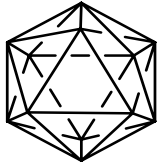
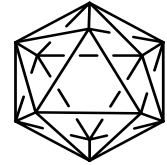


OC-F Seminar WS 03/04:



Hydroborierung und Folgereaktionen



Boris Weidenhof

Überblick

- kurzer geschichtlicher Rückblick
- Mechanismus der Hydroborierung
- Boranreagenzien
- Reaktionen von Organoboranen

Geschichtlicher Rückblick

➤ Entdecker und Namensgeber der Reaktion:



Prof. Herbert C. Brown

- geb. 1912 in London, United Kingdom
- Purdue University in West Lafayette, USA



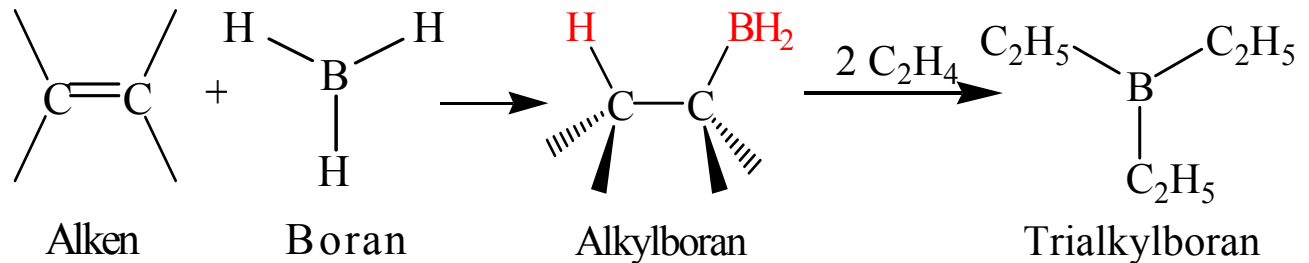
Träger des Nobelpreises in Chemie 1979 zusammen mit
Georg Wittig

„Für ihre Entwicklung des Einsatzes von bor- und phosphorhaltiger Verbindungen als bedeutende Reagenzien in organischen Synthesen.“

Quelle: <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1979/index.html>

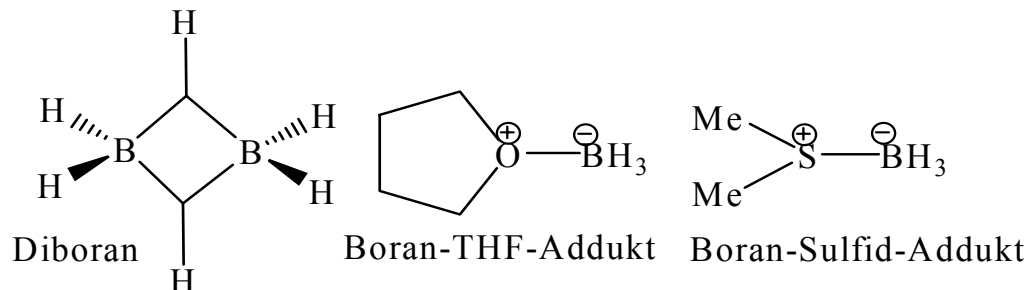
Funktionalisierung von Alkenen durch Hydroborierung

Hydroborierung:



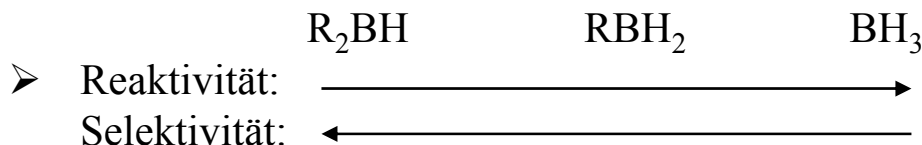
- ▶ guter Elektronenpaaracceptor (Lewis-Säure mit Elektronensextett)
- ▶ existiert als Dimer z.B. als B_2H_6 verbrückt von zwei Wasserstoffatomen („Zweielektronen-Dreizentrenbindung“)
- ▶ in aprotischen Lösungsmitteln (Elektronenpaardonor) Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Addukten

▶ wichtigste Vertreter:

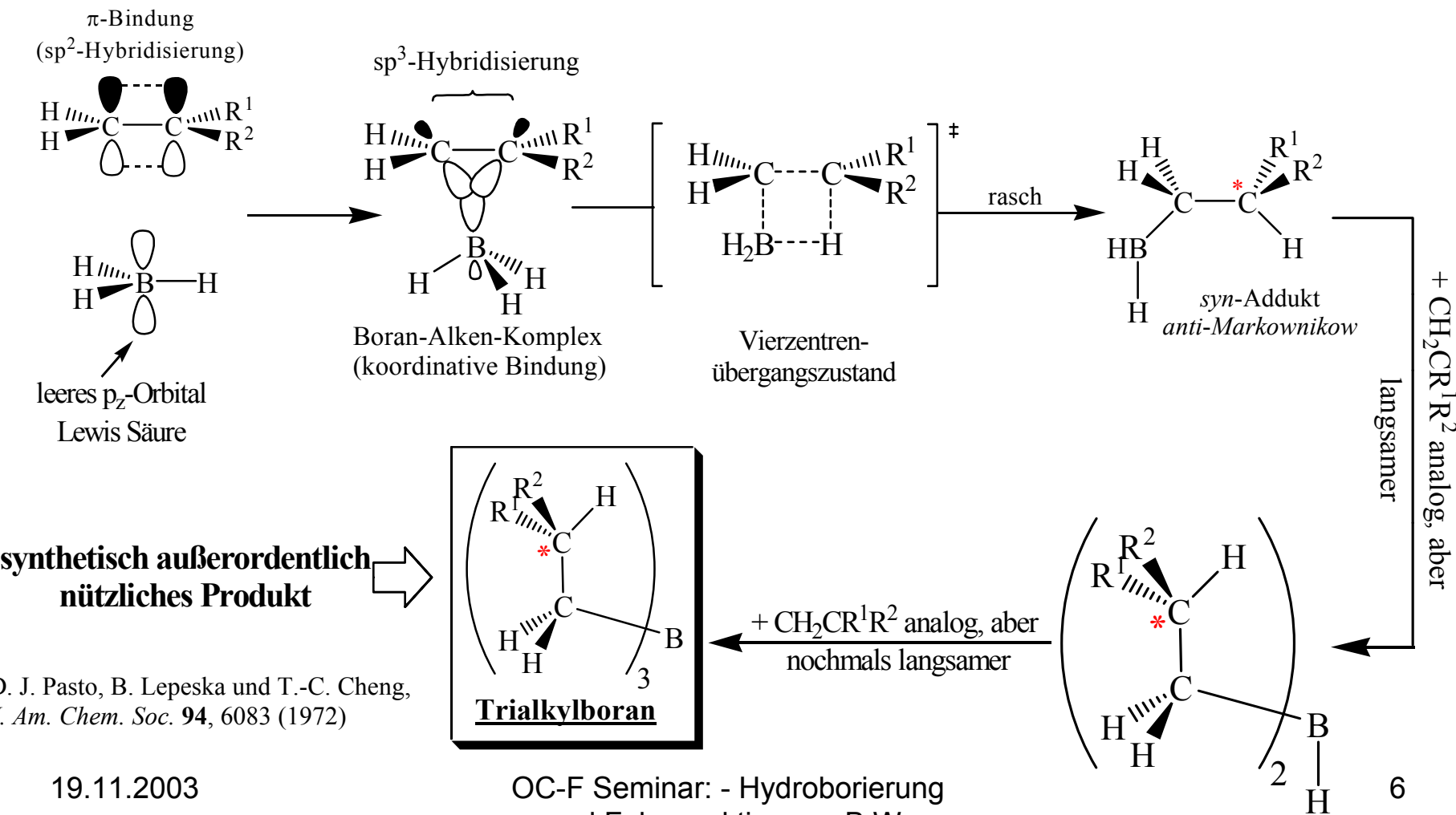


Reaktionsprinzipien der Hydroborierung

- Nur **monomere Borane** sind zu einer **elektrophilen Addition** an Olefine befähigt (zugänglich z.B. über Boran-THF-Lösungen oder durch in situ Generierung mit NaBH_4 und BF_3).
- Geht man von BH_3 aus, lassen sich alle drei H-Atome auf π -Bindungen übertragen (**Trialkylboran**).
- Die Hydroborierung verläuft hoch **regioselektiv** und **stereospezifisch** als **syn-Addition** (Vier-Zentren-ÜZ) nach **anti-Markownikow**.
- Das Boran nähert sich der π -Bindung bevorzugt von der sterisch weniger gehinderten Seite und lagert sich immer an das sterisch weniger gehinderte C-Atom.
- Die hohe Selektivität der Reaktion basiert hauptsächlich auf sterischen Faktoren, allerdings spielt die stärkere Positivierung des Bors im Vergleich zu Wasserstoff auch eine gewisse Rolle (in dieser Hinsicht befolgt die Reaktion die Markownikow-Regel).



Mechanismus der Hydroborierung:



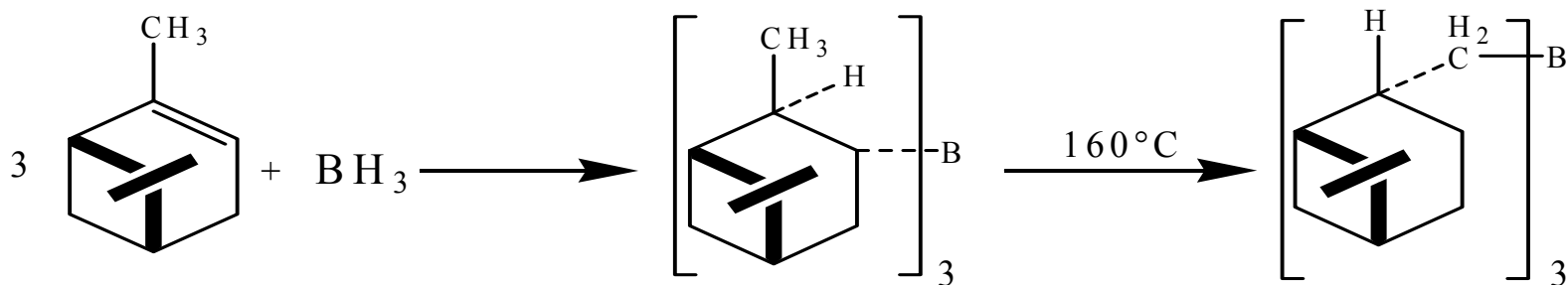
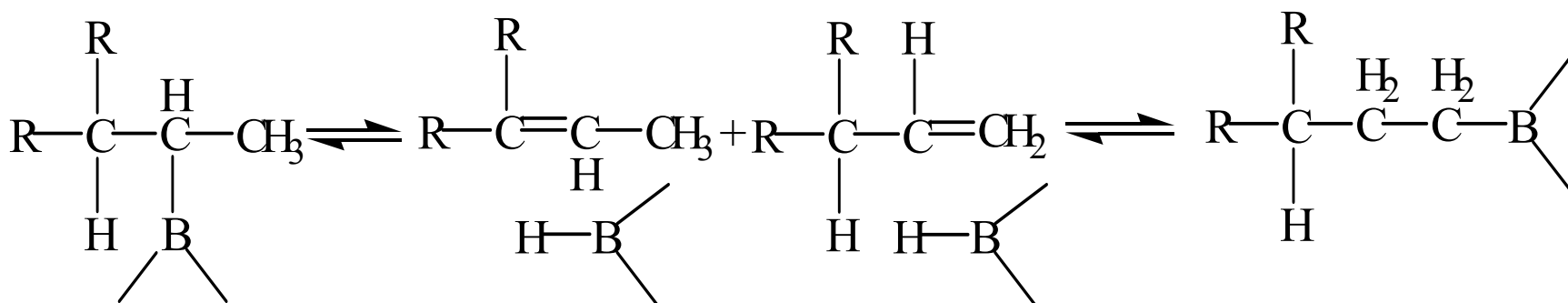
19.11.2003

OC-F Seminar: - Hydroborierung
 und Folgereaktionen - B.W.

Mechanistische Details

- Die Hydroborierung verläuft **thermisch reversibel**.
- Oberhalb von 160 °C wird Dialkylboran aus den Alkylboranen abgespalten.
- Durch eine Folge von Eliminierungen und Readditionen kann die Borgruppe entlang der Kohlenstoffkette wandern (nicht über quartäre C-Atome).
- Im Gleichgewicht bildet sich daher das am geringsten substituierte endständige Trialkylboran als Hauptprodukt aus (geringste sterische Wechselwirkungen).
- Die Wanderungstendenz wird durch sperrige Substituenten am Boratom erleichtert.

Beispiele

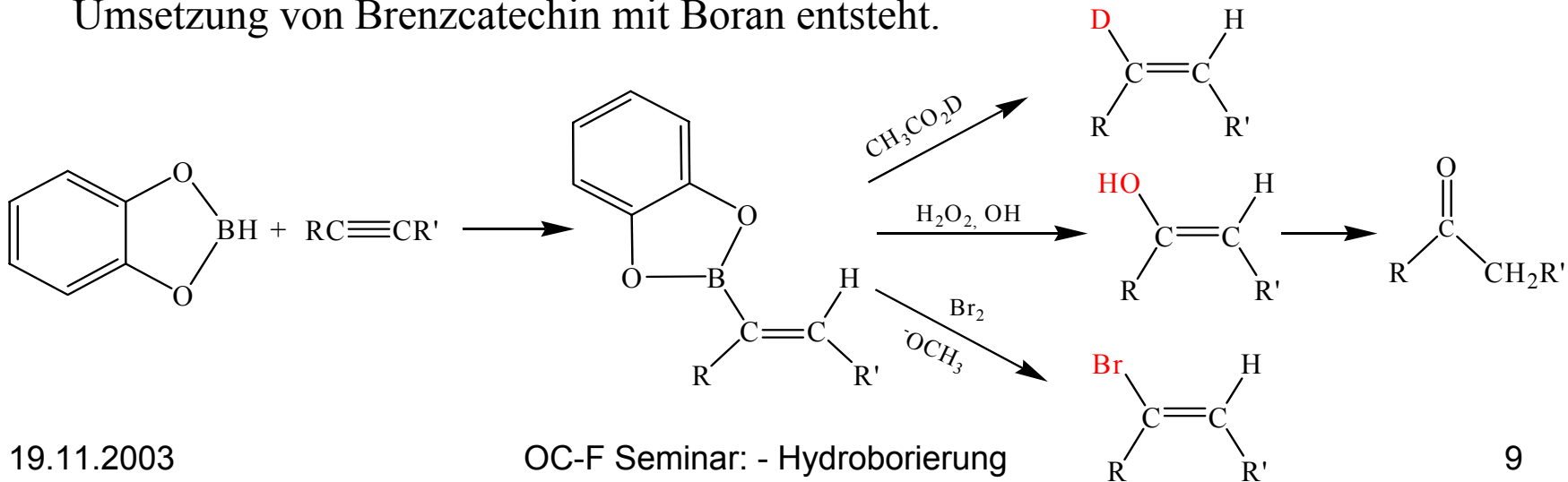


α -Pinen

G. Zweifel und H. C. Brown, *J. Am Chem Soc.* **86**, 393 (1964)

Alternative Synthesemethoden für Organoborane

- Hydroborierung von Alkinen zu Alkenylboranen:
- Anstelle von Alkenen können auch Alkine zur Hydroborierung verwendet werden.
- Um Komplikationen zu vermeiden arbeitet man mit disubstituierten Boranen.
- Besonders bewährt hat sich **Catecholboran** (1,3,2-Benzodioxaborol), das bei Umsetzung von Brenzcatechin mit Boran entsteht.

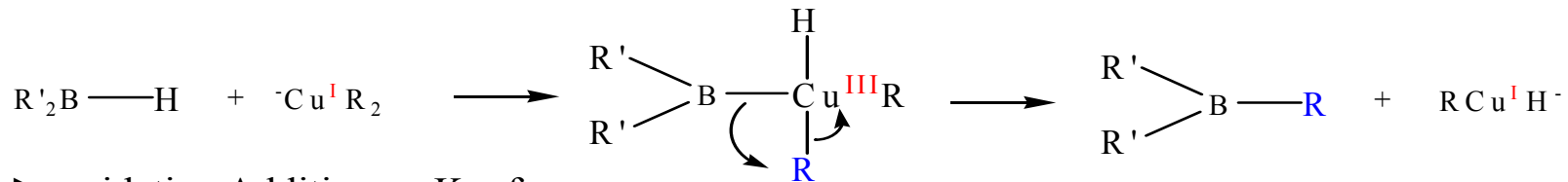


Alternative Synthesemethoden für Organoborane

➤ Übergangsmetall katalysierte Hydroborierung:

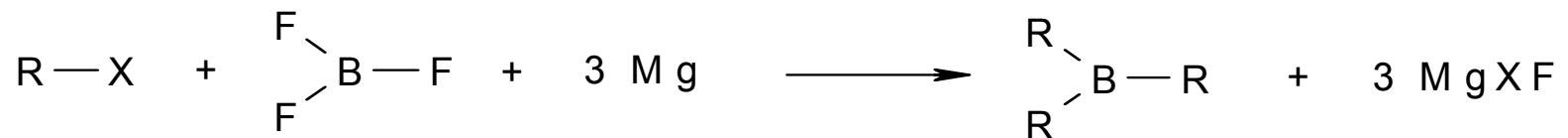
➤ Problemstellung: Aryl -, Methyl- und Benzylborane sind durch „normale“ Hydroborierung nicht zugänglich.

1. Umsetzung Dialkylboranen mit Methyl- oder Arylcupraten:



▶ oxidative Addition an Kupfer

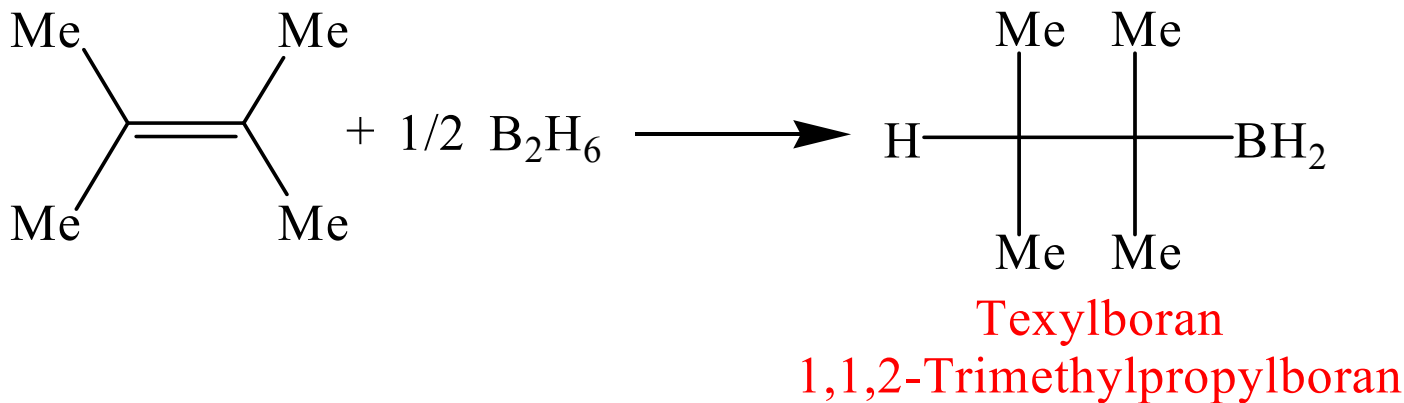
2. Umsetzung von Methyl- oder Arylhalogeniden mit BF₃:



▶ über in situ gebildetes **Grignard-Reagens**, das Fluorid am Bor verdrängt

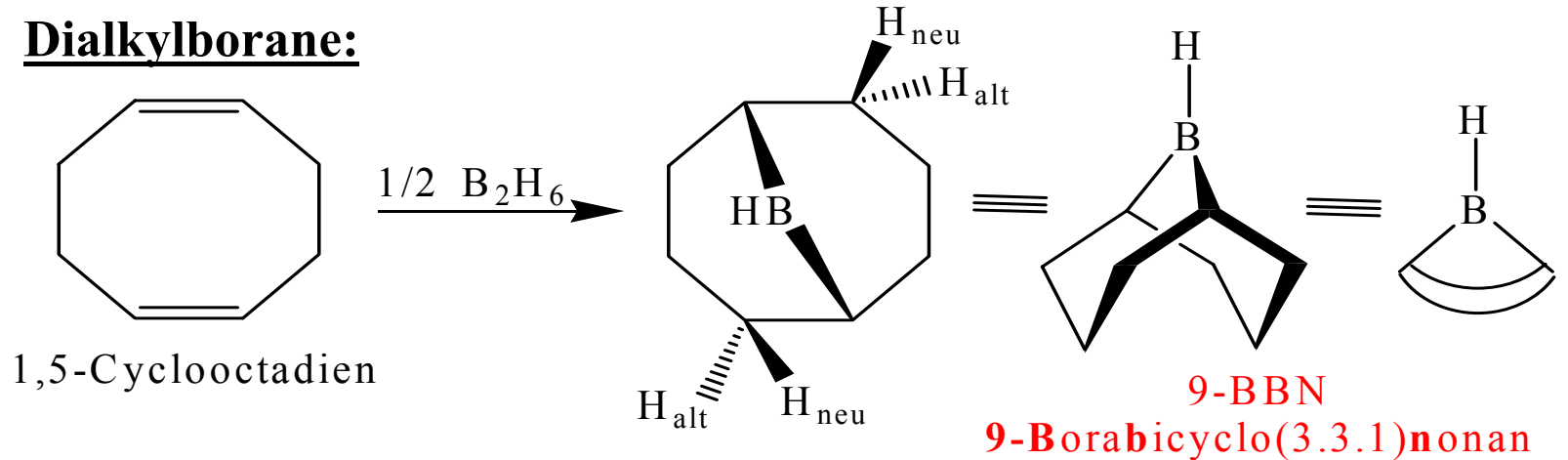
Boranreagenzien

- **Monoalkyl- und Dialkylborane** zeigen eine bessere Regioselektivität (Selektive Hydroborierung von Polyalkenen oder Olefin-Gemischen)
- Sie finden daher häufiger Verwendung in Synthesen als Diboran selbst.
- **Monoalkylborane:**

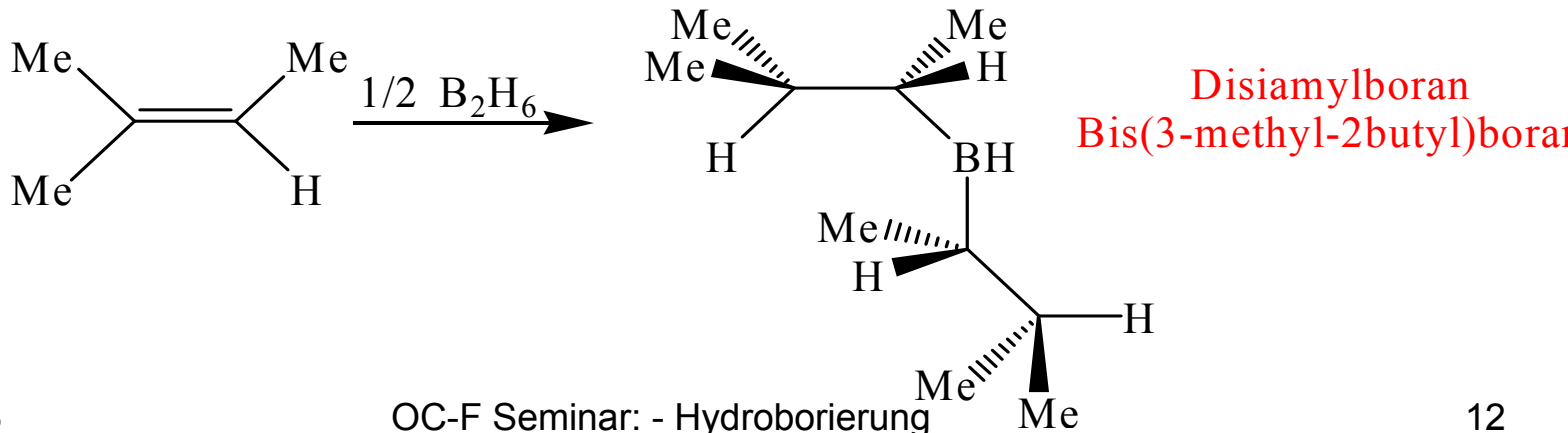


Boranreagenzien

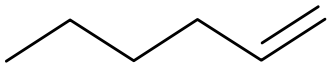
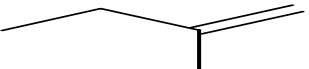
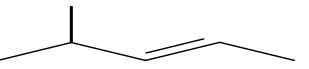
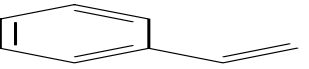
➤ Dialkylborane:



⇒ thermodynamisch günstigstes Produkt,
1,6 Angriff führt zu einem sehr ungünstigen Ringsystem

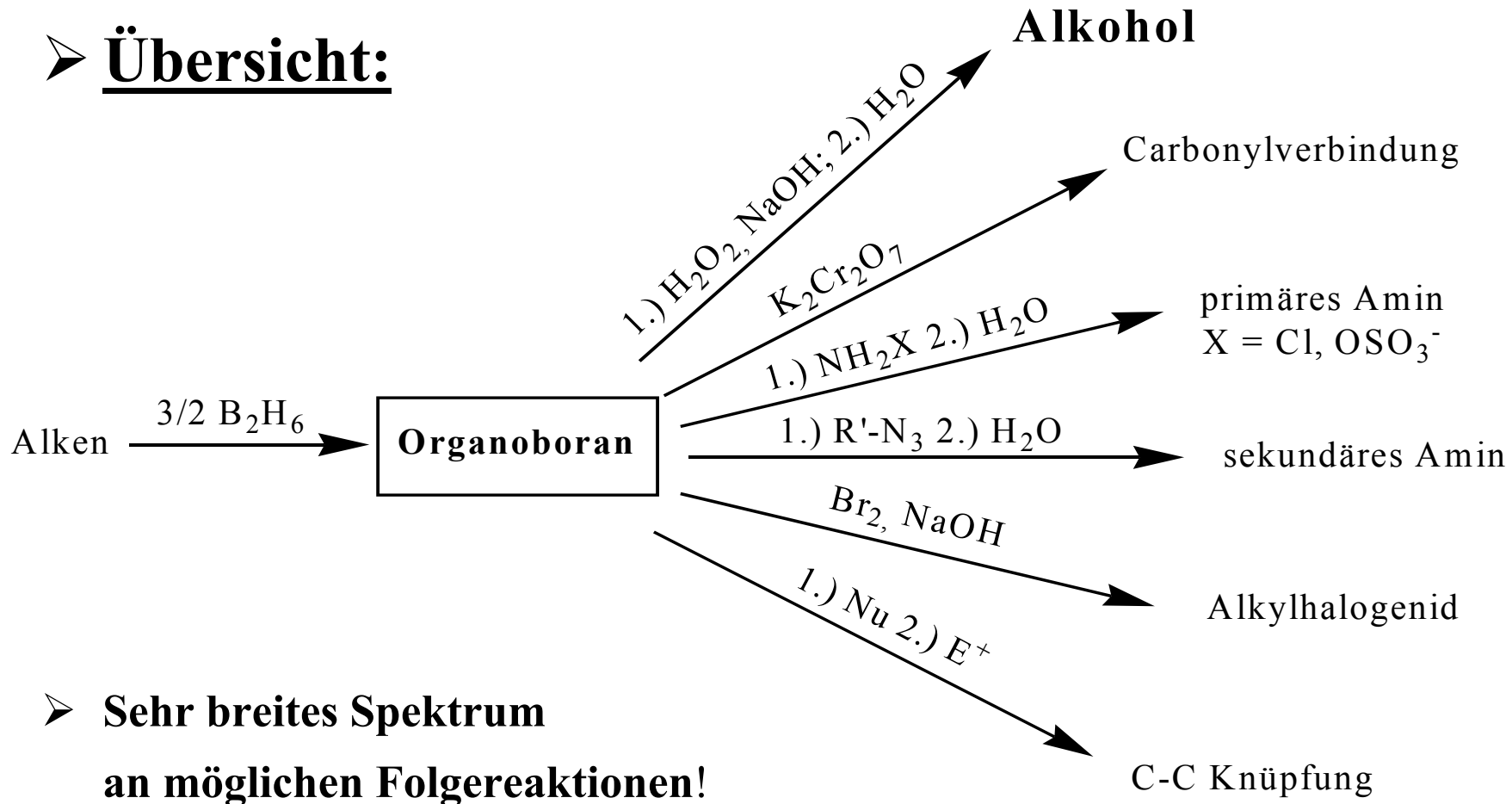


Regioselektivität von Boranreagenzien

	Prozentsatz der Boraddition am geringer substituierten Kohlenstoffatom			
				
Hydroborierungsmittel	1-Hexen	2-Methyl-1-buten	4-Methyl-1-buten	Styrol
Diboran	94	99	57	80
Chlorboran-Dimethylsulfid	99	99,5	--	98
Disiamylboran	99	--	97	98
Thexylboran	94	--	66	95
Thexylchlorboran-Dimethylsulfid	99	99	97	99
9-BBN	99,9	99,8	99,8	98,5

Reaktionen von Organoborane

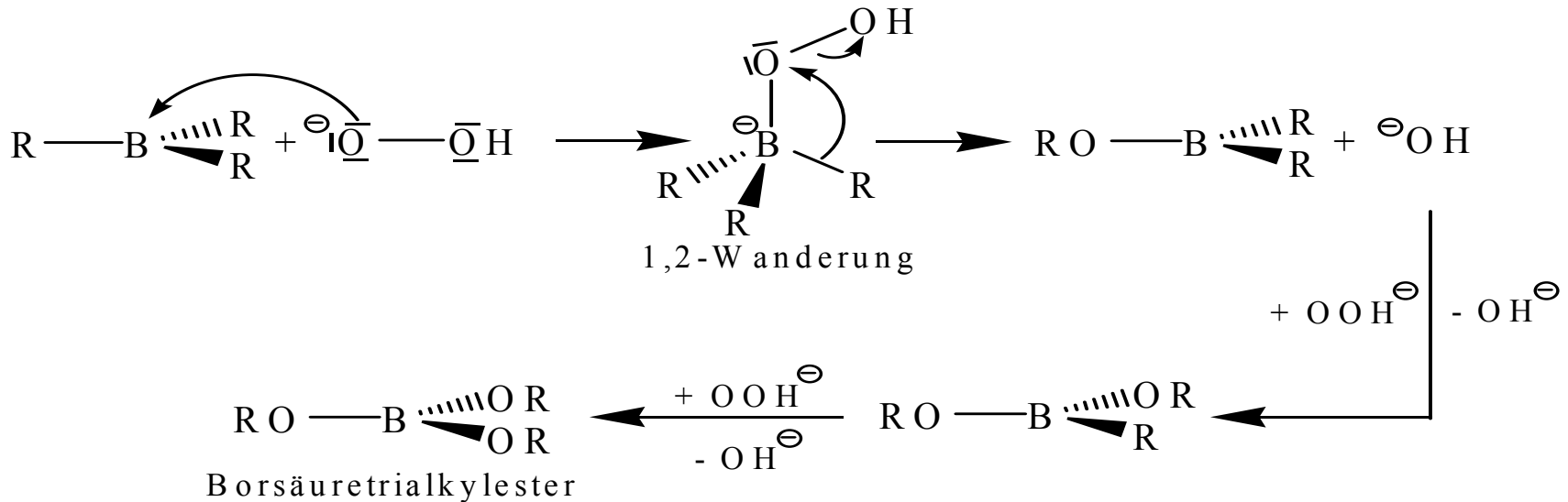
➤ Übersicht:



➤ **Sehr breites Spektrum
an möglichen Folgereaktionen!**

Oxidative Aufarbeitung zum Alkohol

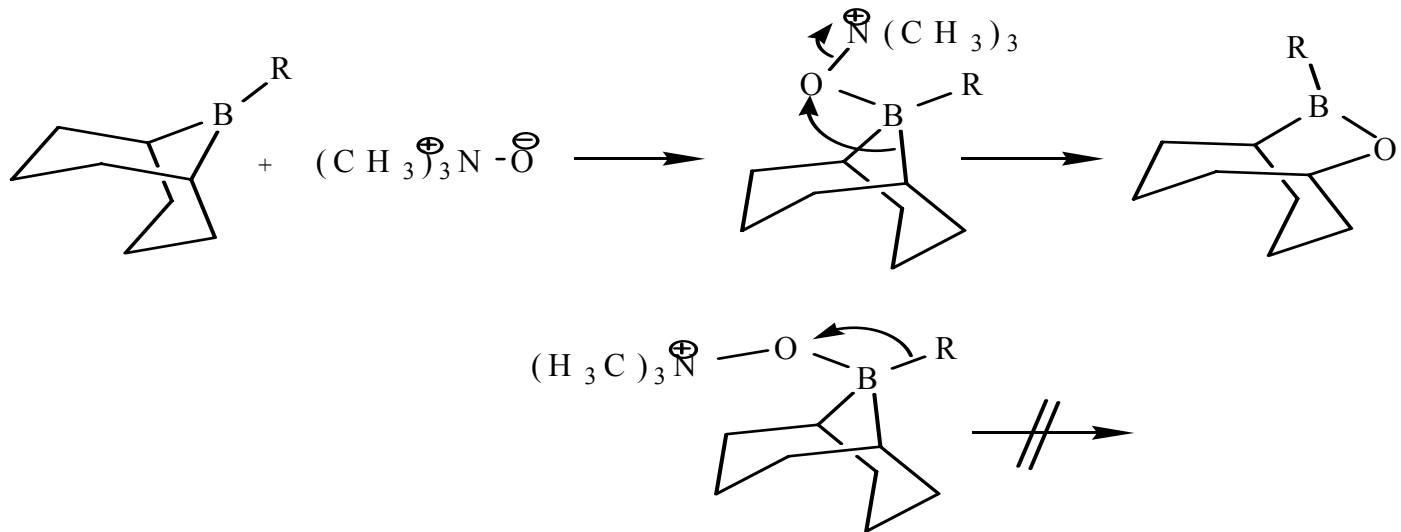
(1) Oxidation zum Borsäuretrialkylester mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung:



- 1, 2-Wanderung der Alkylgruppe vom Bor- zum Sauerstoffatom
- C-B-Bindung wird unter Retention der Konfiguration durch C-O-Bindung ersetzt
- Stereospezifische Synthese des *syn*-Alkohols (Gegensatz zur säurekatalysierten Wasseranlagerung)
- Alternativ auch durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff oder Aminoxiden möglich

Oxidation mit Aminoxiden

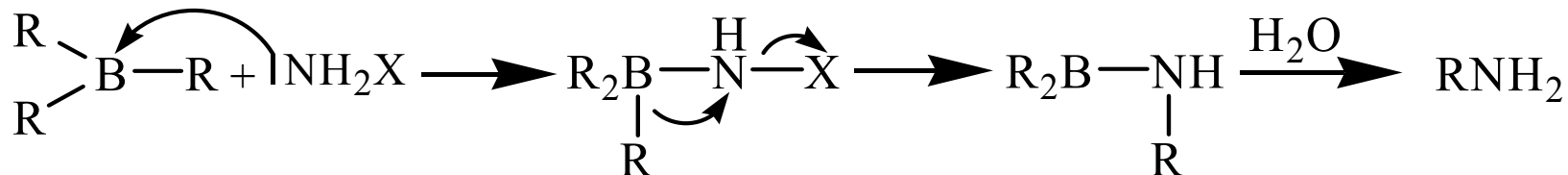
- Möglichkeit der selektiven Umwandlung nichtäquivalenter Gruppen am Boratom.
- In acyclischen Organobor-Verbindungen lautet die Reaktivitätsreihenfolge: tertiär > sekundär > primär.
- In cyclischen Boranen dominieren stereoelektronische Faktoren.
- Beispiel:



- Die C-B-Bindung, die Teil des bicyclischen Ringsystems ist, wandert bevorzugt.
- Im zweiten Fall kommt es zu ungünstigen sterischen Wechselwirkungen.

Synthese primärer und sekundärer Amine

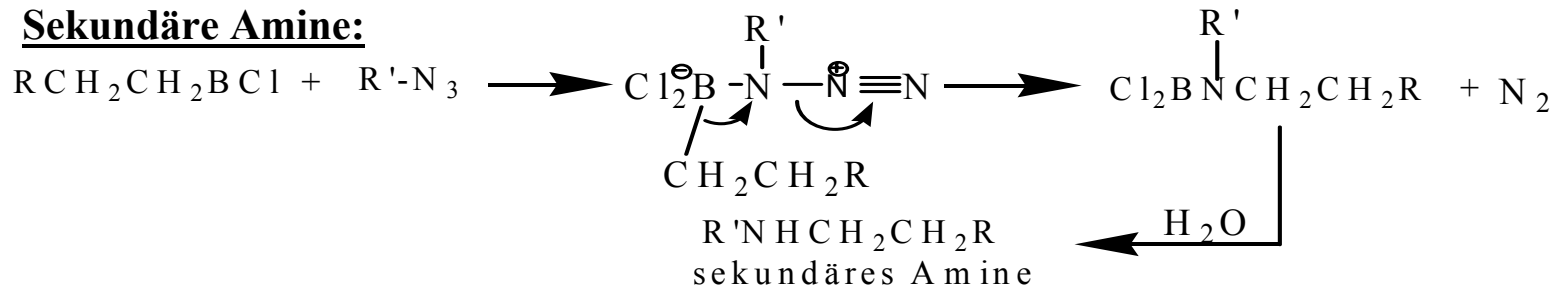
(1) Primäre Amine:



M.W. Rathke, N. Inoue, K.R. Varma und H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2870 (1966); G.W. Kabalka, K.A.R. Sastry, G.W. McCollum und H. Yoshioka, *J. Org. Chem.* **46**, 4296 (1981).

- prinzipiell ähnlicher Mechanismus wie bei der Oxidation von Organoboranen mit H_2O_2
- $\text{X} = \text{Cl}$ (Chloramin) oder $^-\text{OSO}_3$ Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

(2) Sekundäre Amine:



- Umsetzung von Monoalkyldichlorboran mit Alkyl- oder Arylaziden

Hydroborierung-Halogenierung

- Umsetzung von z.B. Brom- oder Jodmonochlorid mit Alkylboran führt zum entsprechenden Halogenalkan.
- Die hohe Spezifität der Hydroborierung bewirkt wiederum die Ausbildung des *syn* Halogenalkans (*anti*-Markownikow).
- Das Boratom wird in Gegenwart von Base durch Halogenatome ersetzt.
- Für Synthesen unter weniger basischen Bedingung eignen sich besonders gut Iodchlorid und Natriumacetat.



H.C. Brown, M.W. Rathke und M.M. Rogic, *J. Am Chem. Soc.* **90**, 5038 (1968)

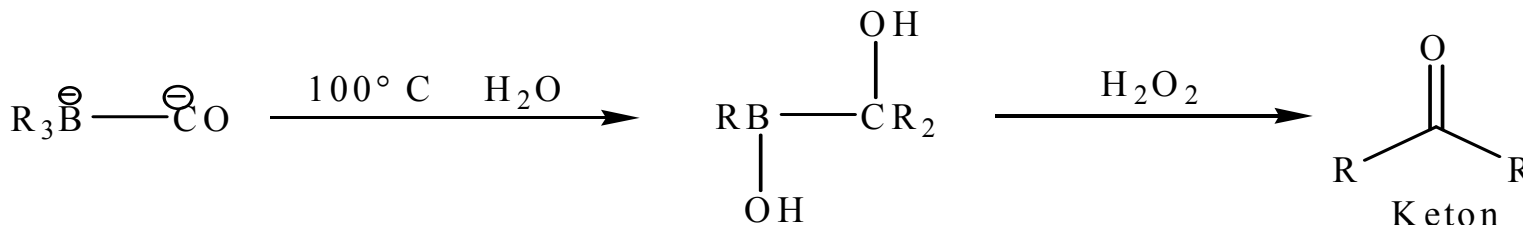
C-C-Knüpfungsreaktionen

- Organoborane sind reaktive Lewis-Säuren.
- Sie können mit Nukliophilen zu einem tetrakoordinierten Lewis-Säure-Base-Addukt reagieren, die eine negative Ladung am Bor tragen.
- Dies führt zu einer Schwächung der C-B-Bindung und macht die Übertragung eines Kohlenstoffatoms mit seinen Elektronen möglich.

- Allgemeiner Mechanismus:

$$\text{R}_3\text{B} + \text{Nu}^- \longrightarrow \text{R}_3\overset{\ominus}{\text{B}}-\overset{\oplus}{\text{Nu}}$$

$$\text{R}_3\overset{\ominus}{\text{B}}-\overset{\oplus}{\text{Nu}} + \text{E}^{\oplus} \longrightarrow \text{R}_2\overset{\ominus}{\text{B}}-\overset{\oplus}{\text{Nu}} + \text{R}-\text{E}$$
- **Beispiel:** Umsetzung von Organoboranen mit Kohlenstoffmonoxid



Literatur

- Reaktionsmechanismen, Reinhard Brückner, 2.Auflage 2003
- Organische Chemie, ein weiterführendes Lehrbuch, Francis A. Carey; Richard J. Sundberg, 1. Auflage 1995
- March's Advanced Organic Chemistry, Michael Smith, Jerry March, 5. Auflage 2000
- H.C. Brown, Organic Synthese via Boranes, Wiley, New York, 1975
- G. Cragg, *Organoboranes in Organic Synthesis*, Marcel Dekker, New York, 1973