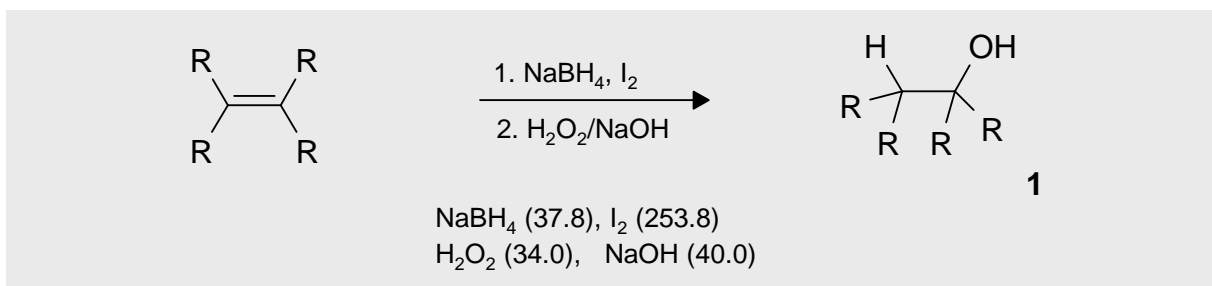


3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur formalen Addition von Wasser an Alkene durch Hydroborierung/Oxidation (1)



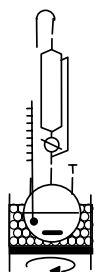
Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss

Chemikalien

Tetrahydrofuran (THF)	Sdp. 66 °C, $d = 0.89$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 200 hPa. Bildet mit Luftsauerstoff explosionsfähige Peroxide! Trocknen: Siehe "Arbeitsmethoden".
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Natriumtetrahydroborat	Farbloses, schwach hygroskopisches Salz. Giftig, reagiert mit Säuren, langsamer mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung. ¹
Iod	Schmp. 114 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 0.35 hPa, sublimiert bereits bei Raumtemperatur. Verursacht Verätzungen, Hautkontakt und Einatmen der Dämpfe vermeiden.
Wasserstoffperoxid	30proz. wässrige Lösung (Perhydrol), $d = 1.11$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen. In Reaktionslösungen muss überschüssiges Wasserstoffperoxid vor der destillativen Aufarbeitung vernichtet werden.

Bei der Umsetzung von Natriumtetrahydroborat mit Iod in Tetrahydrofuran entsteht gasförmiges Diboran (B_2H_6 , **hochentzündlich, sehr giftig beim Einatmen**), das aber als Tetrahydrofuran-Boran-Addukt gebunden wird.

Durchführung

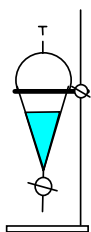


Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einen trockenen 500-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Magnet-rührstab, 50-ml-Tropftrichter und Trockenrohr (Kieselgel) gibt man 50 ml wasserfreies THF und hierauf 28 mmol (1.05 g) feingepulvertes Natriumtetrahydroborat² und rührt, bis sich eine feine Suspension gebildet hat.

Nach Abkühlung mit Eis/Kochsalz auf -5 bis 0 °C werden 11.2 mmol Iod (2.84 g), gelöst in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran,³ so zugetropft, dass das Iod vor jedem neuen Tropfen verbraucht ist (ca. 30 min).¹ Danach wird eine Lösung von 60 mmol Alken in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran⁴ innerhalb von 10 min so zugetropft, dass die Innentemperatur 30 °C nicht übersteigt.¹ Die Reaktionslösung wird noch 2 h bei 25 °C gerührt, danach im Eisbad auf $0-5$ °C abgekühlt und vorsichtig mit 8 ml Wasser versetzt. Nach weiterer Zugabe von 80 ml Tetrahydrofuran (hier kann nicht getrocknetes THF verwendet werden) werden auf einmal 120 ml 3 M Natronlauge zugegeben. Hierauf werden unter Rühren 120 mmol (4.08 g, 12.25 ml) 30 proz. Wasserstoffperoxid so zugetropft, dass die Temperatur unter 30 °C bleibt,¹ anschließend wird noch 20 min gerührt.

Achtung! Bei Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung kann die Reaktionslösung heftig aufschäumen, deshalb Kühlbad bereithalten.



Isolierung und Reinigung

Das Reaktionsgemisch wird in einen Scheidetrichter übergeführt (Reaktionskolben mit 30 ml *tert*-Butylmethylether nachwaschen) und die wässrige Phase mit Kochsalz (ca. 60 g Natriumchlorid) gesättigt.⁴ Nach der Phasentrennung lässt man die wässrige Phase ab und schüttelt diese noch dreimal mit je 30 ml *tert*-Butylmethylether aus ($\rightarrow E_1$). Die vereinigten organischen Phasen werden noch mit 2 x 30 ml gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen ($\rightarrow E_1$) und dann in einem Erlenmeyerkolben mit wenig wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Man filtriert über einen kleinen Faltenfilter vom Trockenmittel direkt in einen tarierten 250-ml Rundkolben (Nachwaschen mit ca. 10 ml *tert*-Butylmethylether, $\rightarrow E_2$). Anschließend wird das Solvens am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow E_3$).

Die letzten Reste des Solvens werden durch Anlegen eines schwachen Vakuums entfernt. Die Ausbeute an Rohprodukt wird bestimmt.

Die weitere Reinigung richtet sich nach dem speziellen Fall.

- ¹ Welche Reaktion spielt sich ab? Stöchiometrie?
- ² Weshalb soll das Natriumtetrahydroborat fein gepulvert vorliegen?
- ³ In einem trockenen 100-ml-Schliffkolben das Iod einwiegen, 25 ml wasserfreies Tetrahydrofuran zugeben, verschließen und umschwenken, bis alles gelöst ist. Die Mischung gibt man in den Tropftrichter und spült rasch mit 5 ml THF nach.
- ⁴ Warum wird mit Natriumchlorid gesättigt?

Hinweise zur Entsorgung (E)

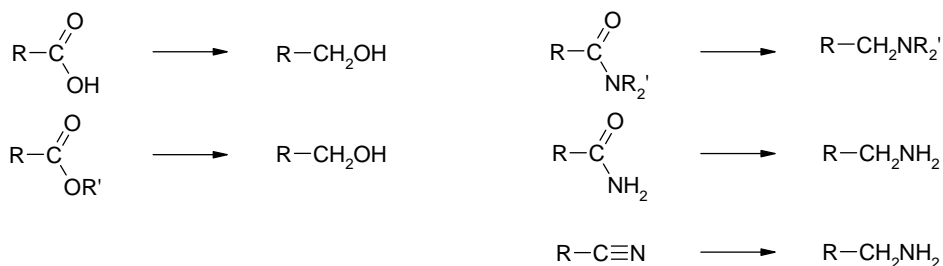
E₁: Wässrige Phase, enthält noch Reste organischer Lösungsmittel \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Solvensgemisch \rightarrow Entsorgung (RH).

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Mit dem durch die Reagenzkombination Natriumboratan und Iod freigesetzten Diboran^[1] lassen sich nicht nur zahlreiche substituierte Alkene hydroborieren, sondern auch die folgenden funktionellen Gruppen reduzieren:



[1] A.S.B. Prasad, J.V.B. Kanth, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, 48, 4623–4628.