13}\text{C})$	28.9 (BCH <sub>2</sub> ) 27.6 (CH <sub>2</sub> )	26.2 (BCH <sub>2</sub> ) 25.9 (CH <sub>2</sub> ) 29.4 (CH) 29.3 (CH <sub>2</sub> )
6	$\delta(^1\text{H})$ <sup>c</sup>	1.11 (BCH <sub>2</sub> ) 1.62 (CH <sub>2</sub> )	1.40 (BCH <sub>2</sub> ) 1.50 (CH <sub>2</sub> )
	$\delta(^{13}\text{C})$	28.8 (BCH <sub>2</sub> ) 27.5 (CH <sub>2</sub> )	26.0 (BCH <sub>2</sub> ) 29.5 (CH <sub>2</sub> )

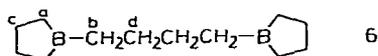
<sup>a</sup> In CDCl<sub>3</sub> gegen internes (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si. <sup>b</sup> Eine der beiden zu erwartenden Signalgruppen mit <sup>2</sup>J(HH) 17.6 Hz, <sup>3</sup>J(HH) 8.2 Hz. Die übrigen <sup>1</sup>H-Resonanzen des Ringes werden durch die anderen Multiplets teilweise verdeckt (siehe Fig. 1). <sup>c</sup> Lit. 5.

Verbindungen 3–5 <sup>11</sup>B-Resonanzen um 90–92.5 ppm zu erwarten sind [5,6]. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Konzentration von 1 stetig ab und bei 92.5 ppm wird in zunehmender Intensität ein neues Signal beobachtet. Die fraktionierte Destillation liefert in 85% Ausbeute (bezogen auf 1) eine farblose Flüssigkeit. Diese entspricht in ihrem Verhalten gegenüber Sauerstoff und Methanol den Produkten, die durch die Hydroborierung von 1,3-Butadien oder Isopren mit BH<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran (BH<sub>3</sub>/THF) (Verhältnis 3/2) erhalten werden [4]. Die Frage, ob es sich hierbei um 3, 4 oder 5 handelt, oder ob eine Mischung dieser Produkte vorliegt, sollte sich mittels <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR spektroskopischen Messungen beantworten lassen.

Die NMR Daten in Tab. 1 sind nur mit Verbindung 5 vereinbar, wie sich aus folgenden Überlegungen ergibt.

### <sup>1</sup>H-NMR

<sup>1</sup>H-NMR Spektren (220 MHz) für das 1,4-Bis(boracyclopentyl)butan (6) wurden von Shore et al. mitgeteilt [5].



Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den <sup>1</sup>H-Resonanzen für die Wasserstoffe (a) und (b), sowie für (c) und (d) konnte aufgrund der Intensitätsverhältnisse der Multipletts getroffen werden ((a)/(b) = 2/1, (c)/(d) = 2/1). Für 5 erhalten wir die analogen Multipletts im Verhältnis je 1/1 und zusätzlich Signale für den 3-Methylboracyclopentane-Ring (Fig. 1).

### <sup>11</sup>B-NMR

Die Hydroborierung von 1,3-Butadien oder Isopren mit BH<sub>3</sub>/THF (3/2) führt bekanntlich zu Gemischen von Verbindungen analog zu 3 und 4. Kürz-

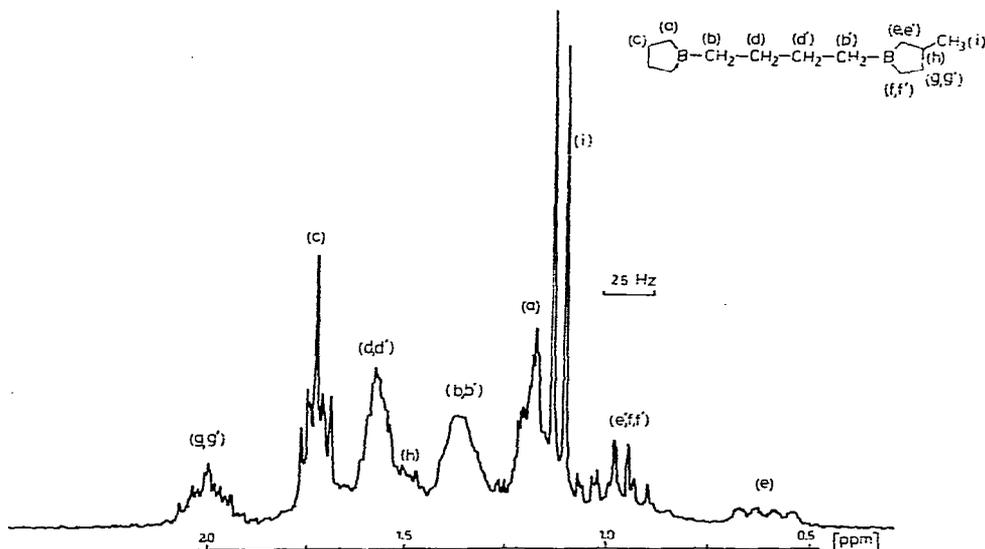


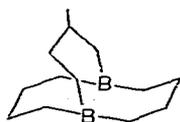
Fig. 1. 200 MHz- $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von 5.

lich wurde berichtet, dass verdünnte Lösungen dieser Gemische in Dimethylsulfid unterschiedliche  $^{11}\text{B}$ -NMR Signale zeigen, entsprechend der sterischen Abschirmung der Boratome durch die Alkylreste [6]. Für 3 oder 5 sollten demnach nur Signale bei ca. 80 ppm zu beobachten sein. Dies trifft zu, weshalb hierdurch die Gegenwart von 4 bereits ausgeschlossen werden kann.

### $^{13}\text{C}$ -NMR

Die Beobachtung des borgebundenen Kohlenstoffs in Organylboranen ist erschwert [7], da durch scalare Relaxation zweiter Art ( $^{10}\text{B}$ :  $I = 3$ ,  $^{11}\text{B}$ :  $I = 3/2$ ) im allgemeinen breite  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen resultieren. Mit heteronuklearen Tripelresonanzexperimenten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$  lassen sich die  $^{13}\text{C}$  (BC) Resonanzen aufschärfen [8]. Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von 5 wurde unter Bedingungen von (i)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\text{-Breitband}\}$ , (ii)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\text{-Breitband}, ^{11}\text{B}\}$ , (iii)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\text{-gated}, ^{11}\text{B}\}$  und (iv)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\text{-inverse gated}, ^{11}\text{B}\}$  vorgenommen. Hierbei erlaubten (i) und (ii) die schnelle Ermittlung der  $^{13}\text{C}$ -(BC)-Resonanzen, (iii) ermöglichte die Unterscheidung von CH,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$ -Gruppen, und (iv) ergab die korrekten relativen Intensitäten der  $^{13}\text{C}$ -Signale. Wie der Vergleich mit den  $\delta(^{13}\text{C})$  Werten für 6 (Tab. 1) zeigt, sind alle  $\delta(^{13}\text{C})$  Daten für 5 in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

Aufgrund dieser Befunde wird die primäre Dissoziation von 1 (Gl. 1) ausgeschlossen. Der Mechanismus, wie in Gl. 2 vorgeschlagen, erscheint als korrekte Alternative. Die Möglichkeit der intermediären Bildung einer tricyclischen Verbindung 7 wird aufgrund der Abwesenheit von 3, das sich aus 7 durch Umlagerung ebenso wie 5 bilden sollte, nicht als wahrscheinlich erachtet.



Der intramolekulare B—H/B—C-Austausch von **A** zu **B** (Gl. 2) erfolgt demnach schneller als die Hydroborierung der zweiten Doppelbindung. Hingegen verläuft die cyclische Hydroborierung von **B** zu **5** offenbar schneller als ein weiterer H/C-Austausch. Dieser würde intermediär zu **2** führen, und als Folgeprodukte wären wiederum **3** und **4** zu erwarten.

### Experimentelles

<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren wurden mit einem BRUKER WP 200 NMR Spektrometer bei 27°C aufgenommen. Die heteronuklearen Tripelresonanzexperimente <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B} wurden durchgeführt, wie anderweitig berichtet [8].

Die Verbindungen **1** [1,2] und **6** [4] erhielten wir nach Literaturvorschriften.

#### *1-(Boracyclopentyl)-4-(3-methylboracyclopentyl)butan (5)*

Eine Mischung aus 6.8 g (0.05 Mol) **1** und 7 g (0.103 Mol) Isopren in 50 ml Toluol wurde 72 h Rückfluss gekocht. Die fraktionierte Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen ergab 8.7 g (85%) einer extrem sauerstoffempfindlichen Flüssigkeit, Sdp. 78–81°C/1 Torr. Analysen: gef. C, 75.82; H, 12.32. C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>, ber.: C, 76.55; H, 12.86%.

### Dank

Der Humboldt Stiftung danken wir für ein Stipendium (R.C.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Beschaffung des NMR Spektrometers.

### Literatur

- 1 R. Köster, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 626.
- 2 (a) G. Zweifel, K. Nagase und H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 183. (b) E. Breuer und H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4164.
- 3 D.E. Young und S.G. Shote, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3497.
- 4 H.C. Brown, E. Negishi und S.K. Gupta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2450, und dort zitierte Literatur.
- 5 D.J. Saturnino, M. Yamanchi, W.R. Clayton, R.W. Nelson und S.G. Shore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6063.
- 6 R. Contreras und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 7 B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectrosc.*, 12 (1979) 227.
- 8 J.D. Odom, T.F. Moore, R. Goetze, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 15.