

SYNTHESEN VON UND MIT ALKINYLBORANATEN

P. Binger und R. Köster

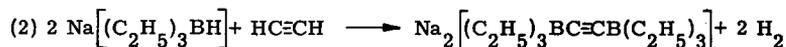
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim - Ruhr

(Received 5 April 1965)

AUS Alkali-trialkylboranaten (I) und 1-Alkinen bilden sich bei Raumtemperatur unter H_2 -Abspaltung (1) glatt Alkalitrialkyl-alkinylboranate (II). Die $C\equiv C$ -Dreifachbindung wird dabei nicht hydroboriert.



Beim Acetylen reagieren beide Wasserstoffatome etwa gleich schnell, z. B. nach (2) zum Dinatriumsalz (Zers. ca. 105°), weshalb sich Natriumtrialkyl-äthynylboranate nicht ohne weiteres in reiner Form darstellen lassen.



Im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen der Alanate (z. B. LiAlH_4 ¹⁾, $\text{Na} \left[\text{AlR}_3\text{H} \right]$ ^{2, 3)}) wird bei den Boranaten die Abspaltung von H_2 (nach (1) bzw. (2)) durch polare Lösungsmittel (z. B. Äther, Tetrahydrofuran) gehemmt. Man verdünnt daher am besten mit Kohlenwasserstoffen (Hexan, Benzol) und erhält so die Salze (II) unmittelbar in kristallisierter Form (vgl. Tab. 1.).

Tab. 1. Natriumtrialkyl-äthynylboranate

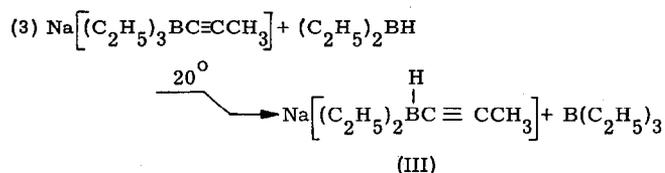
Na (R ₃ BC≡C-R')		Fp.	√ _{max.} (C≡C)	Ausbeute
R	R'	(°C)	(cm ⁻¹)	%
CH ₃	CH ₃	163	2154 ^{a)}	68
CH ₃	C ₂ H ₅	166	2135 ^{a)}	65
CH ₃	C ₆ H ₅	146 (Zers.)	2121 ^{a)}	78
C ₂ H ₅	CH ₃	89	2141 ^{a)} 2122 ^{b)}	89
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65	2135 ^{a)}	87
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	129	2121 ^{a)} 2112 ^{c)}	98
C ₃ H ₇	CH ₃	120	2143 ^{a)}	95
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	134	2135 ^{a)} 2115 ^{c)}	97
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	177	2121 ^{a)} 2105 ^{c)}	77

a) in Tetrahydrofuran

b) in Dichlormethan

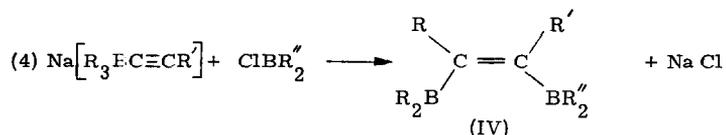
c) in Cyclohexan

II und Alkyldiborane bilden unter Verdrängung des schwächer lewissauren Trialkylborans hydridhaltige Alkynylboranate (z. B. III). Tetraäthyldiboran liefert z. B. mit Natriumtriäthyl-propinylboranat neben Triäthylboran in ca. 75 %iger Ausbeute Natriumdiäthyl-propinylboranat (III).



Der Rest (ca. 25 %) der Propinylgruppen wird hydroboriert. Die BH-Gruppe in (III) reagiert mit Propin erst oberhalb 100° unter langsamer H_2 -Entwicklung. Man erhält dabei aber kein einheitliches Alkalidiäthyl-dipropinylboranat, da dieses sich offenbar in verschiedene Äthyl-propinylboranate disproportioniert. Mit dem stärker sauren Phenylacetylen liefert (III) hauptsächlich Propin (ca. 70 %) neben Wasserstoff (ca. 30 %).

Mit Dialkylchlorboranen $\text{R}'_2\text{BCl}$ reagieren (II) völlig anders als mit Alkyldiboranen. Während sich Na Cl abscheidet (4), verschwinden gleichzeitig die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen. Es werden weder Alkynylboranate noch freie Alkynylborane gebildet. Arbeitet man in polaren Lösungsmitteln (Diäthyläther, Tetrahydrofuran), so isoliert man in 70 - 80 %iger Ausbeute unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbare, farblose cis-[1, 2-Bis-(dialkylboryl)]alkene (IV) (vgl. Tab. 2).

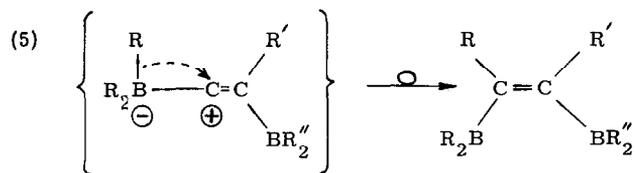


In Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzol) werden neben 45 - 50 % (IV) noch höhersiedende Fraktionen sowie nicht destillierbare farbige, höhermolekulare borhaltige Anteile erhalten. Die isomeren 1,1-Bis(dialkylboryl)alkene konnten bisher in keinem Fall nachgewiesen werden.

Tab. 2 cis-Bis(1,2-dialkylboryl)alkene (IV)

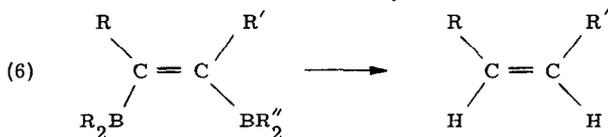
Alkylreste in IV		Kp °C / Torr	$\sqrt{\text{max.}} \text{ (C} \equiv \text{C)}$	Ausbeute %
R	R'			
C_2H_5	CF_3	39-40 / 10^{-3}	1555	75
C_2H_5	C_2H_5	45-47 / 10^{-3}	1550	81
C_2H_5	C_6H_5	58-60 / 10^{-3}	1540	65
C_3H_7	CF_3	46-49 / 10^{-3}	1555	72

Die Bildung von (IV) läßt sich gut über ein intermediär entstehendes "Bor-Enylid" erklären, das sich ähnlich einem "Bor-Ylid" ⁴⁾ stabilisiert (5).



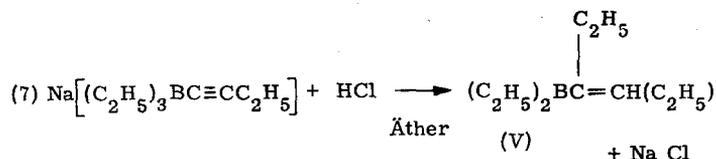
Freie Dialkyl-alkinylborane sind bei Reaktion (4) offensichtlich keine Zwischenprodukte, da diese mit Trialkylboranen nicht mehr reagieren.

Beim Abbau mit Wasser bzw. Äthanol liefern (IV) nach (6)

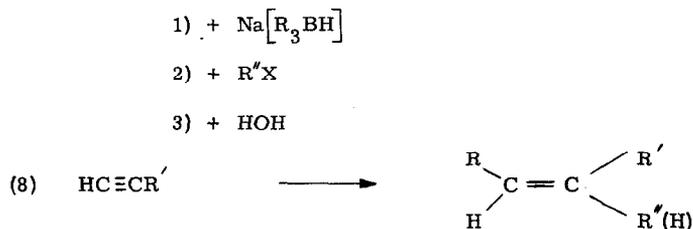


reine cis-Alkene (z. B. cis-2-Penten, cis-3-Hexen) neben den entsprechenden Verbindungen mit BO-Bindungen (Tetraalkyl-diboroxid, Alkyl-äthoxyborane).

Die ausschließliche Bildung von in cis-Stellung borylierten Alkenen (IV) ist offensichtlich auf eine Wechselwirkung der beiden B-Atome zurückzuführen. Läßt man nämlich (II) z. B. mit ätherischer HCl bzw. mit typischen Alkylierungsmitteln (Triäthylxoniumborfluorid, p-Toluolsulfosäureester, verschiedene Alkylhalogenide) reagieren, so erhält man Dialkyl-alkenylborane, aus denen mit Wasser äquimolare Mengen der entsprechenden cis, trans-Alkene entstehen. Natriumtriäthylpropinylboranat und HCl ergeben so über 3-Diäthylboryl-3-hexen (V) nach der Hydrolyse cis- und trans-3-Hexen (7).



Ganz allgemein lassen sich mit den hier geschilderten Reaktionen aus 1-Alkinen über Organoboranate und Organoborane definierte cis- und trans-Alkene darstellen (8).



REFERENZEN

- 1) G. B. Smith, P. H. McDaniel, E. Biehl und C. A. Hollingsworth, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3560 (1960)
- 2) P. Kobetz, W. E. Becker, R. C. Pinkerton und J. B. Honeycutt jr., Inorg. Chem., 2, 859 (1963)
- 3) P. Binger, Angew. Chem., 75, 918 (1963); Intern. Ed., 2, 686 (1963)
- 4) H. Jäger und G. Hesse, Chem. Ber., 95, 345 (1962)