

Journal of Organometallic Chemistry, 73 (1974) 205–210
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANO-1,2-PHOSPHABORETENE

PAUL BINGER und ROLAND KÖSTER

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-433 Müllheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Januar 1974)

Summary

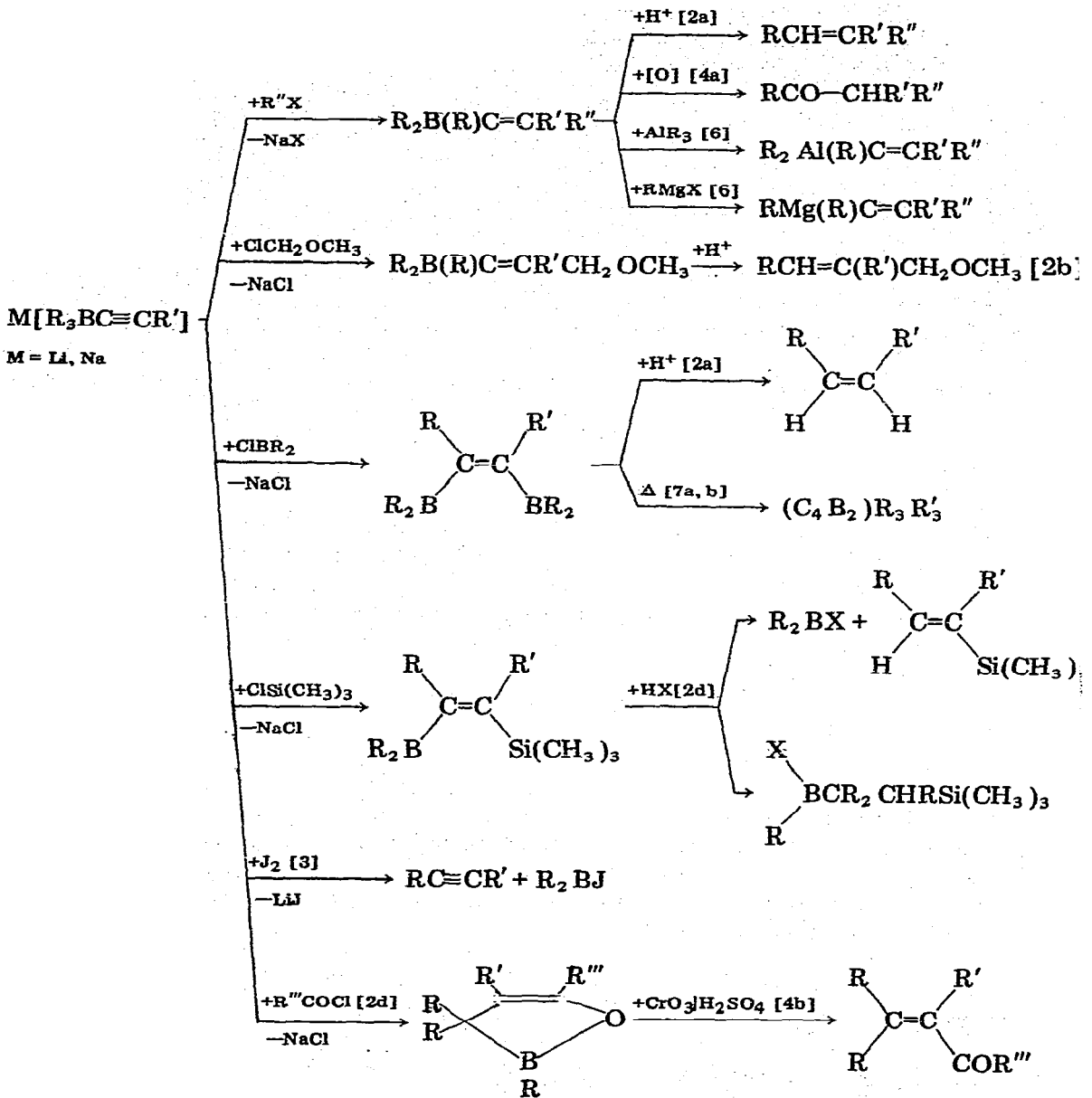
Sodium trialkyl-1-alkynylborates (I) react with chlorodiorganophosphanes to give organo-1,2-phosphaboret-3-enes (II) in high yields. However, organo-1,2-azaboret-3-ines cannot be prepared from I and e.g. chlorodiethylamine. Some reactions of the phosphaboretene (II), such as transmetallation using triethylalane, oxidation with trimethylamine-*N*-oxide and protolyses to give *E*-alkenylphosphanes are described.

Zusammenfassung

Natrium-trialkyl-1-alkinylborate (I) liefern mit Chlor-diorganophosphanen Organo-1,2-phosphaboret-3-ene (II) in hohen Ausbeuten. Dagegen kann man Organo-1,2-azaboret-3-ine aus I und z.B. Chlordiäthylamin nicht gewinnen. Einige Reaktionen der Phosphaboretene (II), wie Ummetallierung mit Triäthylalan, Oxydation mit Trimethylamin-*N*-oxid und Protolyse zu den *E*-Alkenylphosphanen werden beschrieben.

Einleitung

Die Reaktion der Alkalimetall-trialkyl-1-alkinylborate [1] mit Elektrophilen eröffnet vielfältige Synthesewege für verschiedene *Z/E*-Isomere und sterisch einheitlich substituierte Vinylborane [2a, b, c], sowie für bestimmte Bor-Heterocyclen [2d]. Aus den Borverbindungen lassen sich di- und tri-substituierte Alkene [2a], disubstituierte Alkine [3], subst. Allyl-methyläther [2b], subst. Ketone [4a, b] und Hydroxyketone [5] gewinnen. Auch bestimmte substituierte Vinylmetall-Verbindungen wie z.B. des Magnesiums und des Aluminiums [6], verschiedene substituierte Organosilane [2c] sowie die Hexaalkyltetracarbahexaborane(6) [7a, b] sind aus den substituierten Vinylboranen zugänglich.



Ergebnisse

Natrium-trialkyl-1-alkinylborate $Na[R_3BC\equiv CR']$ (Ia: $R, R' = CH_3$) und (Ib: $R = C_2H_5, R' = CH_3$) reagieren mit Chlor-diorganophosphanen $ClPR''_2$ ($R'' = C_2H_5, C_6H_{11}, C_6H_5$) stereospezifisch zu den reinen 1,1-Diorgano-2,2,3,4-tetraalkylphosphaboret-3-enen IIa bis IIc (vgl. Tab. 1). Aus Ib entstehen in über 90% Ausbeute ausschliesslich IIb bis IIc. IIa erhält man z.B. aus Ia mit

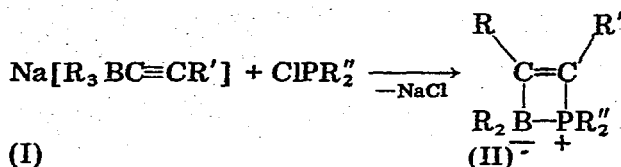
TABELLE 1

ANALYSEN UND PHYSIKALISCHE DATEN DER HEXAORGANO-PHOSPHABORETENE (II)

Phosphor- boretene	Sdp. (°C/mm)	Schmp. (°C)	Analysen gef. (ber.)			Mol.-Gew. Gef. (ber.)			IR $\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})	11B-NMR	
			C	H	P	B	MS	kryosk. ^d		δ	b
IIa	135-137/0.02	50	77.03 (77.17)	7.88 (7.92)	10.98 (11.06)	3.61 (3.86)	280	267.4 (280.2)	1580	-22	270
IIb	142-144/0.001	32	78.01 (78.27)	9.01 (8.76)	9.57 (9.61)	3.23 (3.35)	c	293 (322.2)	1585	0 bis -10	2000
IIc	84-85/0.1		69.10 (69.04)	12.98 (12.48)	13.71 (13.70)	4.37 (4.78)	d	205.3 (226.1)	1580	-9	240
IIId		49	75.41 (75.44)	12.03 (12.06)	9.15 (9.26)	3.02 (3.23)		355 (334.3)	1580	-9.6	300

^a In Benzol, ^b 32.1 MHz; innerer Standard: $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, ^c Kein M^+ ; $m/e = 293$ (B_1) und 265 (B_1), ^d Kein M^+ ; $m/e = 197$ (B_1) und 169 (B_1).

Chlor-diphenylphosphan in ca. 70 proz. Ausbeute. Nebenprodukt (ca. 14%) ist Tetraphenyldiphosphan [8].

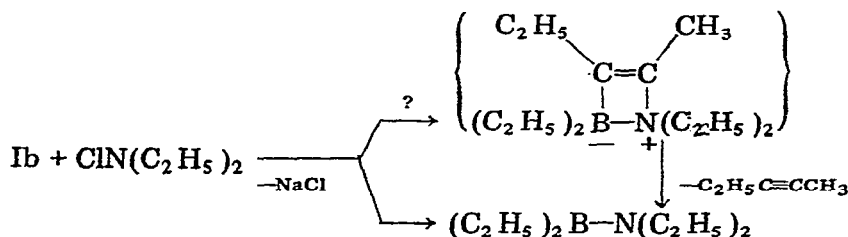


(I)

(Ia: R, R' = CH₃)(Ib: R = C₂H₅; R' = CH₃)(IIa: R, R' = CH₃; R'' = C₆H₅)(IIb: R = C₂H₅; R' = CH₃; R'' = C₆H₅)(IIc: R, R'' = C₂H₅; R' = CH₃)(IId: R = C₂H₅; R' = CH₃; R'' = C₆H₁₁)

Die bisher unbekanntenen, monomeren Organo-1,2-phosphaboret-3-ene (vgl. Tab. 1) haben tetrakoordinierte Boratome (s. ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren) mit P-B-Bindung. Die Kopplungskonstante *J*[PCH₃(B)] in IIa beträgt z.B. 20 Hz.

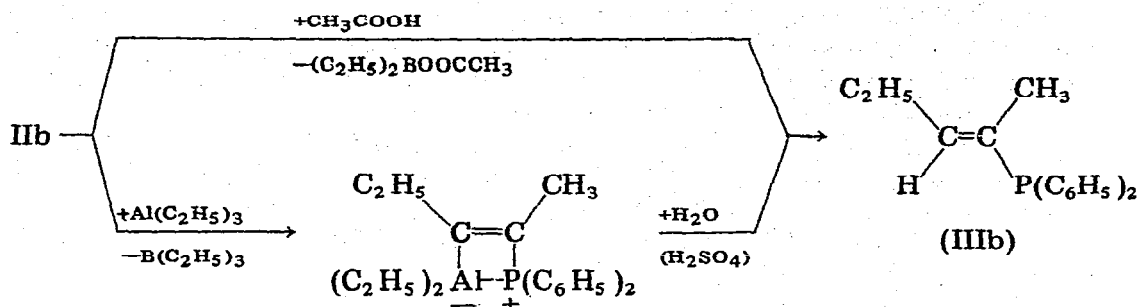
Ib reagiert mit Chlor-diäthylamin vorwiegend zu einem nicht destillierbaren Öl. In ca. 45%iger Ausbeute erhält man ausserdem Diäthylamino-diäthylboran, das aus einem primär gebildeten 1,1,2,2,3-Pentaäthyl-4-methyl-1,2-azaboret-3-in unter Abspaltung von 2-Pentin (GC/MS) entstanden sein könnte.



Die unter vermindertem Druck bei 130–180°C unzersetzt destillierbaren Phosphaboretene IIa–IId spalten sich im Massenspektrometer in Phosphino-boran und Alkin. IIa liefert die Massen von Diphenylphosphino-diäthylboran (226) und von 2-Butin (54).

Die Verbindungen II reagieren trotz der koordinativen P-B-Bindung mit bestimmten Nucleophilen wie z.B. mit Trimethylamin-*N*-oxid oder mit Essigsäure verhältnismässig rasch. Sie unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den fünfgliedrigen Organo-1,2-azaborol-3-inen [6] mit koordinativer N-B-Bindung. Trimethylamin-*N*-oxid [9] oxydiert in siedendem Xylol glatt die drei B-C-Bindungen und den Phosphor von IIa.

Sämtliche Verbindungen II werden in siedendem Methanol nicht angegriffen. Siedender Eisessig spaltet jedoch die B-C_{alkenyl}-Bindung selektiv und vollständig unter Bildung von 2-Organo-2-alkenyl-phosphanen (III). IIIb erhält man z.B. aber auch aus IIb über das entsprechende 2-Diphenylphosphoranylvinylalan durch Hydrolyse der P-Al-Verbindung. Isomerisierungen wie bei den 2-silylierten Vinylalanen [2c] treten hierbei nicht ein.



Beschreibung der Versuche

1,1-Diphenyl-tetramethyl-1,2-phosphaboret-3-en (IIa). Zu 13 g (0.11 mol) Ia in 20 ml Diäthyläther wird in 1 h eine Lösung von 24 g (0.11 mol) Chlor-diphenylphosphan in 40 ml Äther getropft. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluss filtriert man von 7 g (ber. 6.4 g) NaCl ab und gewinnt beim Destillieren nach Ätherabzug 21.6 g (71%) farbloses IIa vom Sdp. 135–139°/2 mm, Schmp. 50°.

¹H-NMR-Spektrum (Benzol, 100 MHz): τ [2.90 m, 3.16 m], [8.19 (d, $J(PH)$ 3.5 Hz); 8.29 (d, $J(PH)$ 10 Hz)] und 9.46 ppm (d, $J(PH)$ 20 Hz) im gef. Verh. [10.5]/[5.8]/5.7; ber. [4 + 6]/[3 + 3]/6.

10.6 g Destillationsrückstand kocht man mit 20 ml Benzol, filtriert vom Unlöslichen ab und erhält nach Abziehen des Benzols 5.3 g weisses Tetraphenyl-diphosphan vom Schmp. 122° (Lit. [8]: 120.5°); identifiziert auch mit Brom als Bromdiphenylphosphan [8] (100% Ausbeute; Sdp. 131–133°/0.3 mm).

Massenspektrum: m/e 370 (M^+), 293, 185 und 108. Anal. Gef.: C, 77.62; H, 5.52; P, 16.28. $C_{24}H_{20}P_2$ (370.4) Ber.: C, 77.83; H, 5.44; P, 16.73.

IIa mit Trimethylamin-N-oxid [9]. 85.5 mg (0.305 mmol) IIa liefern mit überschüssigem N-Oxid nach 1 h in siedendem Xylol 1.21 mmol Trimethylamin.

1,1-Diphenyl-2,2,3-triäthyl-4-methyl-1,2-phosphaboret-3-en (IIb). In 88%iger Ausbeute wird IIb entsprechend aus Ib und Chlor-diphenylphosphan gewonnen.

1,1,2,2,3-Pentaäthyl-4-methyl-1,2-phosphaboret-3-en (IIc). Zu 16 g (0.1 mol) Ib in 60 ml Diäthyläther werden bei Raumtemperatur in 30 Min. 12.4 g (0.1 mol) Chlor-diäthylphosphan getropft. Nach 1 h bei Rückflusstemperatur wird von 6.1 g (ber. 5.8 g) NaCl abfiltriert. Aus dem Filtrat destillieren nach dem Äther 3.4 g vom Sdp. bis 25°/12 mm ab; GC: 78.6% Äther, 15.2% Triäthylboran und 6.2% Rest (6 Peaks). Anschliessend erhält man 20.6 g (91%) 90.4 proz. (GC; Rest 9.6% sechs Peaks) IIc vom Sdp.: 83–85°/1 mm, 0.9 g Rückstand.

¹H-NMR-Spektrum (unverdünnt, 100 MHz): τ 7.86 (dq, $J(HH)$ 7.5 Hz; $J(PH)$ 3.0 Hz); 8.37 (d und m; $J(PH)$ 10 Hz); [8.89 (dt, $J(HH)$ 7 Hz; $J(PH)$ 14 Hz); 9.06 (t, $J(HH)$ 7.5 Hz); 9.20 m] und 9.39 m ppm im gef. Verh. 1.8/[6.7]/[15.5]/4; ber. 2/[4 + 3]/[6 + 6 + 3]/4.

1,1-Dicyclohexyl-2,2,3-triäthyl-4-methylphosphaboret-3-en (IId). Diese Verbindung gewinnt man in 91% Ausbeute analog aus Ib und Chlor-dicyclohexylphosphan.

E-2-Diphenylphosphoranyl-2-penten (IIIb). (a) Aus IIb mit Eisessig: Man erhitzt 28 g (87 mmol) IIb in 20 ml Eisessig 3 h auf 60° und versetzt dann mit

50 ml 5 N NaOH. Nach Aufnehmen in 50 ml Äther wird mit 5 N NaOH und dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Destillieren gewinnt man nach dem Äther und 0.5 g Zwischenlauf vom Sdp. bis $25^\circ/0.001$ mm 14 g (63.7%) IIIb vom Sdp. $98-100^\circ/0.001$ mm.

(b) Aus IIb mit Triäthylalan und anschliessender Hydrolyse: 16.8 g (52 mmol) IIb und 24 g (210 mmol) Triäthylalan werden 7 h auf ca. 80° erhitzt. Man destilliert dann 4.3 g (84%) 97.6 proz. (GC) Triäthylboran vom Sdp. $94-98^\circ$ und 15.8 g (87%) Triäthylalan vom Sdp. $45-54^\circ/0.001$ mm ab und erhält 19.1 g schwachgelbes, hochviskoses Öl.

IR-Spektrum (Cyclohexan): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1535 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol, 60 MHz): τ 7.63 m; [8.28 (d, $J(\text{PH})$ 6.5 Hz); 8.7–9.1 (breites m)] und 9.74 ppm (m, $J(\text{PH})$ ca. 4.5 Hz) im gef. Verh. [ohne $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$] 1.4/[12.7]/3.9; ber. 2/[3 + 6 + 3]/4. Gef.: Al, 8.07. $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{AlP}$ (338.4) Ber.: Al, 7.97.

Nach Lösen von 12.3 g desselben in 50 ml Diäthyläther werden bei ca. 0° vorsichtig 20 ml 2 N H_2SO_4 zugetropft. Es entweichen 1.6 Nl (98%) Gas mit (MS) 87.8% Äthan und 12.2% Butan. Nach Trocknen über Na_2SO_4 erhält man beim Destillieren nach dem Äther 6.1 g (66%) farbloses IIIb vom Sdp. $96-98^\circ/0.001$ mm, 1.7 g Rückstand.

IR-Spektrum (unverdünnt): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1618 cm^{-1} .

Massenspektrum: m/e 254 (M^+) 239, 186 und 108.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (unverdünnt, 100 MHz): τ 2.64 m; 2.89 m; 4.07 (dt, $J(\text{PH})$ 16 Hz, $J(\text{HH})$ 7.5 Hz); 7.95 (quintett, $J(\text{HH})$ 7.5 Hz); 8.35 (d, $J(\text{PH})$ 7.0 Hz) und 9.14 ppm (t, $J(\text{HH})$ 7.5 Hz) im gef. Verh. 4/6/0.9/2.0/3.0/3.1; ber. 4/6/1/2/3/3. Gef.: C, 80.2; H, 7.53; P, 12.16. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{P}$ (254.3) Ber.: C, 80.3; H, 7.53; P, 12.18.

Natrium-triäthyl-1-propinylborat (Ib) und Chlor-diäthylamin. Man tropft 190 ml ätherische Lösung von Chlor-diäthylamin (0.55 molar; aus Cl_2 und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ in wässriger 2 N NaOH) in 1 h zur Lösung von 16.8 g (0.11 mol) Ib in 30 ml Diäthyläther. Der Äther kommt zum Sieden. Nach Abfiltrieren von 6.2 g (96%) NaCl werden 223 g Äther mit ca. 0.1% (GC) 2-Pentin überdestilliert. Anschliessend gewinnt man 7 g (45%) Diäthylamino-diäthylboran (MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) vom Sdp. $58-60^\circ/12$ mm. Das Destillat enthält wenig Verbindung mit dem Mol.-Gew. 209 (MS); ausserdem verbleiben 10.9 g zäher, dunkelbrauner Rückstand.

Literatur

- 1 P. Binger, G. Benedikt, G.W. Rotermund und R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, 717 (1968) 21.
- 2 (a) P. Binger und R. Köster, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 1901;
(b) P. Binger und R. Köster, *Synthesis*, im Druck;
(c) P. Binger und R. Köster, *Synthesis*, (1973) 309.
(d) P. Binger, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 57; *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 6 (1967) 84.
- 3 A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, H.C. Brown, J.A. Sinclair und M.M. Midland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3080.
- 4 (a) A. Felter, C.R. Harrison und D. Kirkpatrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 544;
(b) M. Naruse, T. Tomita, K. Utimoto und H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 795.
- 5 M. Naruse, K. Utimoto und H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2741.
- 6 P. Binger und R. Köster, unveröffentlicht.
- 7 (a) P. Binger, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 2675;
(b) P. Binger, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 7 (1968) 286.
- 8 W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2871.
- 9 R. Köster und Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.*, 704 (1967) 70.