

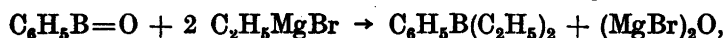
## Versuche zur Darstellung optisch aktiver bororganischer Verbindungen. III.\* Über Ester der Aryl-alkylborsäuren

K. TORSSELL

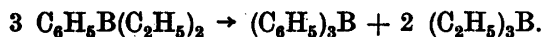
*Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität, Stockholm, Schweden*

Arylborsäuredialkylester setzen sich mit Alkylmagnesiumbromid, Molverhältnis 1:1, bei tiefer Temperatur ( $-60^{\circ}$  bis  $-65^{\circ}$ ) unter Bildung von Aryl-alkylborsäureester um. Wenn die Grignardverbindung im Molverhältnis 2:1 dem Arylborsäuredialkylester zugesetzt wird, entsteht nicht das erwartete Dialkyl-arylborin, sondern es tritt eine Disproportionierung ein. Es bilden sich Trialkylborin und Triarylborin.

Durch Umsetzung von Phenylboryoxyd mit Äthylmagnesiumbromid versuchten Krause und Nobbe<sup>1</sup> Phenyl-diäthylborin darzustellen. Die Reaktion verlief aber nicht in der erwarteten Richtung:



sondern es entstand eine Mischung von Triäthylborin und Triphenylborin. Phenyl-diäthylborin disproportioniert sich nach folgender Gleichung:



In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion zwischen Phenylborsäuredialkylester und Alkylmagnesiumbromid studiert. Der Befund von Krause konnte bestätigt werden. Bei der Umsetzung von Propylmagnesiumbromid mit Phenylborsäuredipropylester (Molverhältnis 2:1) wurde Tripropylborin in 88 %-iger Ausbeute gewonnen. Im Kolben blieb reines Triphenylborin zurück.

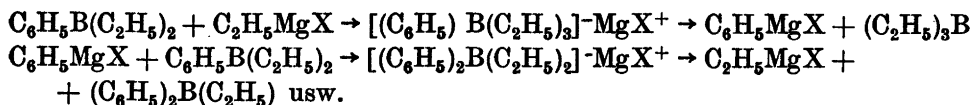


Äthylmagnesiumbromid und Phenylborsäuredibutylester ergaben Triäthylborin. Es ist zu erwarten, dass Phenyl-diäthylborin einen Siedepunkt von etwa  $80^{\circ}/10$  Torr haben soll (vgl. den Siedepunkt des Phenyl-cyclotetrametylenborins<sup>2</sup>). Tatsächlich destillierte bei dieser Temperatur ein wenig Substanz über, die sich aber als sehr unrein erwies.

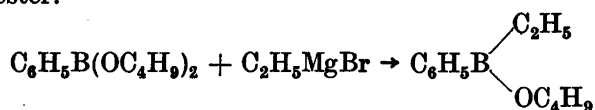
\* II. *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 239.

Bei der Umsetzung von Phenyl-methyl-borsäurepropylester mit Methylmagnesiumbromid, Molverhältnis 1:1, konnte kein Phenyl-dimethylborin nachgewiesen werden.

Die Disproportionierung ist folgendermassen zu formulieren:



Wenn man aber zum Phenylborsäuredibutylester das Grignardreagens im Molverhältnis 1:1 hinzufügt, erhält man in guter Ausbeute einen Phenylalkylborsäureester:



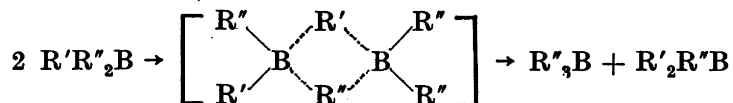
Diese Verbindung ist stabil und lässt sich unzersetzt destillieren. Eine Disproportionierung tritt also bei unseren Versuchsbedingungen nur ein, wenn alle drei Valenzen des Bors von Kohlenstoff besetzt werden. Die Ester der Monoaryl- und Diarylborsäuren<sup>2, 3</sup> zeigen keine Neigung zur Disproportionierung.

Bei Phenyl-cyclopentamethylenborin und Phenyl-cyclotetramethylenborin<sup>2</sup> liess sich keine Disproportionierung feststellen. Diese wird durch die Ringkonfiguration verhindert.

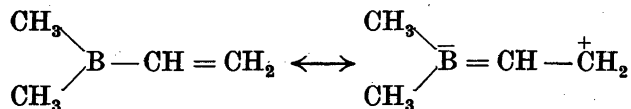
Über unsere Versuche asymmetrische Triarylborine darzustellen, soll in der nächsten Arbeit dieser Reihe berichtet werden. Die Arylverbindungen des Bors sind im allgemeinen stabiler als die Alkylverbindungen; man muss aber trotzdem mit der Möglichkeit einer Disproportionierung rechnen. Wenn diese eintritt, ist es auf diesem Wege unmöglich, optisch aktive Organoborverbindungen darzustellen.

Die Versuche von Johnson und Mitarbeitern<sup>4</sup> sowie von Rohtstein und Saville<sup>5</sup> asymmetrische Trialkylborine darzustellen, sind gescheitert. Parsons und Ritter<sup>6</sup> fanden, dass ungesättigte, asymmetrische Trialkylborine eine unerwartete Stabilität zeigen. Dimethyl-vinylborin disproportioniert sich nur langsam bei Zimmertemperatur. Die Disproportionierung vollzieht sich anscheinend ohne Einfluss von Lösungsmittel oder Metall-alkyl.

Die einfachste Bor-wasserstoffverbindung,  $\text{BH}_3$ , und die von Schlesinger und Mitarbeitern<sup>7, 8</sup> dargestellten Alkyl-borhydride, die zur Disproportionierung leicht befähigt sind, liegen in ihrer dimeren Form vor. Dagegen entspricht die Gasdichte des Trimethylborins<sup>9</sup> der einfachen Formel  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ . Wenn man aber eine geringe Neigung zur Dimerisierung annimmt, könnte dies die Disproportionierung der asymmetrischen Trialkylborine erklären.



Bei Dimethyl-vinylborin haben wir mit zwei mesomeren Strukturen zu rechnen:



was die Disproportionierung erschwert.

Methyl-dibutylborin lässt sich aus Natrium(Kalium)-dibutylborid und Methyljodid darstellen<sup>10</sup>. Über die Stabilität der Verbindung wurden keine Angaben gemacht.

Die Aryl-alkylborsäureester lassen sich auch nach der Sublimat-Methode analysieren; die Reaktionsverhältnisse sind aber mehr kompliziert. Bei der Analyse von Phenyl-äthylborsäurebutylester wurde HCl:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> gleich 1:1 gefunden; das heisst, Quecksilberdichlorid zersetzt nicht die B—C<sub>aliph</sub>-Bindung. Bei Phenyl-methylborsäurepropylester wurde das Verhältnis als 1:2 gefunden. Dies kann nur so erklärt werden, dass, erst wenn die Lösung bei der Titrierung etwas alkalisch wird, die Spaltung von der B—C<sub>aliph</sub>-Bindung durch Einwirkung von Quecksilberdichlorid einsetzt. Tri-*n*-propylborin wird von Quecksilberdichlorid in Methanol-Wasser-Lösung äusserst langsam angegriffen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Umsetzung von Phenylborsäuredi-*n*-propylester mit *n*-Propylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1 : 2.* In einem Kolben wurden zu 7,3 g Phenylborsäuredi-*n*-propylester in 5 ml Äther unter Stickstoff und Kühlung mit kaltem Wasser 75 ml 1,10 *M* *n*-Propylmagnesiumbromid-Lösung zugetropft (15 % Überschuss). Zwei Schichten bildeten sich. Während des Zusatzes schüttelte man kräftig um. Die Wärmetönung bei der Reaktion war gering. Die Mischung wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht, worauf sie in 40 ml Eiswasser unter Stickstoff hydrolysiert wurde. Die ätherische Schicht wurde abdekantiert, und die ausgefällten Magnesiumsalze wurden mit 15 ml Äther gewaschen. Von den vereinigten Ätherlösungen wurde der Äther nach Trocknen über Calciumchlorid bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Bei 90 bis 100° destillierte ein wenig *n*-Propylalkohol und Wasser über. Der Rückstand im Kolben wurde im Vakuum destilliert. Es wurden bei 51—3°/10 Torr 2,9 g Tri-*n*-propylborin (60°/20 Torr)<sup>11</sup> gewonnen. Ausbeute 88 %. Im Kolben blieb Triphenylborin zurück, das beim Erkalten in langen weissen Prismen kristallisierte. Ein Tropfen Tri-*n*-propylborin, der auf einem Uhrglas in Berührung mit der Luft gebracht wurde, erstarrte nach kurzer Zeit und ergab blätterförmige Kristalle von *n*-Propylborsäure<sup>11</sup>; Schmp. 107°.

*Umsetzung von Phenylborsäuredi-*n*-butylester mit Äthylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1 : 2.* Nach der oben beschriebenen Methode wurden 11,1 g Phenylborsäuredi-*n*-butylester mit 100 ml 1,02 *M* Äthylmagnesiumbromid-Lösung (10 % Überschuss) versetzt. Nach Hydrolysieren und Trocknen der Ätherlösung mit Calciumchlorid wurde der Äther abdestilliert. Mit dem Äther destillierte eine borhaltige Substanz über. Zwischen 80 und 100° entwich noch mehr davon zusammen mit etwas Butylalkohol und Wasser. Beim Verdampfen des Destillates auf einem Uhrglas an der Luft blieb eine weisse Substanz zurück, die als Borsäure identifiziert wurde. Triäthylborin siedet bei 95°/760 Torr und entzündet sich von selbst an der Luft<sup>9</sup>. Bei der nachfolgenden Vakuumdestillation wurden bei 10 Torr folgende Fraktionen gewonnen:

I.	30—40°	2,0 ml
II.	40—75°	0,1 »
III.	75—90°	0,8 »
IV.	90—110°	0,3 »
V.	110—115°	0,7 »

Sämtliche Fraktionen waren farblos. Im Kolben blieb eine ölige, gelbe Flüssigkeit, ~ 1,5 ml, zurück.

Die Fraktion I bestand aus *n*-Butylalkohol. III bildete eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die wahrscheinlich etwas Phenyldiäthylborin enthielt. V wurde als Phenyläthylborsäure-*n*-butylester identifiziert.

Die Fraktion III wurde noch einmal destilliert aber ergab nur uneinheitliche Produkte. Dies könnte auf einen Zerfall der Substanz während der Destillation deuten.

*Umsetzung von Phenylborsäuredi-*n*-butylester mit Äthylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1 : 1. Darstellung von Phenyläthylborsäure-*n*-butylester.* Zu 9,5 g Phenylborsäuredi-*n*-butylester wurden unter Stickstoff und gutem Schütteln 41 ml 1,02 M Äthylmagnesiumbromid-Lösung tropfenweise hinzugefügt (2 % Überschuss). Die Reaktionstemperatur wurde bei  $-60^{\circ}$  bis  $-65^{\circ}$  gehalten. Man liess dann die Lösung langsam Zimmertemperatur annehmen. In einem Scheidetrichter wurde die ätherische Lösung auf 40 ml Eiswasser + 1,5 ml konz. Schwefelsäure gegossen. Die ätherische Schicht wurde mit 30 ml Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit 15 ml *n*-Butylalkohol in gewöhnlicher Weise verestert. Nach Abtreiben des Überschusses von *n*-Butylalkohol wurde der Phenyläthylborsäure-*n*-butylester in Vakuum destilliert. Er bildet eine farblose, luftempfindliche, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Kp.  $110-1^{\circ}/9$  Torr. Ausbeute 4,5 g oder 58 %.  $n_D^{25} = 1,4864$ ;  $d_4^{25} = 0,8940$ . (Gef. C 75,5; H 10,22; B 5,55. Ber. für  $C_{12}H_{19}OB$  (190,1): C 75,8; H 10,07; B 5,69).

*Phenyl-methylborsäure-*n*-propylester.* Aus Phenylborsäuredi-*n*-propylester und Methylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1 : 1. Kp.  $87-9^{\circ}/9$  Torr.  $n_D^{25} = 1,4880$ ;  $d_4^{25} = 0,8985$ . (Gef. C 73,6; H 9,17; B 6,75. Ber. für  $C_{10}H_{15}OB$  (162,0): C 74,1; H 9,33; B 6,68).

*Phenyl-methylborsäure* entsteht bei der Hydrolyse von Phenyl-methylborsäure-*n*-propylester. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die mit Wasserdampf flüchtig ist. Sie ist etwas löslich in Wasser.

*Umsetzung von Phenyl-methylborsäure-*n*-propylester mit Methylmagnesiumbromid.* 2,5 g Phenyl-methylborsäure-*n*-propylester wurden mit 15 ml Methylmagnesiumbromid (7 % Überschuss) versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Es konnten Triphenylbor und eine leichtflüchtige, an der Luft selbstentzündliche Substanz (Trimethylborin ist ein Gas vom Kp.  $-20^{\circ}$ ) nachgewiesen werden. Phenyl-dimethylborin wurde nicht gewonnen.

Für die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit bin ich *Edlunds Stipendiefond* zu besonderem Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

1. Krause, E. und Nobbe, P. *Ber.* **64** (1931) 2112.
2. Torssell, K. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1779.
3. Torssell, K. *Ibid.* **9** (1955) 239.
4. Johnson, J. R., Snyder, H. R. und van Campen, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 115.
5. Rohtstein, E. und Saville, R. *J. Chem. Soc.* **1952** 2987.
6. Parsons, T. D. und Ritter, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1710.
7. Schlesinger, H. I. und Walker, A. O. *Ibid.* **57** (1935) 621.
8. Schlesinger, H. I., Horwitz, L. und Burg, A. B. *Ibid.* **58** (1936) 407.
9. Stock, A. und Zeidler, F. *Ber.* **54** (1921) 531.
10. Auten, R. W. und Krauss, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3398.
11. Krause, E. und Nitsche, R. *Ber.* **54** (1921) 2784.

Eingegangen am 9. November 1954.