

*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.

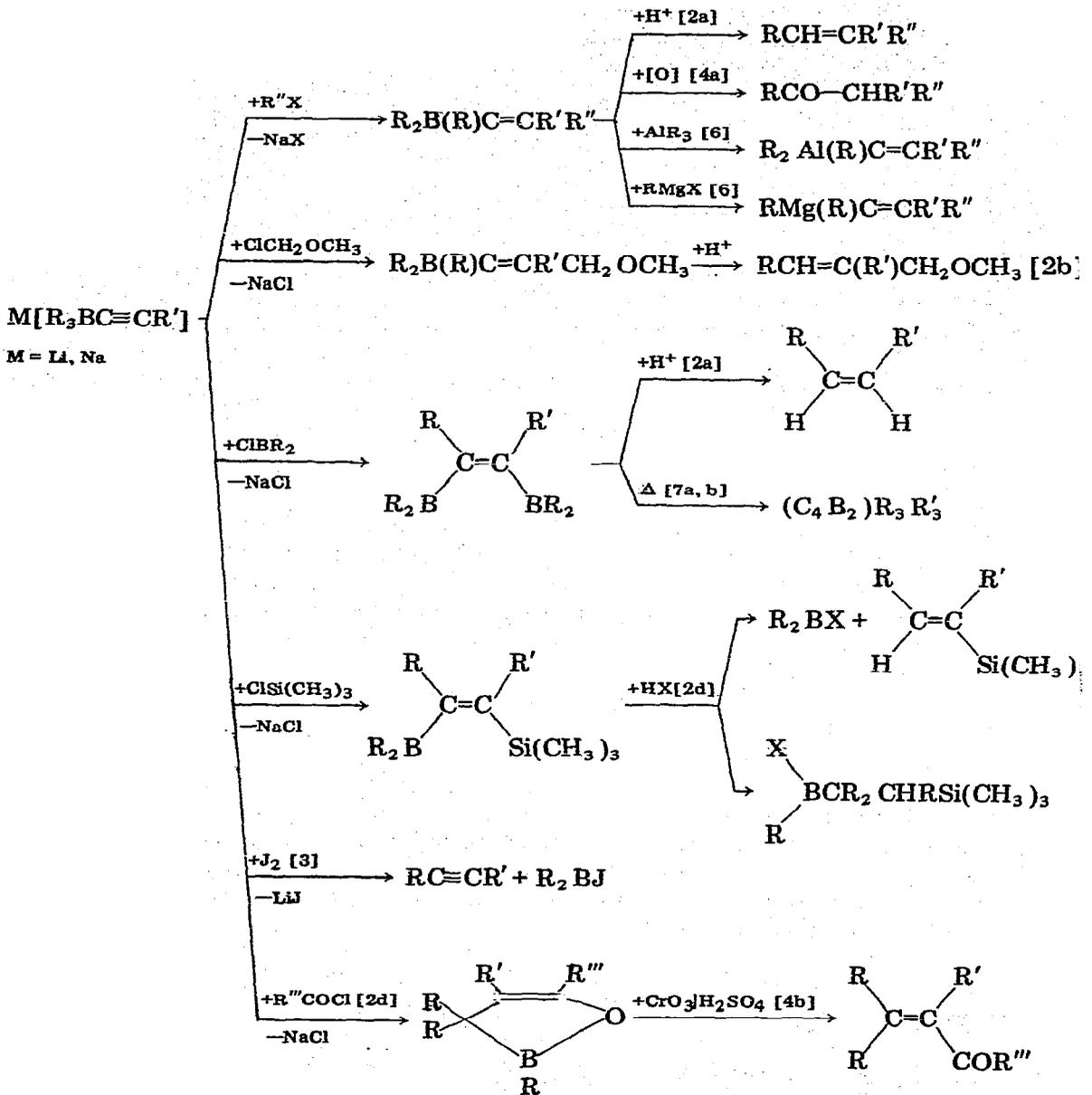
### Zusammenfassung

Natrium-trialkyl-1-alkynylborate (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-alkynylborate [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

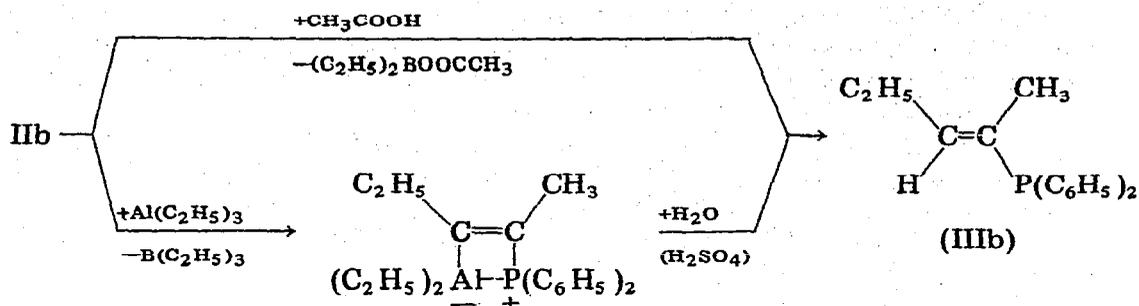
TABELLE 1

## ANALYSEN UND PHYSIKALISCHE DATEN DER HEXAORGANO-PHOSPHABORETENE (II)

Phosphaboretene	Sdp. (°C/mm)	Schmp. (°C)	Analysen gef. (ber.)			Mol.-Gew. Gef. (ber.)			IR $\nu(\text{C}=\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	11B-NMR	
			C	H	P	B	MS	kryosk. <sup>d</sup>		$\delta$	$b$
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

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





### 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°.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Benzol, 100 MHz):  $\tau$  [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.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (unverdünnt, 100 MHz):  $\tau$  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 (IIId)*. 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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.  $80^\circ$  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):  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1535\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol, 60 MHz):  $\tau$  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.  $0^\circ$  vorsichtig 20 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugetropft. Es entweichen 1.6 Nl (98%) Gas mit (MS) 87.8% Äthan und 12.2% Butan. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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):  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1618\text{ cm}^{-1}$ .

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

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (unverdünnt, 100 MHz):  $\tau$  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  $\text{Cl}_2$  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.