

Herstellung von *O*-Diorganoboryl-Derivaten einiger (Organo)-Phosphor-Säuren¹⁾

Roland Köster* und Ludwik Synoradzki

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

Eingegangen am 7. November 1983

Die *O*-Diorganoboryl-Derivate 4–9 von (Organo)-Phosphor-Säuren werden aus Diphenylphosphinsäure (**1a**), Dicyclohexylphosphinsäure (**1b**), Phenylphosphinsäure (**1c**), Phenylphosphonsäure (**2**) und Phosphorsäure (**3**) mit aktiviertem Triethylboran (Methode A), Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Methode B) oder mit Tetraethylboroxan (Methode C) hergestellt. Unter *O*-Diorganoborylierung erhält man aus **1a–c** die Verbindungen $RR'P(O)OB(C_2H_5)_2$ [$R = R' = C_6H_5$ (**4a**); $R = R' = c-C_6H_{11}$ (**4b**); $R = C_6H_5, R' = H$ (**4c**)], $RR'P(O)OBC_8H_{14}$ [$R = R' = C_6H_5$ (**5a**); $R = R' = c-C_6H_{11}$ (**5b**); $R = C_6H_5, R' = H$ (**5c**)], aus **2** die Verbindungen $C_6H_5P(O)(OBR_2)_2$ [$R_2 = (C_2H_5)_2$ (**6**); $R_2 = C_8H_{14}$ (**7**)] sowie aus **3** die Verbindungen $OP(OBR_2)_3$ [$R_2 = (C_2H_5)_2$ (**8**); $R_2 = C_8H_{14}$ (**9**)]. – Für die in Lösung assoziierten Verbindungen 4–9 werden IR- und MS-Daten angegeben.

Preparation of *O*-Diorganoboryl Derivatives of Several (Organo)-Phosphorus Acids¹⁾

The *O*-diorganoboryl derivatives 4–9 of (organo)-phosphorus acids are prepared from diphenylphosphinic acid (**1a**), dicyclohexylphosphinic acid (**1b**), phenylphosphinic acid (**1c**), phenylphosphonic acid (**2**), and phosphoric acid (**3**) using activated triethylborane (method A), bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonane (method B), or tetraethylboroxane (method C). By *O*-diorganoborylation, **1a–c** give the compounds $RR'P(O)OB(C_2H_5)_2$ [$R = R' = C_6H_5$ (**4a**); $R = R' = c-C_6H_{11}$ (**4b**); $R = C_6H_5, R' = H$ (**4c**)], $RR'P(O)OBC_8H_{14}$ [$R = R' = C_6H_5$ (**5a**); $R = R' = c-C_6H_{11}$ (**5b**); $R = C_6H_5, R' = H$ (**5c**)], **2** reacts to form $C_6H_5P(O)(OBR_2)_2$ [$R_2 = (C_2H_5)_2$ (**6**); $R_2 = C_8H_{14}$ (**7**)], and **3** yields the compounds $OP(OBR_2)_3$ [$R_2 = (C_2H_5)_2$ (**8**); $R_2 = C_8H_{14}$ (**9**)]. – The IR and MS data for 4–9, which associate in solution, are discussed.

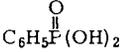
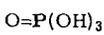
Organobor-Verbindungen eignen sich als Reagenzien zur Synthese^{2–4)} und Analytik^{2–5)} von Hydroxy-Verbindungen der Kohlenstoff-Verbindungen. Unsere Untersuchungen über die Einführung verschiedener *O*-Organobor-Reste haben wir auch auf Hydroxy-Verbindungen anderer Elemente (z. B. Schwefel^{5,6)}, Stickstoff^{5,7)}, Phosphor^{5,8)}, Arsen^{5,9)}, Silicium^{5,10)} erweitert. In dieser Arbeit sind Ergebnisse der *O*-Diorganoborylierung von Hydroxy-Verbindungen des Phosphors zusammengefaßt, über die bisher wenig bekannt war^{11,12)} und von uns⁸⁾ nur vorläufig berichtet wurde.

Als Hydroxy-Verbindungen des Phosphors setzten wir zwei Diorganophosphinsäuren (**1a, b**), Phenylphosphinsäure (**1c**), Phenylphosphonsäure (**2**) und Phosphorsäure (**3**) ein. Die präparativen *O*-Diethylborylierungen wurden mit aktiviertem Triethylboran (Methode A) und Tetraethylboroxan (Methode C) durchgeführt. Zur *O*-(1,5-Cyclooctandiyl)borylierung verwendeten wir Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan

(Methode B). Sämtliche Reagenzien sind auch zur analytischen Kennzeichnung der Hydroxy-Verbindungen des Phosphors gut geeignet. Vor Durchführung der präparativen Versuche haben wir daher mit den verschiedenen Organobor-Reagenzien für die Verbindungen **1**–**3** analytische Werte ermittelt, die inzwischen als Kennzahlen *EZ*¹³⁾, *HZ*¹⁴⁾ bzw. *HZ*_{BBN}¹⁴⁾ und *EZ*_{Ei₂BO}¹⁵⁾ mit Erfolg für zahlreiche Stoffklassen^{17–19)} angewandt werden.

Analytische Kennzahlen der Verbindungen **1**–**3**

Die seit einigen Jahren für analytische und präparative Zwecke in breitem Umfang von uns angewandten Organobor-Reagenzien⁵⁾ setzten wir zunächst auch zur analytischen Bestimmung von Reinheit und Reaktivität der (Organo)-Phosphor-Säuren **1**–**3** ein. Dabei konnte auch die Anwendbarkeit der präparativen *O*-Organoborylierungs-Methoden mit den drei verschiedenen Organobor-Reagenzien getestet werden.

	R ¹	R ²			
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅			
b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁			
c	C ₆ H ₅	H			
			1a–c	2	3

Die Anwendbarkeit der Methode A wurde durch die gasvolumetrische Bestimmung der Hydroxygruppen der Edukte **1**–**3** mit aktiviertem Triethylboran ermittelt (vgl. Ethanzahl *EZ* in Tab. 1). Ergänzend bestimmten wir durch Ethan-Volumetrie mit Diethyl(pivaloyloxy)boran die Pivalatzahl *PZ*¹⁶⁾ (vgl. Tab. 1). Mit Hilfe von Propyldiboran(6) bzw. von Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan in Mesitylen stellten wir die Bedingungen für die *O*-Diorganoborylierungen nach Methode B fest: Hierfür wurden bei 130°C die Hydridzahlen *HZ*¹⁴⁾ bzw. *HZ*_{BBN}¹⁴⁾ von **1**–**3** gemessen (vgl. Tab. 1). Außerdem bestimmte man bei Raumtemperatur für die >BH-reduzierbaren Verbindungen **1a**–**c** die sog. Kennwerte *HB*_{Gas}²⁰⁾ bzw. *HB*_{BBN, Gas}²⁰⁾ (vgl. Tab. 1)¹⁴⁾. Weiterhin haben wir Tetraethylboroxan als analytisches Reagenz zur Bestimmung der Hydroxygruppen bei den Phosphor-Verbindungen erstmals eingesetzt. Es wurde damit die sog. *EZ*_{Ei₂BO}¹⁵⁾ ermittelt, die in Kombination mit *EZ*(Destillat)^{13, 15)} über Bedingungen und Anwendbarkeit der Methode C entschied.

Aus den analytischen Versuchen ergab sich, daß Methode A zur *O*-Diethylborylierung von **1**–**3** im allgemeinen komplikationslos angewandt werden kann. Lediglich bei **1c** sollte ein allzu großer Zusatz von Pivalinsäure zum Triethylboran vermieden werden, da durch den Katalysator eine zweite *O*-Borylierung erfolgt (vgl. *PZ* in Tab. 1).

Methode B läßt sich bei **2** und **3** ohne Reduktion der Phosphorverbindung durchführen. Bei Anwendung der Methode B auf **1a**–**c** muß man bei möglichst tiefer Temperatur (≤ 50°C) reagieren lassen, um die >BH-Boran-Reduktion vollkommen auszuschließen (s. Tab. 1).

Tetraethylboroxan ist als *O*-Diethylborylierungs-Reagenz für die Verbindungen **1a**–**c** ohne weiteres anwendbar. Bei **2** und **3** sind Temperaturgrenzen zu beachten, da die Hydroxygruppen bereits oberhalb ≈ 60°C mit den Ethylgruppen am Bor-Atom reagieren können.

Tab. 1. Analytische Kennzahlen der Verbindungen 1–3

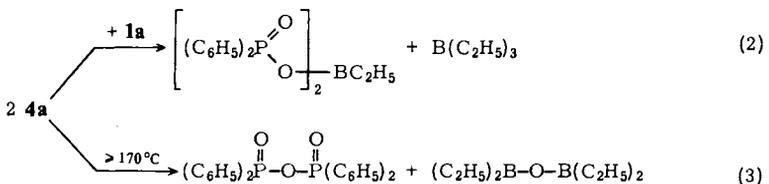
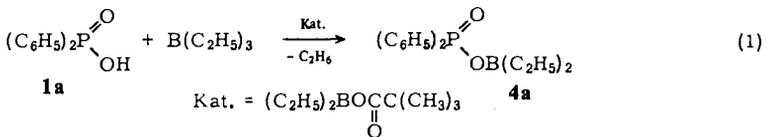
Analytische Vorproben für	Methode A EZ ¹³⁾	— HZ ^{20 Gas 14)} [HZ]	Methode B HZ ^{20 BBN, Gas 14)} [HZ _{BBN}]	Methode C EZ ^{E₁₂BO 15)} [EZ(Destillat)]	PZ ¹⁶⁾
1a	1	1 [5,7]	1 [3,4]	0 [1]	1
1b	1	1 [6]	1 [3]	0 [1]	1
1c	1	1 [6]	1 [5]	0 [1]	2
2	2	2 [2]	2 [2]	1 [1]	2
3	3	3 [3]	3 [3]	3 [0]	3

Präparative Ergebnisse

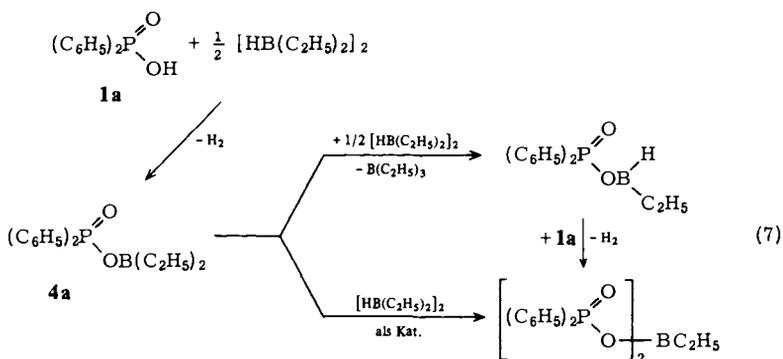
Mit Triethylboran (Methode A)

Aus **1–3** erhält man mit Triethylboran bei 20–100°C unter Abspaltung von Ethan die Verbindungen **4, 6** und **8**. In reinem Triethylboran erfolgt die Gasentwicklung deutlich langsamer als in Gegenwart von ca. 1 Mol-% Diethyl(pivaloyloxy)boran, so daß damit im allgemeinen Temperaturen bis maximal ≈ 60°C ausreichen. Mit 91% Ausbeute erhält man aus **1a** reines (Diphenylphosphinoyloxy)diethylboran (**4a**) nach Gl. (1).

Setzt man 2 mol **1a** mit 1 mol reinem Triethylboran um, so bilden sich bei ≈ 110°C außer **4a** auch kleine Mengen von Bis(diphenylphosphinoyloxy)ethylboran. Die entsprechende Menge an nicht umgesetztem **1a** läßt sich zurückgewinnen. Bei dieser Reaktion wird offensichtlich aus dem Triethylboran keine zweite Ethylgruppe als Ethan abgespalten. Vielmehr reagiert **4a** in Gegenwart von **1a** unter Boran-Dismutation nach Gl. (2).

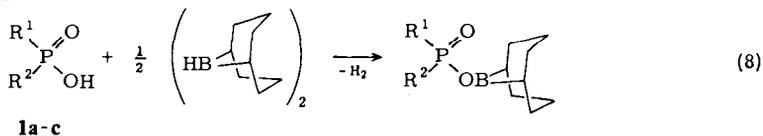


1c läßt sich mit aktiviertem Triethylboran in **4c** überführen. Da die PH-Bindung bei ≈ 120°C quantitativ mit Diethyl(pivaloyloxy)boran unter Ethan-Abspaltung reagiert (**1c**: PZ = 2; vgl. Tab. 1), sollte möglichst wenig (< 2 Mol-%) Katalysator zugesetzt



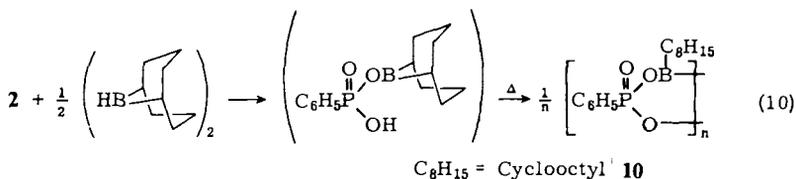
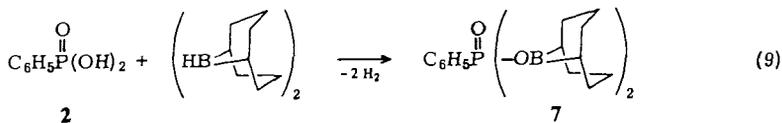
Die *O*-(1,5-Cyclooctandiyl)borylierung der Verbindungen 1–3 läßt sich durch die Abspaltung von Wasserstoff leicht verfolgen (vgl. Tab. 1). Die Reaktionen verlaufen bei 20–40°C quantitativ. Bei erhöhten Temperaturen ($\geq 80^\circ\text{C}$) verbrauchen 1a–c weitere >BH-Anteile, wobei auch zusätzlich Wasserstoff freigesetzt wird. Dieser Mehrverbrauch ist auf die Reduktion der Organophosphinsäuren zurückzuführen, über die in einer später erscheinenden Arbeit berichtet wird.

Aus 1a–c erhält man mit der halben Menge Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan in Toluol oder in Chloroform bei 50–60°C unter Abspaltung von Wasserstoff in $\approx 90\%$ Ausbeute nach Gl. (8) feste 1,5-Cyclooctandiyl(phenylphosphinoyloxy)borane 5a–c in reiner Form.



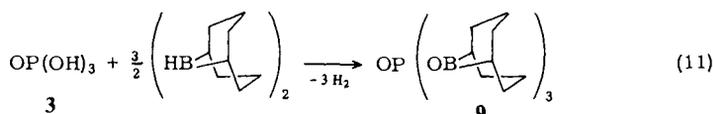
	R ¹	R ²	% Ausb.
5a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	93
b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	90
c	C ₆ H ₅	H	87

Äquimolare Mengen von 2 und Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan reagieren in Chloroform bei 30–40°C unter Freisetzen der doppelten Menge Wasserstoff. In $\approx 80\%$ Ausbeute gewinnt man nach Gl. (9) reines Phenylphosphonoyldioxybis(1,5-cyclooctandiylboran) (7; Schmp. 232°C).



Läßt man unter den gleichen Bedingungen die halbe Menge Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan auf **2** einwirken, so wird nach Freisetzen des Wasserstoffs und Aufarbeiten bei maximal 80°C ein praktisch unlösliches, bis 300°C nicht schmelzendes Produkt isoliert. Die Elementaranalyse der Verbindung entspricht der Formel **10**. Das Produkt enthält keine Hydroxygruppe (IR; $EZ = 0$), da diese entsprechend Gl. (10) mit einer BC-Bindung des 1,5-Cyclooctandiyl-Rests zum Cyclooctyl-Rest reagiert hat.

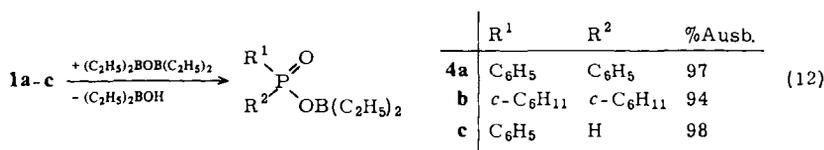
Phosphorsäure (**3**) reagiert mit Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan in Chloroform bei 20–50°C unter Abspaltung der dreifachen Menge Wasserstoff. Beim Aufarbeiten läßt sich nach Absublimieren des aus dem Wasser-Anteil der Phosphorsäure stammenden 1,1:3,3-Di-1,5-cyclooctandiyl-1,3,2-diboroxan festes, kristallines Phosphoryltriorytris(1,5-cyclooctandiylboran) (**9**) nach Gl. (11) in ≈90proz. Ausbeute gewinnen.



Die Molmassen-Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung liefert bei einer frisch hergestellten benzolischen Lösung etwa das dreifache Formelgewicht von **9**. Nach 2stündigem Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur ist das anfänglich über $-\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\ominus}{\text{B}}-$ Koordination intermolekular assoziierte **9** bereits vollständig dissoziiert.

Mit Tetraethylboroxan (Methode C)

Die Methode ist vor allem zur Herstellung der Diethyl(organophosphinoxyloxy)borane **4a–c** gut geeignet. Tetraethylboroxan reagiert mit **1a–c** nach Gl. (12) bei erhöhter Temperatur ($\geq 80^\circ\text{C}$). Ethan-Abspaltung tritt dabei nicht ein (vgl. Tab. 1).

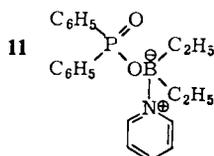


Die Anwendung der Methode C zur Herstellung von *O*-Diethylboryl-Derivaten der Verbindungen **2** und **3** ist wegen der erhöhten Temperatur durch Reaktionen der Hydroxygruppen am Phosphor-Atom mit Ethylgruppen am Bor-Atom beeinträchtigt (vgl. $EZ_{\text{Et}_2\text{BO}}$ ¹⁵) und $[EZ]_{\text{D}}$ ¹⁵) in Tab. 1). Methode C ist daher zur Herstellung von reinem **6** und **8** weniger gut geeignet als Methode A. Man kann jedoch **8** erhalten, wenn man **3** mit Tetraethylboroxan bei $\leq 50^\circ\text{C}$ reagieren läßt (vgl. Tab. 4).

IR-Spektren²⁰⁾

Im KBr-Preßling treten bei **4–9** Absorptionsbanden für die ν_{PO} -Schwingung im Frequenzbereich von 1140 (**4b**) bis etwa 1200 cm^{-1} (**9**) auf. Dies weist auf intra- und/oder intermolekulare $-\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\ominus}{\text{B}}-$ Koordination hin²¹⁾. In Pyridin werden die PO-Valenzschwingungen wegen intermolekularer Additionsbildung kurzweilig verschoben: z. B.

bei **4a** von 1180 nach 1210 cm^{-1} , bei **4c** von 1180 nach 1220 cm^{-1} und bei **5a** von 1180 nach 1215 cm^{-1} . Das Stickstoff-Atom des Pyridins ist somit ein stärkerer Elektronendonator als das Sauerstoff-Atom der Phosphinoyl-Gruppe. Der intramolekular gebildete (POBO)-Vierring und der intermolekular entstehende (POBO)₂-Achtring gehen mit Pyridin in einen intermolekularen N-B-Komplex **11** über.



Bei **4c** und **5c** findet man die bekannten PH-Valenzschwingungen²²⁾ im Bereich von 2400 cm^{-1} als Absorptionsbanden mit Schulter (*cis/trans*-Isomere?)²¹⁾; $\nu_{\text{PH}} = 2415$ mit Schulter bei 2385 cm^{-1} für **4c** und 2405 mit Schulter bei 2390 cm^{-1} für **5c**.

Massenspektren²³⁾

Die Massenspektren von **4–9** (vgl. Tab. 2) enthalten verschiedene charakteristische Peaks. Außer den Molekülmassen M^+ der Monomeren findet man bei **5c** auch die Molekülmasse $(M_2)^+$ des Dimeren sowie bei **4a, c, 6** und **8** die Dimeren-Brückenstückmassen $(M_2 - \text{Ethyl})^+$. Bei **4–9** treten die Brückenstückmassen des Monomeren $(M - \text{OBR}_2)^+$ auf. Die Basispeaks sind sehr unterschiedlicher Herkunft, z. B. $(M/z)^+$ bei **5a, 7, 9** oder $(M - \text{OBR}_2/z)^+$ bei **4a, c** bzw. $[(M - \text{Et})/z]^+$ bei **4b, 6** und **8**. Die steigende Zahl der *O*-Diorganoboryl-Reste kompliziert die MS-Zerfallsspektren. Der

Tab. 2. Charakterisierende Peaks der Massenspektren der hergestellten Verbindungen

Nr.	Verbindung Formel	Molmasse	Gef. $(m/z)^+$			Basispeak (Zuordnung)
			$[M_2/z]^+$	$[M/z]^+$	$\left[\frac{M - \text{OBR}_2}{z}\right]^+$	
4a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	286.1	543 ($M_2 - 29$)	286	201	201 ($M - \text{OBEt}_2$)
4b	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{O})\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	298.2	–	298	213	269 ($M - \text{Et}$)
4c	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HP}(\text{O})\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	210.0	391 ($M_2 - 29$)	210	125	125 ($M - \text{OBEt}_2$)
5a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OBC}_8\text{H}_{14}$	338.2	–	338	201	338 (M)
5b	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{O})\text{OBC}_8\text{H}_{14}$	350.3	–	350	213	55
5c	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HP}(\text{O})\text{OBC}_8\text{H}_{14}$	262.1	524 (M_2)	262	125	47
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})[\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	294.0	559 ($M_2 - 29$)	294	209	265 ($M - \text{Et}$)
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{OBC}_8\text{H}_{14}_2$	398.1	–	398	261	398 (M)
8	$\text{OP}[\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	301.8	575 ($M_2 - 29$)	302	217 (schwach)	273 ($M - \text{Et}$)
9	$\text{OP}(\text{OBC}_8\text{H}_{14})_3$	458.0	–	458	321 (schwach)	458 (M)

O-Cyclooctandiylboryl-Rest von **5**, **7** und **9** vereinfacht das Muster der Massenspektren im Vergleich zu dem von **4** und **6**. – Massenfragmentogramme weisen auf die Spaltung der PO-Bindung in der POB-Gruppierung hin. Die BO-Bindung wird offensichtlich nicht gespalten.

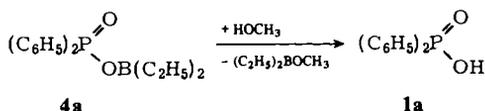
In der nachfolgenden Arbeit²¹⁾ werden die neuen Verbindungen **4a**, **5a**, **4c** und **5c** mit Hilfe ihrer NMR-Spektren charakterisiert sowie die Strukturen von festem **4a** und **5c** beschrieben.

Eigenschaften der Verbindungen 4–9

Die in Benzol kryoskopisch bestimmten Molmassen (vgl. exp. Teil) deuten auf Dimerisierung der Organo-phosphoroxy-borane hin.

Die feuchtigkeits- und autoxidationsempfindlichen Verbindungen sind bei Raumtemperatur entweder farblose kristalline Feststoffe (**4**, **5**, **7** und **9**) oder farblose Flüssigkeiten (**6**, **8**). **8** läßt sich i. Vak. praktisch unzersetzt destillieren. Das viskos-flüssige **6** bildet bereits bei Raumtemperatur Oligomere unter langsamer Abspaltung von Triethylboran.

Aus **4a**–**c** lassen sich mit Methanol im Überschuß sämtliche Diethylboryl-Reste als Diethyl-methoxy-boran abspalten. **1a**–**c** werden quantitativ wiedergewonnen.



Experimenteller Teil

Sämtliche analytischen und präparativen Versuche müssen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. – Die Bestimmungen der C-, B- und P-Werte sowie der Molmassen (kryoskopisch in Benzol) erfolgten bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Die Ethanzahl (*EZ*)¹³⁾ bestimmte man mit aktiviertem Triethylboran, die Kennzahl $EZ_{\text{Et}_2\text{BO}}$ ¹⁵⁾ mit Tetraethylidiboroxan und die Pivalatzahl (*PZ*)¹⁶⁾ mit Diethyl(pivaloyloxy)boran. Die Hydridwerte und -zahlen (vgl. Tab. 1)¹⁴⁾ wurden mit reinem Propyldiboran(6) (8.5% H⁻) bzw. mit Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan in Mesitylen ermittelt.

Geräte: IR²⁰⁾: Perkin-Elmer-Geräte 125 und 521, Nicolet 7199 FTIR. – Massenspektren²³⁾: Gerät Finnigan MAT CH 5 für Molmassen fester Proben, CEC-103-Gerät für die der Gase.

Edukte: Diphenylphosphinsäure (99proz.; Schmp. 193–195 °C) (**1a**), Phenylphosphinsäure (97proz.; 83–85 °C) (**1c**) und Phenylphosphonsäure (163–166 °C) (**2**) stammten von der EGA-Chemie, Steinheim. Phosphorsäure (98proz.) (**3**) bezog man von der Firma E. Merck, Darmstadt, Pivalinsäure von der Deutschen Shell AG, Hamburg. Dicyclohexylphosphinsäure²⁴⁾ (**1b**), Triethylboran²⁵⁾, Tetraethylidiboran(6)²⁶⁾, Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan²⁶⁾ und Tetraethylidiboroxan¹⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. In Tab. 3 und 4 sind die analytisch ermittelten Kennzahlen^{13–16)} der Edukte **1**–**3** zusammengestellt.

Herstellung der Verbindungen 1–9

O-Diorganoboryl-Derivate der Diphenylphosphinsäure (**1a**)

Mit Triethylboran (Methode A)

(*Diphenylphosphinoxy*)diethylboran (**4a**): Zur Lösung von 24.9 g (114 mmol) **1a** in Toluol tropft man unter Rühren bei ≈90 °C innerhalb von ≈30 min 20 ml (140 mmol) Triethylboran,

Tab. 3. EZ^{13,18)} und PZ^{16,17b,18)}-Werte der (Organo)phosphorsäuren

Nr. (Molmasse)	Verbindung mg	mmol	Reagenz ^{a)} (≈ 2 ml)	Zeit (min) Temp.	Freigesetztes Ethan (mmol)	Gef.	
						EZ mmol Ethan mmol Verbindung (gerundet)	PZ
1a (218.2)	258.7	1.19	A	$\frac{10}{94^\circ\text{C}}$	1.25	1	—
	230.0	1.05	B	$\frac{10}{110^\circ\text{C}}$	1.04	—	1
1b (230.4)	179.2	0.78	A	$\frac{40}{94^\circ\text{C}}$	0.83	1	—
	333.7	1.45	B	$\frac{15}{100^\circ\text{C}}$	1.44	—	1
1c (142.1)	502.1	3.53	A	$\frac{10}{94^\circ\text{C}}$	3.76	1.1	—
	337.9	2.38	B	$\frac{8}{110^\circ\text{C}}$	4.80	—	2
	206.2	1.45	C	$\frac{15}{94^\circ\text{C}}$	1.42	1	—
2 (158.1)	320.4	2.03	A	$\frac{10}{94^\circ\text{C}}$	4.06	2	—
	218.1	1.38	B	$\frac{50}{80^\circ\text{C}}$	2.72	—	2
3 (98.0)	163.1	1.66	A	$\frac{10}{94^\circ\text{C}}$	4.85	3	—
	102.3	1.04	B	$\frac{100}{100^\circ\text{C}}$	3.04	—	3

a) A = aktiviertes Triethylboran^{13,18)}; B = Diethyl(pivaloyloxy)boran^{16,18)};
C = Reines Triethylboran.

das mit 1–2 Mol-% Diethyl(pivaloyloxy)boran versetzt ist. Der zunächst sich bildende farblose Niederschlag löst sich sofort wieder auf. 2.8 ml (109%) Ethan (MS) werden frei. Nach dem Abkühlen erhält man 29.7 g (91%) farbloses, kristallines, rohes **4a** (145°C); nach Umkristallisieren aus Chloroform Schmp. 171°C.

C₁₆H₂₀BO₂P (286.1) Ber. C 67.17 H 7.05 B 3.78 P 10.82

Gef. C 67.18 H 6.95 B 3.69 P 10.91 Molmasse 354 (Kryoskop. in Benzol)

Mit Tetraethyldiboroxan (Methode C)

4a: 10.4 g (48 mmol) **1a** und 22.7 g (147 mmol) Tetraethyldiboroxan werden 1.5 h auf 80°C erhitzt. Nach Abziehen von 17.4 g Gemisch [Tetraethyldiboroxan und Diethylhydroxyboran: $\nu_{\text{OH}} = 3440 \text{ cm}^{-1}$ (breit)] i. Vak. gewinnt man 13.4 g (97%) rohes **4a**, aus Chloroform Schmp. 171°C.

Mit Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Methode B)

1,5-Cyclooctandiyl(diphenylphosphinoyloxy)boran (**5a**): 25 g (115 mmol) **1a** und 14.1 g (116 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan werden zusammen unter Rühren in 70 ml Toluol 0.5 h auf

Tab. 4. Reaktionen der (Organo)phosphorsäuren mit Tetraethylboroxan bei $\approx 100^\circ\text{C}$ (analytischer Maßstab). – Bestimmung von $\text{EZ}_{\text{E}_2\text{BO}^{15}}$ und $\text{EZ}_{\text{D}^{13}}$ des abdestillierten Diethyl-hydroxy-borans¹⁵⁾

Nr. (Molmasse) Gef. EZ	Verbindung		Erhitzen in Tetraethylboroxan Ethan-Menge ^{a)}			Diethyl-hydroxy-boran im Destillat ^{b)}		$\text{EZ}_{\text{E}_2\text{BO}^{15}}$ [EZ] _D ¹⁵⁾ (gerundet)	
	mg	Einwaage E mmol	t_{max} °C	Zeit min	mmol	mmol E	mmol		$\frac{\text{mmol EtH}}{\text{mmol E}}$
1a (218.2) EZ = 1	332.9	1.53	100	130	n. b.	n. b.	1.41	0.92	[1] 0
	283.9	1.30	130	90	0.2	0.15	n. b.	n. b.	
1c (142.1) EZ = 1	290.6	2.05	110	60	n. b.	n. b.	1.87	0.91	[1]
	415.3	2.92	130	60	0.0	0.0	2.86	0.98	0
2 (158.1) EZ = 2	405.2	2.56	100	60	n. b.	n. b.	2.29	0.89	[1]
	417.2	2.64	100	60	n. b.	n. b.	2.33	0.88	[1]
	376.9	2.38	130	70	2.35	0.99	2.04	0.86	1
3 (98.0) EZ = 3	149.5	1.53	45	60	n. b.	n. b.	0.33	0.2	[0]
	145.1	1.48	70	60	n. b.	n. b.	2.88	1.95	[2]
	110.3	1.13	100	90	n. b.	n. b.	3.19	2.82	[3]
	133.1	1.36	130	30	3.91	2.88	n. b.	n. b.	3

a) n. b. = nicht bestimmt; Im Vak. wurde Diethyl-hydroxy-boran abdestilliert. – b) EZ-Bestimmung¹³⁾ der *B*-Hydroxygruppen im Destillat¹⁵⁾.

90 °C erwärmt. 2.9 NI (113%) Wasserstoff werden frei. Nach dem Abkühlen fällt farbloses kristallines **5a** aus: 36 g (93%) Rohprodukt; Schmp. 274 °C (aus Chloroform oder Benzol).

$C_{20}H_{24}BO_2P$ (338.2) Ber. C 71.03 H 7.15 B 3.20 P 9.16
Gef. C 71.08 H 7.09 B 3.26 P 9.08 Molmasse 680 (kryoskop. in Benzol)

O-Diorganoboryl-Derivate der Dicyclohexylphosphinsäure (1b)

Mit Tetraethylboroxan (Methode C)

(*Dicyclohexylphosphinoyloxy*)diethylboran (**4b**): Man erhitzt das Gemisch von 46 g (200 mmol) **1b** und 55.5 g (360 mmol) Tetraethylboroxan in 200 ml Toluol unter Rühren 1.5 h auf 80 °C. Anschließend werden i. Vak. alle flüchtigen Anteile abgezogen. Man erhält 55.6 g (94%) Rohprodukt, aus Chloroform Schmp. 181 – 183 °C.

$C_{16}H_{32}BO_2P$ (298.2) Ber. C 64.44 H 10.82 B 3.63 P 10.39
Gef. C 64.40 H 10.90 B 3.55 P 10.35 Molmasse 388 (kryoskop. in Benzol)

Mit Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Methode B)

1,5-Cyclooctandiyl(dicyclohexylphosphinoyloxy)boran (5b): Zur Lösung von 15 g (123 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 50 ml Toluol tropft man unter Rühren bei ≈ 100 °C innerhalb 2 h eine Lösung von 26.4 g (115 mmol) **1b** in 450 ml Toluol. Dabei werden 2.4 NI (93%) Wasserstoff frei. Bereits beim Zutropfen fallen farblose Kristalle aus, von denen nach Abkühlen abfiltriert wird. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. Ausb. 36 g (90%), Schmp. > 350 °C.

$C_{20}H_{36}BO_2P$ (350.3) Ber. C 68.58 H 10.36 B 3.09 P 8.84
Gef. C 68.50 H 10.24 B 3.02 P 8.96

O-Diorganoboryl-Derivate der Phenylphosphinsäure (1c)

Mit Triethylboran (Methode A)

Diethyl(phenylphosphinoyloxy)boran (4c): Zu 28.4 g (200 mmol) **1c** tropft man unter Rühren bei ≈ 30 °C innerhalb 1 h 64 ml (450 mmol) Triethylboran, die mit 1 – 2 Mol-% Diethyl(pivaloyloxy)boran versetzt sind. 4.78 NI (107%) Ethan werden frei. I. Vak. wird überschüssiges Triethylboran abgezogen und der Rückstand anschließend aus Pentan (55 ml) umkristallisiert: 33.1 g (79%), Schmp. 79 °C.

$C_{10}H_{16}BO_2P$ (210.0) Ber. C 57.19 H 7.68 B 5.15 P 14.75
Gef. C 56.26 H 7.61 B 5.07 P 14.70 Molmasse 416 (kryoskop. in Benzol)

Mit Tetraethylboroxan (Methode C)

4c: 8.3 g (58 mmol) **1c** und 28.6 g (186 mmol) Tetraethylboroxan werden zusammen 1.5 h auf ≈ 30 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird alles Leichtflüchtige i. Vak. abgezogen: 24.4 g Gemisch von Tetraethylboroxan und Diethyl-hydroxy-boran [$v_{OH} = 3440 \text{ cm}^{-1}$ (breit)]. Man erhält 12 g (98%) rohes **4c**; nach Umkristallisieren aus Pentan Schmp. 79 °C.

Mit Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Methode B)

1,5-Cyclooctandiyl(phenylphosphinoyloxy)boran (5c): Beim Erwärmen von 24.5 g (173 mmol) **1c** und 21.9 g (180 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 200 ml Benzol von 20 auf 80 °C spalten sich in ≈ 4 h 4.3 NI (111%) Wasserstoff ab. Nach dem Abkühlen fallen farblose Kristalle aus: 39.5 g (87%), Schmp. 194 °C.

$C_{14}H_{20}BO_2P$ (262.1) Ber. C 64.16 H 7.69 B 4.12 P 11.82
Gef. C 64.42 H 7.35 B 4.11 P 11.84 Molmasse 526 (kryoskop. in Benzol)

O-Diorganoboryl-Derivate der Phenylphosphonsäure (2)

Mit Triethylboran (Methode A)

Phenylphosphonyldioxybis(diethylboran) (6): Man tropft innerhalb von 40 min unter Rühren bei -5 bis 0°C zu 7.9 g (50 mmol) **2** 20.2 g (206 mmol) Triethylboran, die mit 2 mmol Pivalinsäure versetzt sind. In 2 h entwickeln sich 2.2 NI (98%) Ethan. Man filtriert anschließend von der feinen Suspension in der Kälte ab: 1.87 g farblose Festsubstanz. Aus dem Filtrat wird Triethylboran i. Vak. bei 0°C abgezogen: 13.19 g (90%) **6** als trübe viskose Flüssigkeit.

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{O}_3\text{P}$ (294.0) Ber. C 57.01 H 8.89 B 7.33 P 10.50
Gef. C 57.28 H 9.04 B 3.95 P 8.78 Molmasse 606 (kryoskop. in Benzol)

Mit 1 Äquivalent Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Methode B)

Phenylphosphonyldioxybis(1,5-cyclooctandiyboran) (7): Zu 7.9 g (50 mmol) **2** in ≈ 30 ml Chloroform tropft man unter Rühren bei $20-70^{\circ}\text{C}$ innerhalb 2 h 18.3 g (150 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 200 ml Chloroform. Nach 4 h sind 2.6 NI (116%) Wasserstoff freigesetzt. Man filtriert von weißem Feststoff ab und trocknet i. Vak.: 16.4 g (82%), Schmp. 232°C (wird gelblich).

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{O}_3\text{P}$ (398.1) Ber. C 66.38 H 8.36 B 5.43 P 7.78
Gef. C 65.46 H 8.33 B 5.69 P 8.02 Molmasse 465 (kryoskop. in Benzol)

Mit 0.5 Äquivalenten Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Methode B)

Polymeres Cyclooctyl(phenylphosphonyldioxy)boran (10): Zur Suspension von 16.4 g (104 mmol) **2** in 30 ml Chloroform tropft man beim Sieden innerhalb 1 h eine Lösung von 12.7 g (104 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 130 ml Chloroform. 2.3 NI (99%) Wasserstoff werden nach 1.5 h Rückflußkochen frei. Man filtriert vom farblosen, festen Produkt ab und trocknet i. Vak.: 28.5 g (99%), Schmp. $>300^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BO}_3\text{P}$ (278.1) Ber. C 60.47 H 7.52 B 3.89 P 11.14
Gef. C 59.79 H 7.33 B 3.56 P 10.89

O-Diorganoboryl-Derivate der Phosphorsäure (3)

Mit Triethylboran (Methode A)

Phosphoryltri-oxytris(diethylboran) (8): Zu 55 g (561 mmol) Triethylboran, versetzt mit ≈ 10 mmol Diethyl(pivaloyloxy)boran, tropft man innerhalb 5 h bei $20-50^{\circ}\text{C}$ 8.8 g (88 mmol) 98proz. **3**. Ab 30°C entwickelt sich Ethan. Nach Beendigung der Gasentwicklung (7.4 NI) werden i. Vak. 28.6 g Triethylboran (Sdp. $22^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr) abgezogen. Der Rückstand wird unter stark vermindertem Druck in einen 25-ml-Kolben getropft und über eine spezielle Vorrichtung (wärmeisolierter Claisenaufsatz, Destillationskolben im Heizbad bei $160-170^{\circ}\text{C}$) destilliert: 21.2 g (80%) **8** mit Sdp. $130-145^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_3\text{O}_4\text{P}$ (301.8) Ber. C 47.76 H 10.01 B 10.75 P 10.26
Gef. C 47.85 H 10.03 B 10.25 P 10.63
Molmasse 606 (kryoskop. in Benzol)

Mit Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Methode B)

Phosphoryltri-oxytris(1,5-cyclooctandiyboran) (9): Zu 9.97 g (100 mmol) 98proz. **3** tropft man innerhalb von 2 h bei $20-70^{\circ}\text{C}$ 36.6 g (300 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 300 ml Chloroform. In 4.5 h sind 8.4 NI (118%) Wasserstoff freigesetzt. Die leicht trübe Lösung wird filtriert und i. Vak. eingeeengt. Nach Sublimation von 1,1:3,3-Di-1,5-cyclooctandiy-1,3,2-diboroxan bei

80–100°C/0.001 Torr gewinnt man als Rückstand 41.5 g (91%) farbloskristallines **9**, Schmp. 258°C.

$C_{24}H_{42}B_3O_4P$ (458.0) Ber. C 62.94 H 9.24 B 7.08 P 6.76

Gef. C 63.13 H 9.01 B 6.94 P 6.82

Molmasse 1210 (kryoskop. in Benzol)

451 (nach 2 h, kryoskop. in Benzol)

- ¹⁾ 61. Mitteilung über Borverbindungen; 60. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, und B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **96**, 520 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984), im Druck.
- ²⁾ ^{2a)} R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **49**, 765 (1977). – ^{2b)} W. V. Dahlhoff und R. Köster, *Heterocycles* **18**, 421 (1982).
- ³⁾ W. V. Dahlhoff und R. Köster, *J. Org. Chem.* **42**, 3151 (1977).
- ⁴⁾ R. Köster, P. Idelmann und W. V. Dahlhoff, *Synthesis* **1982**, 650.
- ⁵⁾ R. Köster und W. Schüßler, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlichte Versuche seit 1972.
- ⁶⁾ R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut und W. Fenzl, *Angew. Chem.* **83**, 805 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 748 (1971); vgl. Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. XIII/3a, S. 590, Thieme Stuttgart 1982.
- ⁷⁾ Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. XIII/3a, S. 594, Thieme Stuttgart 1982.
- ⁸⁾ Lit. ⁷⁾, S. 596–599, 786–787.
- ⁹⁾ Lit. ⁷⁾, S. 599.
- ¹⁰⁾ Lit. ⁷⁾, S. 600.
- ¹¹⁾ A. B. Burg und J. S. Basj, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1932 (1969).
- ¹²⁾ H. Schmidbauer, *J. Organomet. Chem.* **200**, 287 (1980).
- ¹³⁾ Die Ethanzahl *EZ* ist eine quantitative Meßzahl für H-acide Gruppen^{15–17)}, die mit Hilfe von aktiviertem [Katalysator = Diethyl(pivaloyloxy)boran] Triethylboran (elektrophiles Reagenz)¹⁷⁾ bestimmt werden. Die Analyse wird durch max. 2 h Erhitzen im unverdünnten Reagenz bei 95–100°C durchgeführt und die freigesetzte Ethanmenge volumetrisch ermittelt.
- ¹⁴⁾ Die Hydridzahlen^{3,5,19)} werden mit unverdünntem Propyldiboran(6) bzw. mit Bis-9-bora-bicyclo[3.3.1]nonan in Mesitylen ermittelt. Zur Bestimmung der Kennzahlen *HZ* und *HZ*_{BBN} erhitzt man ≈ 2 h auf 120–130°C und mißt dann den unverbrauchten >BH-Anteil mit 2-Ethyl-1-hexanol. *HZ* und *HZ*_{BBN} erfassen H-acide Gruppen (*HZ*_{Gas}, *HZ*_{BBN, Gas}) sowie reduzierbare Funktionen (*HZ*_{red}, *HZ*_{BBN, red}) (vgl. Tab. 1). – Die in der vorliegenden Arbeit direkt verwerteten Kennwerte *HB*_{Gas}²⁰⁾ bzw. *HB*_{BBN, Gas}²⁰⁾ geben an, wieviel mol H₂ von den >BH-Reagenzien pro mol Verbindung bei 20°C freigesetzt werden (volumetrische Messungen).
- ¹⁵⁾ Die Kennzahl *EZ*_{Et₂BO} gibt an, wieviel mol Ethan (volumetrische Bestimmung) pro mol Verbindung in reinem (überschüssigem) Tetraethyldiboroxan bei ≥ 120°C in ≈ 2 h freigesetzt werden. Beim Erhitzen in Tetraethyldiboroxan tritt meist auch Transhydroxylierung unter Bildung von Diethylhydroxyboran ein, das i. Vak. abdestilliert und im Destillat quantitativ mit aktiviertem Triethylboran [*EZ*¹³⁾ (Destillat)] bestimmt wird. Somit gilt: *EZ*(Gesamt) = *EZ*_{Et₂BO} + *EZ*(Destillat).
- ¹⁶⁾ Die Pivalätszahl *PZ* wird zur quantitativen Bestimmung H-acider Gruppen verwendet: Man ermittelt die Kennzahl nach ≈ 2 h Erhitzen der Probe in Diethyl(pivaloyloxy)boran (nucleophiles Reagenz) bei 120°C durch volumetrisches Messen des entstandenen Ethans.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} *EZ*: R. Köster, H. Bellut und W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 54. – ^{17b)} *EZ* von Alkoholen: R. Köster und W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 69.
- ¹⁸⁾ R. Köster, K.-L. Amen und W. V. Dahlhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 752.
- ¹⁹⁾ *EZ*, *PZ*, *HZ* von Imin-Diorganooxyboranen [vgl. Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. XIII/3b, S. 565, Thieme, Stuttgart 1983]; E. Hohaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 41, dort S. 46 ff. (1982).
- ²⁰⁾ IR-Daten: Dr. K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr; Messungen (1981) von H. J. Bongard.
- ²¹⁾ L. Synoradzki, R. Mynott, J. Anbei, C. Krüger, Y.-H. Tsay und R. Köster, *Chem. Ber.* **117**, 2863 (1984), nachstehend.
- ²²⁾ L. C. Thomas, *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*, Heyden, London 1974.
- ²³⁾ MS-Daten: Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr; Messungen (1981) von H. Damen, W. Schmöller und W. Joppek.
- ²⁴⁾ K. Issleib und G. Döll, *Chem. Ber.* **96**, 1544 (1963).
- ²⁵⁾ R. Köster, P. Binger und W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **3**, 359 (1973).
- ²⁶⁾ R. Köster und P. Binger, *Inorg. Synth.* **15**, 141 (1974). [357/83]