

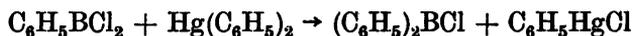
## Versuche zur Darstellung optisch aktiver bororganischer Verbindungen. II.\* Über Ester der Diarylborsäuren

K. TORSSELL

*Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität, Stockholm, Schweden*

Arylborsäuredibutylester reagieren mit Arylmagnesiumbromid, Molverhältnis 1:1, bei tiefer Temperatur ( $-60^{\circ}$  bis  $-65^{\circ}$ ) unter Bildung von Diarylborsäureester. Borverbindungen, zwei verschiedene Arylgruppen enthaltend, wurden dargestellt.

Vertreter der Diarylborverbindungen sind schon von Michaelis<sup>1</sup>, König und Scharrnbeck<sup>2</sup> sowie von Mel'nikov<sup>3,4</sup> dargestellt worden. Nach Michaelis erhält man Diphenylborchlorid durch Einwirkung von Phenylborchlorid auf Quecksilberdiphenyl:



König und Scharrnbeck stellten Diphenylborsäure in folgender Weise dar:



Torssell<sup>5</sup> hat einen Weg zur Darstellung von Diarylborverbindungen mit zwei verschiedenen Gruppen angegeben. Wenn eine Grignardverbindung bei tiefer Temperatur ( $-60^{\circ}$  bis  $-65^{\circ}$ ) zu der ätherischen Lösung von einem Monoarylborsäureester im Molverhältnis 1:1 hinzugefügt wird, lässt sich die Reaktion auf der Stufe der Diarylborverbindung halten:



Der bei der Grignardierung entstandene Diarylborsäureester lässt sich nicht aus der Lösung herausdestillieren, denn er wird von den Magnesiumsalzen infolge Komplexbildung festgehalten:



Das Reaktionsprodukt wird deswegen in verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und mit etwas Wasser ge-

\* I. *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 1779.

Tabelle 1.

Verbindung	Molekulargewicht	Siedepunkt		Brechungsindex $n_D^{25}$	Dichte $d_4^{25}$	Molekularrefraktion	Atomrefraktion des Bors	Ausbeute %
		°C	Torr					
<i>o</i> -Tolyl- <i>m</i> -tolyl-borsäure- <i>n</i> -propylester	252,2	173—5	11	1,5407	0,9646	82,12	5,43	53
<i>o</i> -Tolyl- <i>p</i> -tolyl-borsäure- <i>n</i> -propylester	252,2	173—5	10	1,5420	0,9648	82,27	5,28	53
<i>o</i> -Tolyl-phenyl-borsäure- <i>n</i> -propylester	238,2	156—9	9	1,5440	0,9749	77,10	5,10	41
<i>o</i> -Tolyl- <i>p</i> -chlor-phenyl-borsäure- <i>n</i> -propylester	272,6	176—7	10	1,5522	—	—	—	70

waschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die Diarylborsäure mit Propylalkohol verestert.

Kürzlich sind einige Arbeiten von Letsinger und Mitarbeitern<sup>6,7</sup> erschienen, die unabhängig von uns diese Methode ausgearbeitet haben. Es wird z. B. die Darstellung von Phenyl- $\alpha$ -naphthylborsäure-aminoäthylester beschrieben.

Die Diarylborsäurepropylester bilden farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, die an der Luft allmählich bräunlich werden. Sie sind in organischen Lösungsmitteln stark löslich, dagegen in Wasser unlöslich. In Tabelle 1 sind ihre physikalischen Daten zusammengestellt. Wegen der Luftempfindlichkeit der Substanzen werden sämtliche Arbeitsoperationen unter Stickstoff durchgeführt.

Die Boranalysen sind nach der Methode von Wittig und Mitarbeitern<sup>8</sup> und Torssell<sup>5</sup> vorgenommen worden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*o*-Tolyl-*p*-tolylborsäure-*n*-propylester. Ein 100 ml Kolben mit seitlichem Zuleitungsrohr für Stickstoff wurde wiederholt evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. 9,5 g *p*-Tolylborsäuredibutylester<sup>9</sup> in 10 ml Äther wurden vorgelegt und auf  $-65^\circ$  bis  $-60^\circ$  gekühlt. Diese Temperatur wurde während der Reaktion beibehalten. 45 ml 1,05 M *o*-Tolylmagnesiumbromid-Lösung wurden unter Schütteln tropfenweise zugesetzt (10 % Überschuss). Man liess dann die Lösung langsam über Nacht Zimmertemperatur erreichen. Dabei entstand ein weisser Niederschlag. Die Magnesiumsalze wurden unter Stickstoff in 50 ml Eiswasser, das mit 2 ml konz. Schwefelsäure versetzt war, hydrolysiert. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und zweimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Der Äther wurde bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. 15 ml Wasser wurden zugegeben, worauf das Butanol-Wasser-Gemisch im Vakuum abgetrieben wurde. Die Badtemperatur wurde auf  $75^\circ$  gesteigert. Im Kolben blieb die Diarylborsäure als ein Öl zurück. 10 ml *n*-Propylalkohol wurden zugegeben, und aus der Mischung wurde zunächst über eine kleine Kolonne das konstant siedende Propanol-Wasser-Gemisch herausdestilliert. Nach dem Abdestillieren des Überschusses von Propylalkohol wurde der Rückstand im Vakuum gleichfalls über einer kleinen Kolonne destilliert. Folgende Fraktionen wurden bei 11 Torr gewonnen:

- I.  $\rightarrow 173^\circ$  0,5 ml
- II. 173—176° 0,6 ml
- III. 176—178° 6,0 ml

Fraktion III wurde noch einmal destilliert, wobei 5,1 g (53 %) *o*-Tolyl-*p*-tolyl-borsäure-*n*-propylester, Kp. 173–5°/10 Torr gewonnen wurden. (Gef. B 4,25. Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>OB (252,2): B 4,29).

*o*-Tolyl-phenylborsäure-*n*-propylester wurde aus Phenylborsäuredibutylester<sup>5</sup> und *o*-Tolylmagnesiumbromid nach der oben beschriebenen Methode dargestellt. Kp. 156–9°/9 Torr. Ausbeute 41 %. (Gef. B 4,64. Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>OB (238,2): B 4,54).

*o*-Tolyl-*m*-tolylborsäure-*n*-propylester aus *o*-Tolylborsäuredibutylester<sup>5</sup> und *m*-Tolylmagnesiumbromid. Kp. 173–5°/11 Torr. Ausbeute 53 %. (Gef. C 80,83; H 8,80; B 4,28. Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>OB (252,2): C 80,97; H 8,39; B 4,29).

*o*-Tolyl-*p*-chlor-phenylborsäure-*n*-propylester aus *o*-Tolylborsäuredibutylester und *p*-Chlor-phenylmagnesiumbromid. Kp. 176–7°/10 Torr. Ausbeute 70 %. (Gef. C 71,41; H 6,79; Cl 12,68; B 4,05. Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>OClB (272,6): C 70,50; H 6,65; Cl 13,00; B 3,97).

### ANALYTISCHES

Da die Diarylborsäuren in Wasser unlöslich sind, wird die abgewogene Probe (~ 50 mg) in 6 ml Methanol gelöst. Unter Umschwenken werden 10 ml von einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässrigen Quecksilberdichlorid-Lösung langsam zugetropft. Bei schnellem Zusatz scheidet sich die Diarylborsäure als ein Öl aus und wird vom Quecksilberdichlorid unvollständig angegriffen. Die quecksilberorganische Verbindung fällt allmählich aus. Man fügt 15 ml Wasser hinzu und lässt die Lösung etwa 30 Min. stehen. Natriumchlorid wird zugesetzt, worauf man mit 0,1 N Natriumhydroxyd-Lösung in Gegenwart von Methylrot und Phenolphthalein titriert. Bei der ersten Titrierung gegen Methylrot kommt es oft vor, dass der Umschlag nicht ganz stabil ist. Dies beruht darauf, dass die Umsetzung von Quecksilberdichlorid mit der Organoborverbindung noch nicht ganz beendet ist. Man setzt dabei den Natriumhydroxydzusatz so lange fort, bis die Lösung nach 5 Min. Stehen ihre blassgelbe Umschlagfarbe beibehält.

Herrn Prof. Dr. K. Myrbäck, dem Direktor des Instituts, spreche ich für sein Interesse für diese Arbeit meinen ergebensten Dank aus. Der Universität zu Stockholm bin ich für die Gewährung eines Doktorandstipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

### LITERATUR

1. Michaelis, A. *Ber.* **27** (1894) 244.
2. König, W. und Scharrnbeck, W. *J. prakt. Chem.* [2] **128** (1930) 153.
3. Mel'nikov, N. N. *J. Gen. Chem. (USSR)* **6** (1936) 636; *Chem. Abstracts* **30** (1936) 5571.
4. Mel'nikov, N. N. und Rokitskaya, M. S. *J. Gen. Chem. (USSR)* **8** (1938) 1768; *Chem. Abstracts* **33** (1939) 4969.
5. Torssell, K. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1779.
6. Letsinger, R. L. und Skoog, I. *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4174.
7. Letsinger, R. L., Skoog, I. und Remes, N. *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4048.
8. Wittig, G., Keicher, G., Rückert, A. und Raff, P. *Ann.* **563** (1949) 110.

Eingegangen am 9. November 1954.