

## Darstellung und Eigenschaften einfacher und stark sterisch gehinderter Phosphanalkylenborane

Hubert Schmidbaur\*, Gerhard Müller und Günter Blaschke

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 18. Juli 1979

Als Basis für strukturelle und pharmakologische Untersuchungen wurden sechs einfache Phosphanalkylenborane [Trihydro(phosphonioalkyl)borate],  $R_3P^{\oplus}CHR'BH_3^{\ominus}$  **1–6** dargestellt und  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ -NMR- sowie massenspektroskopisch untersucht. Die Verbindungen sind zwitterionische Analoga der Tetraalkylsilane und der Tetraalkylphosphonium-Kationen. Nach Tieftemperatur- $^{13}C$ -NMR-Spektren an **6** ist die Rotationsbehinderung in den Phosphanalkylenboranen geringer als in den Yliden.

### Synthesis and Properties of Simple and of Sterically Hindered Phosphanealkyleneboranes

For structural and pharmacological studies a series of six simple phosphanealkyleneboranes [trihydro(phosphonioalkyl)borates]  $R_3P^{\oplus}CHR'BH_3^{\ominus}$  (**1–6**) has been prepared and investigated by  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  NMR and mass spectroscopy. The compounds are zwitterionic analogues of tetraalkylsilanes and tetraalkylphosphonium cations. According to low temperature  $^{13}C$  NMR experiments with **6**, the hindered rotation of the alkyl groups in ylides is relieved in the phosphanealkyleneboranes.

Phosphor-Ylide sind wegen des ausgeprägten Carbanioncharakters der funktionellen Gruppe starke Nucleophile und ausgezeichnete Komplexbildner. Beide Eigenschaften sind in der organischen Synthese<sup>1)</sup> und in der Koordinationschemie<sup>2)</sup> von großer Bedeutung.

Schon frühzeitig bestand erhebliches Interesse an Komplexen der Ylide mit Borverbindungen  $BX_3$  als Akzeptoren für das carbanionische Zentrum. Derartige Addukte eignen sich zur Stabilisierung unbeständiger Ylide und ergeben bei geeigneter Wahl von X präparativ wertvolle Umlagerungs- und Abbaureaktionen. Über einschlägige Arbeiten wurde vor allem aus den Laboratorien von Hawthorne<sup>3)</sup>, Seyferth<sup>4)</sup>, Müller<sup>5)</sup>, Köster<sup>6)</sup> und Fluck<sup>7)</sup> berichtet.

In keinem Fall jedoch fanden die  $BH_3$ -Addukte der einfachen Monoylide Berücksichtigung. Angaben über das Grundglied der Reihe,  $(CH_3)_3P^{\oplus}CH_2^{\ominus}BH_3$ , sind unvollständig und nicht widerspruchsfrei<sup>5)</sup>. Wir haben diese Thematik neu aufgegriffen, weil jüngste Ergebnisse über Phosphanborane  $R_3PBH_3$  und  $R_2(X)PBH_3$  eine Reihe interessanter Eigenschaften aufgedeckt haben, die sich bei der „homologen“ Verbindungsklasse mit der Formel  $R_3^{\oplus}PCH_2B^{\ominus}H_3$  wenigstens zum Teil wiederfinden lassen sollten<sup>8,9)</sup>.

Zwitterionische Borverbindungen beanspruchen aber auch neues Interesse, weil einige Prototypen (z. B.  $(CH_3)_3NBH_2CO_2H$ ,  $(CH_3)_3NBH_3$ ,  $(CH_3)_3NBH_2CN$  etc.) therapeu-

tische Wirkungsweisen<sup>10)</sup> zeigten, die man bei verwandten Verbindungen unbedingt weiterverfolgen sollte.

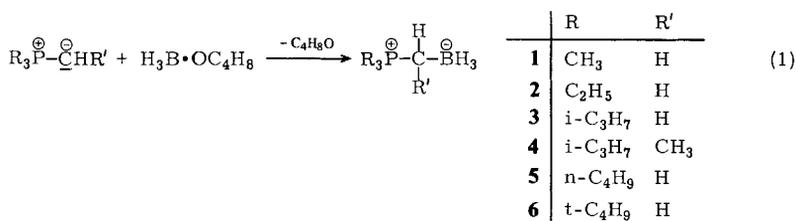
Darüber hinaus sind die quasisymmetrischen Addukte des genannten Typs für ein Studium der räumlichen und dynamischen Verhältnisse an stark sterisch gehinderten Yliden und Phosphoniumsalzen von Bedeutung. (Solche Ylide unterliegen leicht der Zersetzung durch reduktive Eliminierung von Alken<sup>11)</sup>, lassen sich aber ebenfalls durch  $\text{BH}_3$ -Additionen stabilisieren.)

Schließlich besteht eine wichtige Isosteriebeziehung zu den Tetraalkylsilanen, so daß auch deren Raumerfüllung in den zwitterionischen Phosphanalkylenboranen simulierbar ist. Wie Röntgenbeugungsuntersuchungen gezeigt haben, kommt die Raumerfüllung der  $\text{BH}_3$ -Gruppe derjenigen der Methylgruppe besonders nahe, wodurch enge Strukturanalogien gewährleistet werden<sup>12)</sup>. Der zwitterionische Charakter der Phosphanalkylenborane bedingt eine gute Kristallisierfähigkeit bei Raumtemperatur, wogegen die unpolaren Tetraorganosilane in aller Regel schwer kristallisierende Flüssigkeiten sind.

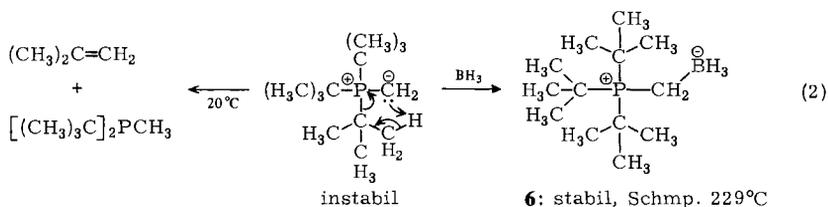
Hier wird zunächst über die präparativen Arbeiten berichtet.

### Darstellung und Eigenschaften der Phosphanalkylenborane 1–6

Alle Phosphanalkylenborane sind aus den freien Yliden (Phosphoranen) und dem Tetrahydrofuran-Addukt von  $\text{BH}_3$  bequem und in fast quantitativen Ausbeuten zugänglich. Dieses Verfahren ist wesentlich einfacher als die Verwendung von gasförmigem  $\text{B}_2\text{H}_6$  oder von anderen  $\text{BH}_3$ -Addukten. Es wird mit Vorteil auch in THF als Lösungsmittel gearbeitet; Kühlung ist nicht erforderlich.



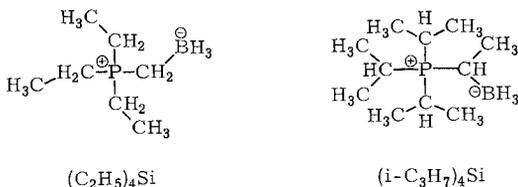
Die Substanzen sind kaum luftempfindlich und nur schwach hygroskopisch. Sie lösen sich leicht in aromatischen Kohlenwasserstoffen,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und Tetrahydrofuran. In den Infrarotspektren gibt sich die Präsenz der  $\text{BH}_3$ -Gruppe durch starke und breite Absorptionen bei  $2460 - 2180 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu(\text{BH}_3)$  zu erkennen.



Von den eingesetzten Yliden ist vor allem  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PCH}_2$  extrem thermolabil<sup>11)</sup> und zerfällt leicht unter reduktiver Eliminierung von Isobuten. Es wurde bereits vermutet,

daß dieser Zerfall durch einen nucleophilen Angriff des ylidischen Carbanions auf ein  $\beta$ -H-Atom der *tert*-Butylgruppen induziert wird. Die Blockierung des Carbanions durch den  $\text{BH}_3$ -Akzeptor stabilisiert nun in der Tat das Ylid so wirkungsvoll, daß **6** bei 229°C unzersetzt schmilzt.

Weniger stark verzweigte Ylide sind wesentlich beständiger und zerfallen erst bei höheren Temperaturen. Gleiches gilt für ihre hier beschriebenen Addukte. Von diesen sind **2** und **4** noch insofern Sonderfälle, als sie jeweils vier Pseudoethyl- bzw. -isopropylgruppen enthalten und den symmetrischen Tetraalkylsilanen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4\text{Si}$  entsprechen. Ihre Strukturen sind Gegenstand laufender Untersuchungen.



## NMR-Spektren

Tab. 1. NMR-Spektren der Phosphanalkylenborane **1**–**6** ( $\delta$  in ppm gegen TMS,  $\text{BF}_3$ -Etherat oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.;  $J$  in Hz; 30°C)

- 1  $(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta\text{CH}_3 = 2.28$ , d,  $^2J(\text{PH}) = 13.9$ ;  $\delta\text{CH}_2 = 1.46$ , br. m;  $\delta\text{BH}_3 = 1.11$ , dtq,  $^1J(\text{BH}) = 88.5$ ,  $^3J(\text{PH}) = 22.5$ ,  $^3J(\text{HH}) = 6.0$ ;  $\{^{31}\text{P}\}$ : s, m, tq. –  $^{11}\text{B}$ :  $\delta = -31.1$ , dq,  $^1J(\text{BH}) = 85.5$ ,  $^2J(\text{PB}) = 6.4$ ;  $\{^1\text{H}\}$ : d. –  $^{13}\text{C}$ :  $\delta\text{CH}_3 = 10.2$ , dq,  $^1J(\text{PC}) = 55.9$ ,  $^1J(\text{CH}) = 130.7$ ;  $\delta\text{CH}_2 = 9.2$ , dq,  $^1J(\text{PC}) = 35.3$ ,  $^1J(\text{CB}) \leq 35$ ,  $\{^1\text{H}\}$ . –  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = 27.8$ , br. s.
- 2  $(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta\text{CH}_3 = 1.94$ , dt,  $^3J(\text{PH}) = 14.5$ ,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$ ;  $\delta\text{CH}_2$  (in  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) = 2.78, dq,  $^2J(\text{PH}) = 10.5$ ;  $\delta\text{CH}_2\text{B} = 1.48$ , br. m;  $\delta\text{BH}_3 = 1.21$ , br. dq,  $^1J(\text{BH}) = 88.5$ ,  $^3J(\text{PH}) \approx 21$ ;  $\{^{31}\text{P}\}$ : t, q ( $\text{A}_3\text{B}_2$ ), br. m, br. q. –  $^{11}\text{B}$ :  $\delta = -32.0$ , br. q,  $^1J(\text{BH}) = 85$ ;  $\{^1\text{H}\}$ : br. s. –  $^{13}\text{C}$ :  $\delta\text{CH}_3 = 5.34$ , d,  $^2J(\text{PC}) = 5.9$ ;  $\delta\text{CH}_2\text{C} = 12.48$ , d,  $^1J(\text{PC}) = 52.7$ ;  $\delta\text{CH}_2\text{B} = 0.33$ , „dq“,  $^1J(\text{PC}) \approx ^1J(\text{BC}) \approx 30$ ,  $\{^1\text{H}\}$ . –  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 42.8$ , br. s,  $\{^1\text{H}\}$ .
- 3  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 2.08$ , dd,  $^3J(\text{PH}) = 15$ ,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$ ;  $\delta\text{CH} = 3.26$ , m;  $\delta\text{CH}_2 = 1.53$ , br. m;  $\delta\text{BH}_3 = 1.21$ , dq,  $^1J(\text{BH}) = 87$ ,  $^3J(\text{PH}) \approx 19$ . –  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -33.7$ , q,  $^1J(\text{BH}) = 85$ . –  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 16.75$ , s;  $\delta\text{CH} = 20.87$ , d,  $^1J(\text{PC}) = 45.9$ ;  $\delta\text{CH}_2 = -2$ , stark verbreitert;  $\{^1\text{H}\}$ . –  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 48.4$ , s,  $\{^1\text{H}\}$ .
- 4  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 3.8$ , dd,  $^3J(\text{PH}) = 15$ ,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$ ;  $\delta\text{CH} = 4.1$ , m; die übrigen Signale sind verbreitert. –  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -27.4$ , q,  $^1J(\text{BH}) = 87.0$ ;  $\{^1\text{H}\}$ : s. –  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 17.49$ , d,  $^2J(\text{PC}) = 2.9$ ;  $\delta\text{CH} = 21.23$ , d,  $^1J(\text{PC}) = 43.0$ ; die übrigen Signale sind extrem verbreitert. –  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 44.3$ , s,  $\{^1\text{H}\}$ .
- 5  $(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta\text{C}_4\text{H}_9 = 0.25$ – $2.50$ , m, 27H;  $\delta\text{CH}_2 = 1.05$ , br. d, 2H. –  $^{11}\text{B}$ :  $\delta = -33.2$ , q,  $^1J(\text{BH}) = 54.4$ . –  $^{13}\text{C}$ :  $\delta\text{CH}_2\text{P} = 23.3$ , d,  $^1J(\text{PC}) = 41.7$ ;  $\delta\text{CH}_2 = 23.80$ , d,  $^2J(\text{PC}) = 3.9$ ;  $\delta\text{CH}_2 = 18.6$  und  $13.5$ , s;  $\delta\text{CH}_2\text{B} = 6.0$ , br.,  $\delta\text{CCH}_3 = 13.5$ , s. –  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 36.53$ , s,  $\{^1\text{H}\}$ .
- 6  $(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta\text{CH}_3 = 1.2$ , d, 27H,  $^3J(\text{PH}) = 12.8$ ;  $\delta\text{CH}_2 = 1.05$ , br. d, 2H,  $^2J(\text{PH}) = 14.6$ ;  $\delta\text{BH}_3 = 1.05$ , br. dq,  $^1J(\text{BH}) = 88.5$ ,  $^3J(\text{PH}) = 12.9$ ;  $\{^{31}\text{P}\}$ : s, br. s, br. q. –  $^{11}\text{B}$ :  $\delta = -28.9$ , q,  $^1J(\text{BH}) = 87$ . –  $^{13}\text{C}$ :  $\delta\text{CH}_3 = 29.83$ , s,  $^2J(\text{PC}) = 2.4$ ;  $\delta\text{C} = 38.57$ , d,  $^1J(\text{PC}) = 34.2$ ;  $\delta\text{CH}_2 = 2.70$ , br. dq,  $^1J(\text{PC}) \approx 50$  Hz,  $\{^1\text{H}\}$ . –  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 57.67$ , s,  $\{^1\text{H}\}$ .

Die Phosphanalkylenborane **1–6** wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Von den in Tab. 1 zusammengefaßten Daten sind folgende Punkte bemerkenswert:

1. Die chemischen Verschiebungen  $\delta\text{P}$  liegen in Bereichen, die für Phosphoniumsalze charakteristisch sind. Umgekehrt fällt  $\delta\text{B}$  in das Gebiet der Boranate<sup>13)</sup>, so daß sich insgesamt sehr überzeugend die zwitterionische Natur der Verbindungen bestätigt.

2. Die Quartettstruktur der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz mit  $^1J(\text{BH}) \approx 80$  Hz beweist die Beibehaltung der drei H-Atome am Boratom bei den Reaktionen nach Gl. (1). Die zusätzliche Kopplung  $^2J(\text{PB})$  ist ein Indiz für die PCB-Brücke der Moleküle. Diese Kopplung ist nicht immer gut aufgelöst.

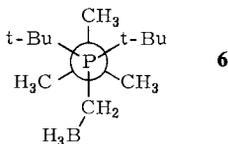
3. Multiplizitäten und Intensitäten der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren stehen in guter Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen einfachen Adduktformeln und schließen Umlagerungen sicher aus.

4. Eine Reihe von  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen ist wegen des hohen Quadrupolmoments von  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  stark verbreitert und zeigt keine klaren Aufspaltungsbilder. Dadurch kann aber auch das B-gebundene C identifiziert werden. Gleiches gilt für dessen H-Substituenten.

### Innermolekulare Beweglichkeit

Alle NMR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur freie Drehbarkeit aller Alkylreste am Phosphoratom an. Diese Beobachtung ist vor allem bei **6** von Interesse, weil die räumliche Enge hier schon beträchtliche Behinderungen erwarten läßt. Letztere kommen NMR-spektroskopisch aber erst bei tieferen Temperaturen zur Geltung, wie dies auch bei anderen  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PX}$ -Molekülen gefunden wurde<sup>11)</sup>.

Völlig überraschend ist jedoch der Befund, daß die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in **6** erst bei ca.  $-80^\circ\text{C}$  in zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 aufspaltet. Das Aufspaltmuster resultiert aus der gehinderten Rotation um die  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{P}$ -Bindung im Sinne der Newmanprojektion.



Die Aufspalttemperatur liegt damit um ca.  $50^\circ\text{C}$  unter der des freien Ylids  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CH}_2$ , bei dem schon bei  $-30^\circ\text{C}$  zwei getrennte  $\text{CH}_3$ -Resonanzen im Flächenverhältnis 2:1 beobachtet werden<sup>11)</sup>.

Der Befund beweist, daß die *tert*-Butylgruppen in **6** trotz der Adduktbildung mit  $\text{BH}_3$  leichter beweglich sind als im Ausgangsyldid. Diese zunächst paradoxe Aussage findet ihre Erklärung bei der Berücksichtigung der jüngst durch Elektronenbeugung erarbeiteten Strukturdetails von einfachen Yliden im Gaszustand<sup>14)</sup>. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Methylreste in  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSiH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$  durch den Elektronendruck von der Ylidfunktion her stark zusammengedrängt werden, was in C–P–C- und C–P=C-Winkeln von  $101$  bzw.  $116^\circ$  zum Ausdruck kommt. Die räumliche Enge schlägt sich in hohen Rotationsbarrieren der drei Alkylreste nieder<sup>11)</sup>. Bei der  $\text{BH}_3$ -Addition an die Ylidfunktion kommt es dage-

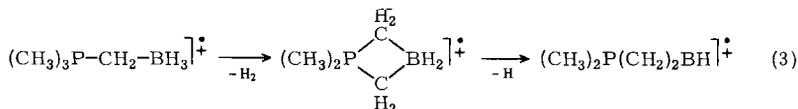
gen ganz offensichtlich zur Entlastung der räumlichen Enge, da die P–C–P-Winkel sich auf den normalen Tetraederwinkel von Phosphoniumsalzen hin oder sogar darüber hinaus entspannen können. Damit verbunden ist die Verlängerung des ursprünglichen P=CH<sub>2</sub>-Doppelbindungsabstands von ca. 165 pm auf den P–CH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>-Einfachbindungsabstand von ca. 185 pm. Diese Effekte überspielen selbstverständlich die geringe zusätzliche sterische Hinderung, die sich aus der Erweiterung der PCH<sub>2</sub>- zur PCH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>-Funktion ergibt und die dem Übergang Methyl-Ethyl entspricht. Die aus der um 50 °C erniedrigten Aufspalttemperatur und der Differenz der chemischen Verschiebungen abgeschätzte Erniedrigung der Rotationsbarriere der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–P-Gruppen bei der Anlagerung von BH<sub>3</sub> an [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> beträgt immerhin ca. 3.5 kcal/mol.

### Massenspektren

In den Elektronenstoß-Massenspektren der Verbindungen 1–4 werden ausnahmslos die Molekül-Ionen als Ionen größter Masse registriert. Sie stellen jedoch nicht den Basispeak, sondern werden von Ionen mit um ein, zwei oder drei Masseneinheiten kleinerem *m/e*-Wert übertroffen (Tab. 2). Wir interpretieren diesen Befund über die Annahme einer Abspaltung von molekularem Wasserstoff und gegebenenfalls eines weiteren H-Atoms. Dieser Vorgang wäre z. B. bei 1 wie in (3) zu formulieren.

Tab. 2. Massenspektren der Verbindungen 1–4 (Elektronenstoß-Ionisation, Einlaßtemperatur siehe Zeile 2)

1 30 °C		2 50 °C		3 100 °C		4 100 °C		Zuordnung
<i>m/e</i>	(Int)	<i>m/e</i>	(Int)	<i>m/e</i>	(Int)	<i>m/e</i>	(Int)	
105	(7)							M <sup>⊕</sup> ( <sup>13</sup> C)
104	(7)	146	(10)	188	(10)	202	(15)	M <sup>⊕</sup> ( <sup>11</sup> B)
103	(100)	145	(83)	187	(60)	201	(37)	M–1H <sup>⊕</sup>
102	(70)	144	(62)	186	(38)	200	(20)	M–2H <sup>⊕</sup>
101	(57)	143	(100)	185	(100)	199	(93)	M–3H <sup>⊕</sup>
100	(16)	142	(71)	184	(49)	198	(24)	
		141	(78)	183	(43)			
		140	(31)	182	(11)			
91	(16)			175	(17)			
90	(32)	132	(43)	174	(16)	188	(93)	M–BH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>
						187	(54)	
						185	(49)	
79	(8)	118	(43)	143	(30)	173	(20)	
78	(36)	115	(64)	142	(13)	171	(24)	
77	(19)	114	(37)	141	(10)	169	(15)	
76	(69)	113	(45)	132	(32)	160	(37)	
75	(45)	104	(31)	106	(8)	159	(15)	
63	(10)	90	(55)	102	(8)	157	(20)	
62	(10)	76	(80)	101	(9)	146	(100)	
61	(47)	62	(26)	92	(13)	145	(27)	
60	(8)	61	(78)	91	(17)	130	(24)	
59	(32)	59	(46)	90	(20)	118	(44)	
58	(29)	55	(35)			104	(63)	
57	(19)					55	(44)	



Eine derartige Vorstellung wird gestützt durch die Beobachtungen, daß auch aus  $\text{H}_3\text{Si}$ -substituierten Yliden  $\text{H}_2$  abgespalten wird<sup>15)</sup> und daß bei  $\text{R}_3\text{Al}$ -Addukten an Phosphor-Ylide leicht Eliminierung von Alkan eintritt<sup>16)</sup>. Dazu kommt, daß die B–H-Bindungen der Phosphanalkylenborane auch von der Bindungsenergie her die schwächsten Struktureinheiten darstellen.

Weitere Fragmentierungen ergeben die in Tab. 2 angegebenen Massenzahlen. Sie wurden nur teilweise zugeordnet.

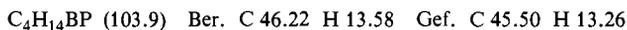
Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main. Herrn Dr. B. Wrackmeyer, Univ. München, verdanken wir die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren. G. M. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für ein Doktoranden-Stipendium.

## Experimenteller Teil

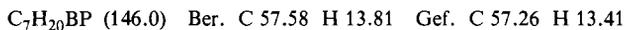
Zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden die Experimente unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet. – *Geräte*: NMR: Jeol C 60 HL und FX 60, Bruker XL 90 und WP 200. – MS: Varian MAT 311 A. – IR: Perkin-Elmer 577. – Differential-Kalorimeter: Perkin-Elmer DSC 2.

*Darstellung der Trihydro(phosphonioalkyl)borate (Phosphanalkylenborane) 1–6*: Die Lösung des salzfreien Ylids (Phosphorans) wird in 50 ml Tetrahydrofuran bei  $-20^\circ\text{C}$  langsam mit der äquivalenten Menge einer 1 M Lösung von  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBH}_3$  in THF versetzt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  wird aufgearbeitet.

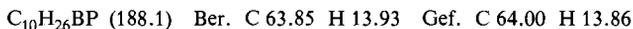
*Trihydro(trimethylphosphoniomethyl)borat (1)* fällt als farbloser Feststoff aus, die Mutterlauge enthält weiteres Produkt. Nach Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan oder aus heißem THF Ausb. 79% [1.64 g bei einem Ansatz von 1.8 g  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$  (20 mmol) und 20 mmol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBH}_3$ ]. Schmp.  $133^\circ\text{C}$  (DSC),  $128-130^\circ\text{C}$  (Kupferblock). Sublimation am Schmelzpunkt bei  $10^{-2}$  Torr.



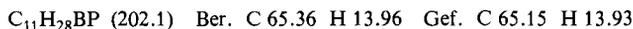
*Trihydro(triethylphosphoniomethyl)borat (2)*: Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt das feste Rohprodukt, das aus Toluol kristallisiert oder bei  $200^\circ\text{C}/10^{-4}$  Torr destilliert werden kann. Ausb. 81% [1.53 g aus einem Ansatz von 1.72 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$  (13.0 mmol) und 13.0 mmol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBH}_3$ ]. Schmp.  $48-50^\circ\text{C}$  (Kupferblock). In  $\text{CHCl}_3$  Zersetzung unter Gasentwicklung.



*Trihydro(triisopropylphosphoniomethyl)borat (3)*: Wie bei **2**, aber Kristallisation aus Toluol/Pentan, Ausb. 59% [1.03 g bei einem Ansatz von 1.62 g  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PCH}_2$  (0.3 mmol) und 9.3 mmol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBH}_3$ ]. Löslich in THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol, Toluol, Schmp.  $110-112^\circ\text{C}$  (Kupferblock).



*Trihydro[1-(triisopropylphosphonio)ethyl]borat (4)*: Wie bei **3**, Ausb. 59% [1.05 g aus 1.67 g  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PCHCH}_3$  (8.9 mmol) und 8.9 mmol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBH}_3$ ], Schmp.  $149-150^\circ\text{C}$  (Kupferblock).



*Trihydro(tributylphosphoniomethyl)borat* (5) verbleibt beim Abziehen des Solvens als zähes Öl, das durch Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. gereinigt wird. Die Destillation bei 164°C/0.1 Torr ist verlustreich, eine Ausbeutebestimmung nicht sinnvoll.

C<sub>13</sub>H<sub>32</sub>BP (230.2) Ber. C 67.84 H 14.01 Gef. C 66.35 H 13.56

*Trihydro(tri-tert-butylphosphoniomethyl)borat* (6): Wie bei 3, Ausb. 99% [1.00 g aus 0.94 g (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> (4.4 mmol) und 5.4 mmol C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OBH<sub>3</sub>]. Schmp. 229°C, sublimiert beim Schmelzen i. Vak. (10<sup>-3</sup> Torr).

C<sub>13</sub>H<sub>32</sub>BP (230.2) Ber. C 67.84 H 14.01 Gef. C 67.57 H 14.00

## Literatur

- 1) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Acad. Press, New York 1966; H. J. Bestmann und R. Zimmermann, in *Organophosphorus Compounds*, G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausgeber, Vol. III, S. 1 ff., Wiley-Interscience, New York 1972.
- 2) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975); *Pure Appl. Chem.* **50**, 19 (1978).
- 3) M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 367 (1961).
- 4) D. Seyferth und S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1613 (1961).
- 5) D. R. Mathiason und N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **7**, 709 (1968).
- 6) R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970); R. Köster und B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2782 (1967).
- 7) E. Fluck, H. Bayha und G. Heckmann, *Z. Anorg. Chem.* **421**, 1 (1976).
- 8) H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert und O. Orama, *Angew. Chem.* **90**, 126 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 126 (1978); H. Schmidbaur, H.-J. Füller, G. Müller und A. Frank, *Chem. Ber.* **112**, 1448 (1979); G. Müller, U. Schubert, O. Orama und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **112**, 3302 (1979).
- 9) H. Schmidbaur und E. Weiß, *Angew. Chem.* **91**, 847 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 781 (1979).
- 10) *Chem. Eng. News*, Aug. 21, 1978, p. 21.
- 11) H. Schmidbaur, G. Blaschke und F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 757 (1977).
- 12) H. Schmidbaur, E. Weiß und B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* **91**, 848 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 782 (1979).
- 13) H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- 14) E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser und D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.* **110**, 3495 (1977); E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser und H. Schmidbaur, ebenda **110**, 3508 (1977); D. W. H. Rankin, E. A. V. Ebsworth, B. Zimmer-Gasser und H. Schmidbaur, ebenda, in Vorbereitung.
- 15) H. Schmidbaur und B. Zimmer-Gasser, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 603 (1977).
- 16) H. Schmidbaur und H. J. Füller, *Chem. Ber.* **110**, 3528 (1977); H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **110**, 3517 (1977).

[257/79]