

Zur Hydroborierung ungesättigter C₆—C₃-Säuren

(Vorläufige Mitteilung)

Von

K. Kratzl und P. Claus

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 7. Oktober 1963)

Die Umsetzung von α,β -ungesättigten C₆—C₃-Säurechloriden (Zimtsäure- und Phenylpropionsäurechlorid) mit Diboran führte zur Reduktion der Säurechloridgruppe und ergab nach anschließender Oxydation der intermediären Organoborverbindungen mit alkal. Peroxidlösung 3-Phenylpropandiole. Zum Teil erfolgte statt einer Hydroborierung (Anlagerung einer >B—H -Gruppe an eine Mehrfachbindung) Hydrierung zum Hydrozimt-alkohol.

In den letzten Jahren erlangte eine als „Hydroborierung“ bezeichnete Reaktion, die vor allem durch die Arbeiten von *H. C. Brown*¹ zu einem allgemein anwendbaren Laboratoriumsverfahren entwickelt wurde, steigende Bedeutung. Umsetzung von Diboran mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in ätherischen Lösungen führt dabei unter Anlagerung von >B—H -Gruppen an die Mehrfachbindungen zu Organoborverbindungen, die Zwischenprodukte bei der Darstellung gesättigter Kohlenwasserstoffe bzw. gesättigter Alkohole darstellen. Protonolyse mit niederen aliphatischen Carbonsäuren führt zum Ersatz des Boratoms des Organoborans durch Wasserstoff^{2, 3}, Oxydation mit alka-

¹ *H. C. Brown*, *Tetrahedron* **12**, No. 3, 117 (1961); *H. C. Brown*, Hydroboration, New York 1962.

² *H. C. Brown* und *J. K. Murray*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4108 (1959); *J. Org. Chem.* **26**, 631 (1961); *H. C. Brown* und *G. Zweifel*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1512 (1959); *A. C. Cope*, *G. A. Berchtold*, *P. E. Petersen* und *S. H. Sharman*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6370 (1960).

³ *H. C. Brown* und *G. Zweifel*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3834 (1961).

lischer Peroxidlösung führt zum Austausch des Boratoms gegen eine Hydroxylgruppe^{4, 5}.

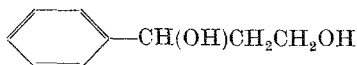
Im Zuge unserer Arbeiten über die Synthese von C₆—C₃-Verbindungen erschien es von Interesse, die Reaktion von Zimtsäure bzw. von geeigneten funktionellen Derivaten dieser Säure mit Diboran zu untersuchen. *H. C. Brown*⁵ stellte den Verbrauch an „Hydrid“ (errechnet aus der H₂-Entwicklung bei Hydrolyse des Reaktionsgemisches) beim Umsatz von Zimtsäure bzw. von deren Äthylester mit NaBH₄ und AlCl₃ bzw. mit Diboran fest, isolierte aber keine Produkte. Der Hydridverbrauch wies darauf hin, daß die Carboxylgruppe, zum Teil aber auch die Estergruppe, dabei reduziert wurde.

Im Rahmen unserer Arbeit ging es auch um die Frage, ob bei Hydroborierungen mit Diboran die Carboxylgruppe der Zimtsäure durch Überführung in geeignete Derivate gegen den reduktiven Angriff des Diborans geschützt werden kann. Aus den wenigen Versuchen, die bisher in der Literatur bezüglich der Reduktionskraft des Diborans gegenüber funktionellen Gruppen zu finden sind⁶, geht hervor, daß Säurechloride gegenüber Diboran relativ inert sind. Dies gilt vor allem für ihr Verhalten gegenüber Bis-(2-methyl-3-butyl-)boran⁷, welches mit Säurechloriden praktisch überhaupt nicht reagiert⁸.

Zimtsäurechlorid wurde in *THF* durch Einleiten gasförmigen Diborans hydroboriert. Es zeigte sich, daß sowohl bei Anwendung von Diboran als auch bei Verwendung von Bis-(2-methyl-3-butyl-)boran die COCl-Gruppe leicht reduziert wurde. Es gelang auch nicht, Phenylpropionsäurechlorid ohne gleichzeitige Reduktion der COCl-Gruppe mit Diboran umzusetzen. Die benachbarte Mehrfachbindung hebt also die ansonsten beobachtete Unempfindlichkeit der Säurechloridgruppe gegenüber Reduktion durch Diboran weitestgehend auf.



I



II

⁴ *H. C. Brown* und *B. C. Subba Rao*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5694 (1956); *H. C. Brown* und *G. Zweifel*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 247 (1959); **82**, 4708 (1960); **83**, 2544 (1961).

⁵ *H. C. Brown* und *B. C. Subba Rao*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6423, 6428 (1959).

⁶ *H. C. Brown* und *B. C. Subba Rao*, *J. Org. Chem.* **22**, 1135 (1957), *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 681 (1960).

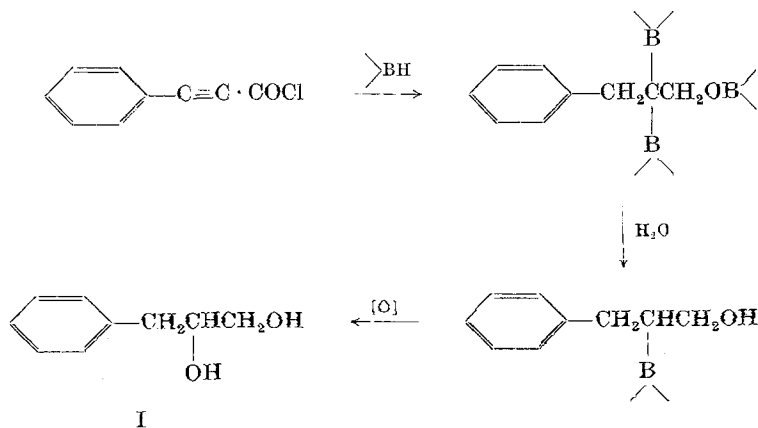
⁷ *H. C. Brown* und *G. Zweifel*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3222 (1960); **83**, 1241 (1961); *H. C. Brown* und *A. W. Moerikofer*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3417 (1961).

⁸ *H. C. Brown* und *D. B. Bigley*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 486 (1961).

Bei vollständiger Reduktion der COCl-Gruppe war nach Oxydation der intermediären Organoborverbindungen ein Gemisch von 3-Phenylpropandiolen (I, II) zu erwarten; das Verhältnis von I : II wird durch die im wesentlichen von elektronischen Faktoren abhängige Richtung der Anlagerung der >B-H -Gruppe bedingt. Überraschend war, daß neben den Diolen beträchtliche Mengen an Hydrozimtalkohol erhalten werden konnten. Es war also nicht nur eine Hydroborierung, sondern auch eine Hydrierung der Doppelbindung eingetreten, wie sie ansonsten bei Hydroborierungen nicht beobachtet wird. Auch bei der Hydroborierung von Zimtalkohol trat eine teilweise Hydrierung — in geringerem Ausmaß — auf. Die Diole I und II wurden über ihre Di-p-nitrobenzoate getrennt. Das Verhältnis I : II betrug im Falle der Hydroborierung von Zimtalkohol etwa 2 : 1.

Die Hydroborierung von Ferulasäure ergab nach Oxydation mit alkalischer Peroxidlösung ölige Produkte, die nur zum Teil borfrei erhalten werden konnten. Neben beträchtlichen Mengen an Dihydroconiferylalkohol, dem durch vollständige Reduktion erhaltenen Produkt, konnte 3-Guajacylpropandiol [Gemisch von -(1,2)- und -(1,3)-Verbindung?] chromatographisch nachgewiesen werden.

Die Hydroborierung von Phenylpropionsäurechlorid ergab borhaltige ölige Produkte, die sich nicht protonolysieren ließen. Oxydation dieser Zwischenprodukte führte zu einem Substanzgemisch, in dem chromatographisch sowie durch Überführung in ein Di-p-nitrobenzoat das Diol I nachgewiesen werden konnte.



Die Hydroborierung von Acetylderivaten führt meist zu uneinheitlichen Produkten; A. Hassner und B. H. Braun⁹ erhielten z. B. kürz-

⁹ A. Hassner und B. H. Braun, J. Org. Chem. 28, 261 (1963).

lich bei der Hydroborierung von Diphenylacetylen Gemische von Produkten mit zum Teil unerwarteter Struktur, deren Entstehung sich durch eine der Oxydation vorangehende teilweise Hydrolyse des primär entstandenen Dihydroborierungsproduktes erklären läßt. Ein analoger Mechanismus, wie er bereits von *H. C. Brown*³ für die Entstehung von Hexanol-(1) nach Hydroborierung und Oxydation von Hexin-(1) formuliert wurde, vermag auch das Auftreten des Diols I im vorliegenden Fall zu erklären.

Experimenteller Teil*

Zur Entwicklung von Diboran und zur Durchführung der eigentlichen Umsetzung wurde eine in der Dissertation des einen von uns (*P. Claus*)* näher beschriebene apparative Anordnung benützt. Eine Lösung von NaBH₄ in absolut. Diglyme (Diäthylenglykoldimethyläther) von bekanntem Prozentgehalt (etwa 1%, bestimmt durch Titration nach *Lyttle, Jensen* und *Stuck*¹⁰) wurde unter sorgfältiger Ausschaltung von O₂ und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre aus einem mit Druckausgleichsrohr ausgestatteten Tropftrichter in einen Mehrhalskolben getropft, in dem sich eine Lösung von frisch bereitetem Bortrifluoridätherat in absol. Diglyme befand. Das sich entwickelnde B₂H₆ wurde im Stickstoffstrom dem Reaktionsgefäß zugeführt. Die Umsetzung mit dem in absol. THF gelösten ungesättigten Reaktionspartner sowie weitere Umsetzungen (Protonolyse) erfolgten ebenfalls unter N₂-Atmosphäre. Überschüssiges Diboran wurde in Aceton aufgefangen. Die Ausbeuten an Diboran betragen bei der verwendeten Apparatur rund 80% d. Th.-bei einer theoret. Gesamtausbeute von etwa 250 mg B₂H₆.

Hydroborierung von Zimtalkohol

6,7 g Zimtalkohol (0,05 Mole) wurden in 50 ml absol. THF gelöst und in die unter N₂ befindliche Lösung Diboran [aus 50,4 g 4,4proz. NaBH₄-Lösung in Diglyme und 11,5 g BF₃ · (C₂H₅)₂O in 25 ml Diglyme] eingeleitet, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäß durch Kühlung auf etwa 15—20° gehalten wurde. Nach 1 Stde. war die Gasentwicklung beendet. Es wurde noch 1 Stde. stehengelassen, mit Eis gekühlt, der Diboranüberschuß mit wenig Wasser zerstört, 20 ml 3 n NaOH sowie 6,5 ml 30proz. H₂O₂ zugetropft und eine weitere Stunde gerührt. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen, das Filtrat mit Äther extrahiert. Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernung des Lösungsmittels ergaben 6,65 g leicht gelbliches Öl. Kugelrohrdestillation ergab 2,22 g eines Hydrozimtalkohol und die Diole I und II enthaltenden Vorlaufs (Sdp._{0,5} = 85—125°) sowie 3,6 g eines Gemisches von Diol I und II (Sdp._{0,5} = 125—132°, $n_D^{20} = 1,5441$). Die Hydroborierung von Zimtsäurechlorid, Phenylpropioisäure (-säurechlorid) und Ferulasäure erfolgte analog.

* Nähere experimentelle Angaben siehe Dissertation *P. Claus*, Universität Wien, 1963.

¹⁰ *D. A. Lyttle, E. H. Jensen* und *W. A. Stuck*, *Annal. Chem.* **24**, 1843 (1952).

Di-p-Nitrobenzoate

Die Di-p-Nitrobenzoate von Diol I und II wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol—Aceton getrennt.

I-Di-p-Nitrobenzoat: Schmp. 155—157°.

C₂₃H₁₈N₂O₈ (450,39). Ber. C 61,33, H 4,02. Gef. C 61,46, H 3,79.

II-Di-p-Nitrobenzoat: Schmp. 113,5—114,5° (Lit.¹¹ 113—113,5°).

Dünnschichtchromatographie

Die chromatographische Trennung der Produkte erfolgte auf Kieselgel G (Merck) durch Entwicklung mit einem Gemisch Benzol: Eisessig: Wasser = 4:2:1 (organ. Phase). Sprühreagens: 1proz. Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. H₂SO₄.

¹¹ M. G. J. Beets, Rec. trav. chim. Pays-bas **70**, 20 (1951).