

Reaktionen von (Organo)Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit Diorgano-hydro-boranen¹⁾

Roland Köster*, Wilhelm Schübler und Ludwik Synoradzki²⁾

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

Eingegangen am 22. Dezember 1986

Trialkylphosphite $P(OR)_3$ [$R = CH_3$ (**2a**), C_2H_5 (**2b**), $CH(CH_3)_2$ (**2c**), C_6H_5 (**2d**)] reagieren mit Tetraalkyldiboranen(6) $(R_2BH)_2$ [$R' = C_2H_5$ (**1a**)₂, C_3H_7 (**1b**)₂] in Abhängigkeit von der Temperatur (20 bis 130°C) unter Bildung der gegenüber Alkoholen unterschiedlich stabilen Trialkylphosphit-Borane $(RO)_3P-BHR'_2$, $(RO)_3P-BH_2R'$ und $(RO)_3P-BH_3$. Mit Bis(9-borabicyclo-[3.3.1]nonan) (**1c**) erhält man die protolytisch leicht spaltbaren Additionsverbindungen [z. B. **2a-1c**, **2c-1c**]. — Diorganophosphite $(RO)_2P(O)H$ [$R = CH_3$ (**3a**), C_4H_9 (**3b**), C_6H_5 (**3c**), $CH_2C_6H_5$ (**3d**)], Triorganophosphate $(RO)_3PO$ [$R = CH_3$ (**4a**), C_4H_9 (**4b**), C_6H_5 (**4c**), $2-CH_3C_6H_4$ (**4d**)] sowie die Monosaccharid-Phosphorsäure-diphenylester **4f**, **4g** und **4h** werden von (**1b**)₂ bzw. (**1c**)₂ unter Bildung von H_2 , PH_3 und/oder unlöslichen, gelben Phosphor-Produkten reduziert. — Phosphorsäure (**4e**), deren Derivate $OP(OBR)_2$ [$R = C_2H_5$ (**4ea**), $R_2 = C_6H_{14}$ (**4ec**)] und Phenylphosphonsäure $C_6H_5P(O)(OH)_2$ (**6**) lassen sich von (**1a**)₂ — (**1c**)₂ bis 130°C nicht desoxygenieren. — Diorganophosphinsäuren $R_2P(O)OH$ [$R = C_6H_5$ (**5a**), $c-C_6H_{11}$ (**5b**)], Phenylphosphinsäure $C_6H_5(H)P(O)OH$ (**5c**) werden von (**1a**)₂ bis (**1c**)₂ reduziert. **5a** und (**1a**)₂ bilden $[(C_6H_5)_2P(BH_3)O]B(C_2H_5)_2$ (**8a-BH_3**), $[(C_6H_5)_2P(BH_3)O]_2BC_2H_5$ [**9a-(BH_3)_2**] und $[(C_6H_5)_2P(BH_3)O]_3B$ [**10-(BH_3)_3**]. Mit (**1c**)₂ reagiert **5a** unter gleichzeitiger Bildung von $(C_6H_5)_2PH$ (**7**) bzw. $(C_6H_5)_2PH-HBC_6H_{14}$ (**7-1c**) sowie von $(C_6H_5)_2POBC_6H_{14}$ (**8c**) bzw. $(C_6H_5)_2P(OBC_6H_{14})-HBC_6H_{14}$ (**8c-1c**). — **6** bildet mit Tetraethylidiboroxan (**11a**) ein Gemisch oligomerer $-[P(C_6H_5)(O)OB(C_2H_5)_2]_n-$ -Verbindungen (**6'a**).

Organobor-Verbindungen lassen sich in der präparativen Chemie von Naturstoffen, vor allem der von Saccharid-Verbindungen, als Schutz- und Lenkungs- sowie als Reaktivgruppen erfolgreich einsetzen. Mit >BH -Boranen können z. B. Halbacetal-^{3a-d)}, Vollacetal-^{3d)}, Lacton-^{3a,b)} und Carbonsäure-^{3c)}-Funktionen der Polyhydroxy-Verbindungen — vor allem in Gegenwart von Ethylbor-Schutzgruppen — chemoselektiv und partiell reduziert werden.

Auch bestimmte Phosphorsäurederivate gehören zu den mit >BH -Boranen reduzierbaren Funktionen in Naturstoffen. Diese Beobachtung veranlaßte uns, Reaktionen der Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit >BH -Organoboranen zu untersuchen. Bekannt ist bisher nur die Reduktion des Triphenylphosphinoxids mit Organodiboranen(6) zu Triphenylphosphan⁴⁾. Wiederholt und ausführlich ist außerdem über die Einwirkung von Diboran(6) oder von Lewisbase-Boranen auf Trialkylphosphite berichtet worden⁵⁻¹⁰⁾. Man isolierte und charakterisierte Additionsverbindungen verschiedener Triorganophosphite wie z. B.

Reactions of (Organo)phosphorus-Oxygen Compounds with Diorgano-hydro-boranes¹⁾

Trialkyl phosphites $P(OR)_3$ [$R = CH_3$ (**2a**), C_2H_5 (**2b**), $CH(CH_3)_2$ (**2c**), C_6H_5 (**2d**)] react with tetraalkyldiboranes(6) $(R_2BH)_2$ [$R' = C_2H_5$ (**1a**)₂, C_3H_7 (**1b**)₂] in a temperature-dependent manner between 20 and 130°C to form the trialkyl phosphite-boranes $(RO)_3P-BHR'_2$, $(RO)_3P-BH_2R'$, and $(RO)_3P-BH_3$, which have various stabilities toward alcohols. With bis(9-borabicyclo-[3.3.1]nonane) (**1c**) the easily protolyzed addition compounds are obtained [e.g. **2a-1c**, **2c-1c**]. — Diorgano phosphites $(RO)_2P(O)H$ [$R = CH_3$ (**3a**), C_4H_9 (**3b**), C_6H_5 (**3c**), $CH_2C_6H_5$ (**3d**)], triorgano phosphates $(RO)_3PO$ [$R = CH_3$ (**4a**), C_4H_9 (**4b**), C_6H_5 (**4c**), $2-CH_3C_6H_4$ (**4d**)], and the monosaccharide-diphenyl phosphates **4f**, **4g**, and **4h** are reduced by (**1a**)₂ or (**1c**)₂ to give H_2 , PH_3 , and insoluble yellow phosphorus compounds, respectively. Phosphoric acid (**4e**), their derivatives $OP(OBR)_2$ [$R = C_2H_5$ (**4ea**), $R_2 = C_6H_{14}$ (**4ec**)], and phenylphosphonic acid $C_6H_5P(O)(OH)_2$ (**6**) are not deoxygenated at 130°C by (**1a**)₂ to (**1c**)₂. — Diorganophosphinic acids $R_2P(O)OH$ [$R = C_6H_5$ (**5a**), $c-C_6H_{11}$ (**5b**)] and phenylphosphinic acid $C_6H_5(H)P(O)OH$ (**5c**) are reduced by (**1a**)₂ — (**1c**)₂. Reaction of **5a** with (**1a**)₂ leads to the compounds $[(C_6H_5)_2P(BH_3)O]B(C_2H_5)_2$ (**8a-BH_3**), $[(C_6H_5)_2P(BH_3)O]_2BC_2H_5$ [**9a-(BH_3)_2**], and $[(C_6H_5)_2P(BH_3)O]_3B$ [**10-(BH_3)_3**]. **5a** reacts with (**1c**)₂ under simultaneous formation of $(C_6H_5)_2PH$ (**7**) or $(C_6H_5)_2PH-HBC_6H_{14}$ (**7-1c**) and $(C_6H_5)_2POBC_6H_{14}$ (**8c**) or $(C_6H_5)_2P(OBC_6H_{14})-HBC_6H_{14}$ (**8c-1c**). — **6** reacts with tetraethylidiboroxane (**11a**) to form a mixture of the oligomeric compounds $-[P(C_6H_5)(O)OB(C_2H_5)_2]_n-$ (**6'a**).

von Trimethylphosphit^{5,8)}, Triisopropylphosphit⁵⁾, 4-Methyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan⁶⁻⁸⁾, 2,8,9-Trioxa-1-phosphaadamantan^{7,8)}, Dimethyl(difluorosphinyl)phosphit⁹⁾ oder von 2,8-Dioxa-5-aza-1-phosphabicyclo-[3.3.0]octanen¹⁰⁾.

Wir berichten hier über das Verhalten von Triorganophosphiten **2a-d**, Diorganophosphiten **3a-d**, Triorganophosphaten **4a-d**, Phosphorsäure (**4e**), Diphenylphosphinsäure (**5a**) und Phenylphosphonsäure (**6**) gegenüber den Organodiboranen $(R_2BH)_2$ mit $R =$ Ethyl (**1a**) und Propyl (**1b**) sowie $R_2 =$ 1,5-Cyclooctandiyl (**1c**).

Auch die $LiAlH_4$ -Reduktion von Diphenylphosphinsäure (**5a**) in siedendem THF wurde bereits untersucht¹¹⁾. Die Ergebnisse befriedigten präparativ jedoch nicht. Die Reaktionsverläufe und -lenkungen waren in detail nicht geklärt worden.

In einer vorangegangenen Arbeit dieser Reihe¹²⁾ hatten wir über die Bestimmung der analytischen Kennzahlen¹³⁾ EZ , PZ , HZ_{gas}^{20} und $HZ_{BBN,gas}^{20}$ der Organophosphinsäuren

5a–c, von Phenylphosphonsäure (6) und von Phosphorsäure (4e) berichtet. Auch die bei ca. 130°C bestimmten Hydridzahlen¹³ HZ und HZ_{BBN} von 4e, 5a–c und 6 wurden mitgeteilt¹². Inzwischen haben wir die bei der Hitzeentwicklung der >BH -Organoborane (1a)₂–(1c)₂ auf die Verbindungstypen 2–6 ablaufenden Reaktionen und die dabei entstehenden Produkte bzw. Produktgemische untersucht und berichten jetzt darüber.

Schema 1. Übersicht über Edukte und Produkte

$(R'_2BH)_2$	$P(OR)_3$	$(RO)_2P(O)H$	$(RO)_2POB(C_2H_5)_2$
$(1a)_2$	<u>2a</u>	<u>3a</u>	<u>3ba</u>
$(1b)_2$	<u>b</u>	<u>b</u>	<u>ca</u>
$(1c)_2$	<u>c</u>	<u>c</u>	
	<u>d</u>	<u>d</u>	
	<u>e</u>		

C_8H_{14} = 1,5-Cyclooctandiyli-Rest

BC_8H_{14} = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-Rest

$(RO)_3PO$	$(R_2BO)_3PO$	$RR'P(O)OH$
<u>4a</u>	<u>4ea</u>	<u>5a</u>
<u>b</u>	<u>eb</u>	<u>b</u>
<u>c</u>	<u>ec</u>	<u>c</u>
<u>d</u>		
<u>e</u>		

$[(C_6H_5)_2P(O)OBR]_2$	$C_6H_5(H)P(O)OBR_2$	$C_6H_5P(O)(OR)_2$
<u>5aa</u>	<u>5ca</u>	<u>6</u>
<u>5ac</u>	<u>cc</u>	<u>6a</u>
		<u>6c</u>

$(C_6H_5)_2POBR_2$	$(C_6H_5)_2POB(C_2H_5)_2$	$\left[\begin{array}{c} (C_6H_5)_2PO \\ \\ BH_3 \end{array} \right]_2$
<u>8a</u>	<u>8a</u>	<u>9a</u>

8a: $R_2 = (C_2H_5)_2$

c: $R_2 = C_8H_{14}$

$\left[\begin{array}{c} (C_6H_5)_2PO \\ \\ BH_3 \end{array} \right]_3$	$R_2B-O-BR_2$	R_2BOH
<u>10</u>	<u>11a</u>	<u>11'a</u>
	<u>c</u>	<u>11'c</u>

$(C_6H_5)_3BO_3$	R_3B	$(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$	$\begin{array}{c} O \\ \\ (C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2 \end{array}$
<u>12a</u>	<u>13a</u>	<u>14</u>	<u>15</u>

b: $R = C_3H_7$

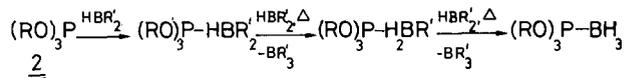
13a*: $R = C_2H_5$ (aktiviert)

Reaktionen der Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit Organodiboranen(6)

Die Numerierung der eingesetzten Verbindungen 1–6 sowie der wichtigsten Produkte 7–15 findet man in Schema 1.

Triorganophosphite (2)

Die Triorganophosphite 2a–e werden bei 20–130°C mit den Organodiboranen(6) (1a)₂ und (1b)₂ im Überschuß ohne weiteres Verdünnungsmittel und mit überschüssigem (1c)₂ in Mesitylen umgesetzt. Man bestimmt nach dem Erhitzen auf 110°C (1a)₂ bzw. 130°C (1b)₂ den Anteil an >BH -Boranen, der mit 2-Ethyl-1-hexanol bis ca. 70°C nicht mehr als H₂ zurückzugewinnen ist. Aus den so ermittelten Kennzahlen HZ ¹³ und HZ_{BBN} ¹³ (vgl. Tab. 2) sowie aus den IR- (vgl. Tab. 3), den ¹¹B- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Messungen (vgl. Tab. 1) folgt, daß 2a–e mit (1a)₂ bzw. (1b)₂ ohne Abspaltung von Gas unter Komplexierung und Borandismutation entsprechend Gl. (a) reagieren.



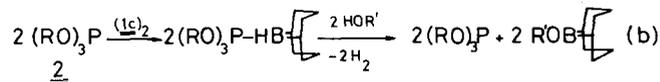
R: CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, C₄H₉, C₆H₅

P(OR)₃: 2a, 2b, 2c, 2d, 2e

R': C₂H₅, C₃H₇

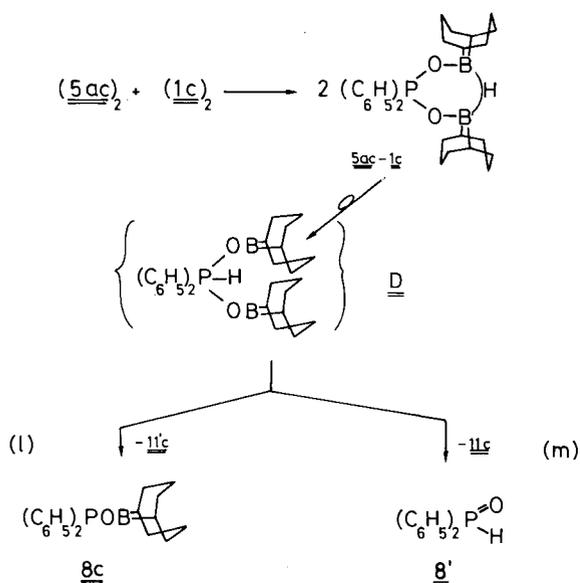
(HBR'₂)₂: (1a)₂, (1b)₂

Trialkylphosphit-Borane (2–BH₃) sind gegenüber Alkohol (2-Ethyl-1-hexanol) bis ca. 130°C stabil. Triphenylphosphit-Boran (2e–BH₃) reagiert mit dem Alkohol jedoch bereits bei ≤40°C quantitativ zu Triphenylphosphit, Trialkoxyboran und Wasserstoff. Aus 2 und (1c)₂ bilden sich in Mesitylen die Verbindungen 2–1c. Diese werden bereits bei ca. 20°C mit Alkohol gespalten [vgl. Gl. (b)], weshalb die $HZ_{BBN} = 0$ gefunden wird.

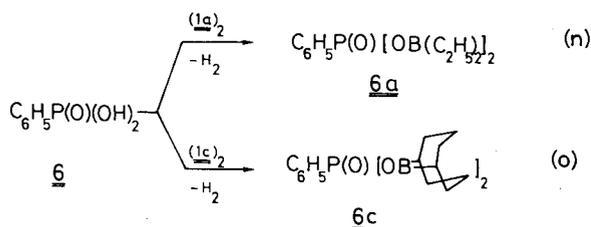


Diorganophosphite (3)

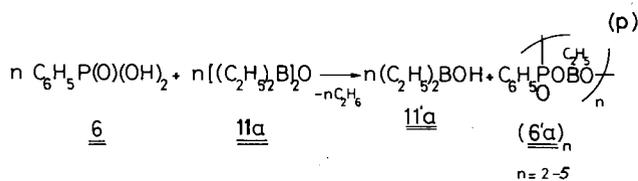
Die Umsetzungen der Diorganophosphite (RO)₂P(O)H (3a–d) mit überschüssigem (1a)₂, (1b)₂ oder (1c)₂ sind ebenfalls zwischen 20 und 130°C durchgeführt worden. Sämtliche Diorganophosphite werden dabei unter Abspalten von H₂ und PH₃ desoxygeniert. Pro mol 3a–d verbraucht man 4 mol >BH -Boran: $HZ = HZ_{BBN} = 4$ (vgl. Tab. 2). Bei den Kennzahlbestimmungen der Verbindungen 3 erhält man stets 2 mol Gas, das aus H₂ und PH₃ besteht. Die quantitative Zusammensetzung des Gases hängt von der Vereinigung der Reaktionspartner ab und wird von den Gl. (c) und (d) eingegrenzt.


Phenylphosphonsäure (6)

6 reagiert mit überschüssigem (1b)₂ bzw. mit (1c)₂ bereits bei ca. 20°C unter Abspaltung der doppelten Menge H₂ [vgl. Gl. (n) und (o)]. Auch beim Erhitzen bis auf ca. 130°C wird kein weiteres >BH-Boran-Äquivalent verbraucht: $HZ = HZ_{BBN} = 2^{16}$.



Aus 6 erhält man mit überschüssigem Tetraethylboroxan (11a) bei ca. 120°C 1 Äquivalent Ethan. Im Vakuum lassen sich aus dem Rückstand 1 Mol-Äquivalent Diethylhydroxyboran (11'a) neben dem nicht umgesetzten 11a abtrennen. Man erhält ein weißes Pulver (6'a)_n mit der Summenformel C₈H₁₀BO₃P [vgl. Gl. (p)], das sich in Pyridin löst, in den üblichen Solventien aber unlöslich ist. 6'a besteht aufgrund des DCI-Massenspektrums aus Oligomeren (6'a)_n, die aus -[P(C₆H₅)(O)OB(C₂H₅)O]-Einheiten (m/z 196) mit n = 2-5 zusammengesetzt sind.


Instrumentalanalytische Untersuchungen der Reaktionen von 2 bis 6 mit (1a)₂ bis (1c)₂

Die IR-spektroskopischen Messungen gelten dem Nachweis der Triorganophosphit-Borane^{5-8,19,20} (RO)₃P-BHR'₂, (RO)₃P-BH₂R' und (RO)₃P-BH₃ sowie der Stabilität der

 Tab. 1. ¹¹B- und ³¹P-NMR-Daten der Edukte und Produkte

Nr. der Stammverbindung	Verbindungen Formel	¹¹ B-NMR δ ¹¹ B [h _{1/2} (Hz)]	³¹ P-NMR δ ³¹ P
(1) ₂	(R ₂ BH) ₂ R' = C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ ; R ₂ = C ₆ H ₁₄ 1a 1b 1c	28.4, 28.5; 28.0 ²⁴⁾	-
2	THP-BH ₃ P(OR) ₃	0.6 -	- 127-140 ²⁵⁾
2-1	(RO) ₃ P-BHR' ₂	ca. -20 (dd)	95-106 (br)
2-H ₂ BR'	(RO) ₃ P-H ₂ BR'	ca. -34 (dt)	104-113 ⁸⁾
2-BH ₃	(RO) ₃ P-BH ₃	ca. -45 (dq)	112-122 ^{b)}
3	OP(H)(OR) ₂	-	9-13 ²⁵⁾
3	R = CH ₃ , C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅ , CH ₂ C ₆ H ₅ 3a 3b 3c 3d	-	3c: 0.4
4	OP(OR) ₃	-	-
4	R = CH ₃ , C ₄ H ₉ 4a 4b	-	-2.5 bis +2.5
4	R = C ₆ H ₅ , 2-CH ₃ C ₆ H ₄ 4c 4d	-	-16 ²⁵⁾
4	R = B(C ₂ H ₅) ₂ , 4ea	54.5, ca.15 (s.br)	-26
4	R = B ⁸ H ₁₄ , 4ec	59.5, ca.15 (s.br)	-22
4e	OP(OR) ₃	-	0.0
5a	[(C ₆ H ₅) ₂ P(O)OB] ₂ R' = C ₂ H ₅ (5aa) ₂ R ₂ = C ₆ H ₁₄ (5ac) ₂	9-14 ¹⁶⁾ [900]	23 ¹⁶⁾ 24.5 ¹⁶⁾
6	C ₆ H ₅ P(O)(OH) ₂	-	17.3 ^{c)}
6a	C ₆ H ₅ P(O)[OB(C ₂ H ₅) ₂] ₂	53	n.b.
(6'a) _n	[P(C ₆ H ₅)(O)OB(C ₂ H ₅)O] _n	ca. 12.5	n.b.
7	(C ₆ H ₅) ₂ PH	-	-41.3 ²⁵⁾ d)
7-BH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ PH-BH ₃	-40 [300]	ca. 1.8 (br) ^{e)}
7-1c	(C ₆ H ₅) ₂ PH-HBC ₈ H ₁₄	-16 [270]	-7.2 (br)
8'	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)H	-	17 - 22.5 ²⁵⁾
8a	(C ₆ H ₅) ₂ POB(C ₂ H ₅) ₂	56 [350]	94.5
8c	(C ₆ H ₅) ₂ POBC ₈ H ₁₄	59	ca. 96
8c-1c	(C ₆ H ₅) ₂ POB ₈ H ₁₄ HBC ₈ H ₁₄	62 -15	n.b.
8a-BH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ POB(C ₂ H ₅) ₂ BH ₃	61 [400] 58(PB) -38 [300] 100(BB)	97.7 (br) ^{f)}
9a-(BH ₃) ₂	[(C ₆ H ₅) ₂ PO] ₂ BC ₂ H ₅ BH ₃	34 -38	99.3 (br) ^{f, g)}
10-(BH ₃) ₃	[(C ₆ H ₅) ₂ PO] ₃ B BH ₃	18 -38	101.5 (br) ^{f, g)}
11	(R ₂ B) ₂ O R' = C ₂ H ₅ (11a) R ₂ = C ₆ H ₁₄ (11c)	53.3 ²²⁾ 59.3 ²²⁾	-
11'	R ₂ BOH R' = C ₂ H ₅ (11'a) R ₂ = C ₆ H ₁₄ (11'c)	55.5 ²²⁾ 58.5 ²²⁾	-
12a	(C ₂ H ₅ BO) ₃	33 ²¹⁾	-
13a	(C ₂ H ₅) ₃ B	86 ²¹⁾	-
14	(C ₆ H ₅) ₂ P-P(C ₆ H ₅) ₂	-	15.7 ¹³⁾
15	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)(C ₆ H ₅) ₂	-	33.0; -24.5 ^{h)}

a) 2-H₂BR': J_{PB} = 82 Hz. - b) 2-BH₃: J_{PB} = 82-97, J_{BH} = 83-103 Hz. - c) 6: ³J_{PH} = 12.7 Hz. - d) 7: ¹J_{PH} = 214, 239 Hz²⁶⁾. - e) 7-BH₃: ²J_{PCH} = 7.9 ± 0.2 Hz. - f) Bei 8a-BH₃ tritt in 13a-Lösung ein breites Vierlinienmultiplett mit J_{PB} = ca. 58 Hz auf. - Eine der 8a-BH₃ analoge all-Methylverbindung ist in Lit.²⁷⁾ erwähnt. - g) Die Zuordnungen von δ³¹P in 9a-(BH₃)₂ und 10-(BH₃)₃ sind nicht gesichert. - h) J_{PP} = 218.8 Hz; vgl. Lit.^{28,29)}: J_{PP} = 224 Hz; δ³¹P = -35.25, 23.16²⁹⁾ bzw. -36.9, 21.6²⁸⁾.

Additionsverbindungen gegenüber 2-Ethyl-1-hexanol. Die Angaben über die nachgewiesenen $\text{>BH}_2\text{B<}$, >BH- und >BH- Absorptionen findet man im Experimentellen Teil (vgl. Tab. 3).

Massenspektrometrisch läßt sich PH_3 im Gemisch mit H_2 als Produkt der Reaktionen von **3** bzw. **4** mit $(\mathbf{1a})_2$ – $(\mathbf{1c})_2$ halbquantitativ nachweisen. Spuren PH_3 sind von merklichen bzw. erheblichen Mengen signifikant zu unterscheiden. Außerdem können EI- bzw. DCI-massenspektrometrisch die Molmassen M^+ , die $(M^+ + 1)$ -Massen einiger Produkte [z.B. **3b**, **3ba**, $(\mathbf{6'a})_n$ mit $n = 2-5$, **11c**, **11'c**, **14**, **15**] und charakteristische Bruchstückmassen verschiedener Verbindungen [z.B. von **3b** (83, Basismasse), **9a**– $(\text{BH}_3)_2$ (455 = $M^+ - 15$) oder CI-Additionsmassen wie z.B. von **6'a** (253, Basismasse) ermittelt werden.

Mit Hilfe $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopischer Messungen^{21–23} (vgl. Tab. 1) werden die Reaktionen der Triorganophosphate (**2a**–**d**) mit den >BH-Borane $(\mathbf{1a})_2$ – $(\mathbf{1c})_2$ ²⁴ unter verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Die Reaktionen der Diorganophosphate (**3b,c**) mit **13a*** bzw. mit Diethylborylpivalat sowie der Triorganophosphate (**4a,b**) und der Phosphorsäure (**4e**) und ihrer Derivate (**4ea**, **4ec**) lassen sich $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch gut kennzeichnen. Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale der Produktgemische aus **5aa** und $(\mathbf{1a})_2$, aus **5ac** und $(\mathbf{1c})_2$ sowie aus **6** und **13a***¹⁴ sind aufgenommen worden.

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 1) geben Informationen über die Addition der Triorganophosphate **2a**–**d** an die aus den Organodiboranen(**6**) $(\mathbf{1a})_2$ – $(\mathbf{1c})_2$ gebildeten Monoborane. Außerdem lassen sich die Reaktionen von **3a** bzw. **3c** mit Diethylborylpivalat $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. Bei den Reaktionen von **4b** mit $(\mathbf{1a})_2$ bzw. von **4b** mit $(\mathbf{1c})_2$ wird das vollständige Verschwinden der $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale im flüssigen Reaktionsgemisch beobachtet. Die Reaktionen von **4e** mit **13a*** sowie mit $(\mathbf{1a})_2$ bzw. von **4ec** mit $(\mathbf{1c})_2$ können $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch gut verfolgt werden. Auch die Reduktionen von $(\mathbf{5aa})_2$ mit $(\mathbf{1a})_2$ bzw. von $(\mathbf{5ac})_2$ mit $(\mathbf{1c})_2$ lassen sich mit Hilfe der $^{31}\text{P-Resonanzen}$ verfolgen.

Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse

Die Ergebnisse über das Verhalten der Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen gegenüber >BH-Organoborane bis ca. 130°C sind in Schema 2 zusammengestellt. Reduktionen erfolgen offensichtlich nur dann, wenn die Phosphor-Verbindung eine P=O-Gruppierung enthält oder wenn eine solche gebildet werden kann.

Die Triorganophosphate **2a**–**e** lassen sich nicht reduzieren. Ein über (P–B) -Additionsverbindungen führender OR/H-Substituentenaustausch zwischen Phosphor- und Bor-Atom erfolgt nicht. Die OR-Übertragung auf das Bor-Atom

ist aber aus zwitterionischen $\text{>P}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}\text{B}^{\oplus}\text{<-}$ -Gruppierungen [vgl. Gl. (g)] im Zuge von 1,2-Eliminierungen möglich. Eine weitere Voraussetzung für die Reduktion ist die Addierfähigkeit des BH-Dipols an die P=O-Bindung . Polarität bzw. Polarisierbarkeit der P=O-Bindung sind in den verschiedenen Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen sehr unterschiedlich.

Schema 2. Reduzierbarkeit von Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit >BH-Organoborane $(\mathbf{1a})_2$ – $(\mathbf{1c})_2$ bis 130°C

Verbindung	Reduzierbar	Verbindung	Reduzierbar
P(OR)_3	NEIN	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P(O)(OH)}_2$	NEIN
H OP(OR)_2	JA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P(O)(OR)}_2$	NEIN
$\text{OP(OR)}_2\text{(OR)}_2$	JA	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)OH}$	JA
OP(OH)_3	NEIN	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)(OR)}_2$	JA
OP(OR)_2	NEIN	$(\text{C-C}_6\text{H}_{11})_2\text{P(O)(OH)}_2$	JA
OP(OR)_3	JA	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	JA ⁴⁾

R = Alkyl, Phenyl; R' = Ethyl, Propyl; R₂ = C₈H₁₄

Bei Phosphorsäure (**4e**), Phenylphosphonsäure (**6**) sowie bei deren *O*-Dialkylboryl-Derivaten ist die Hydroborierung der P=O-Bindung offensichtlich nicht möglich. Falls jedoch zwei [**3a**–**d**, **3ba**, **3ca**] oder drei [**4a**–**d**] Organooxy-Reste am Phosphor-Atom gebunden sind, erfolgt $\text{>BH-Boran-Reduktion}$ bis zur PH_3 -Stufe. Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit zwei (**5a**–**c**) oder drei [$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$]⁴⁾ unmittelbar an das Phosphor-Atom gebundenen Organo-Resten werden von den Organodiboranen(**6**) bis 130°C reduziert. Wegen Boran-Komplexierung am Phosphor-Atom führen die Reduktionen bei **5a** [vermutlich unter 1,1-Eliminierung nach Gl. (l), (m)] im wesentlichen nur bis zur Stufe des Diphenylphosphanoxyds (**8'**) und kaum zur vollständig sauerstofffreien Phosphor-Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ (**7**). In der nachfolgenden Arbeit¹⁷⁾ dieser Reihe wird über die Reaktionen von **8'** mit Organobor-Verbindungen berichtet.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß durchgeführt. Die gereinigten Lösungsmittel bewahrte man luftfrei auf. – C, H-, B- und P-Werte sowie Molmassen (kryoskopisch in Benzol) sind bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr, bestimmt worden.

Die Hydridzahlen $\text{HZ}^{13)}$ und $\text{HZ}_{\text{BBN}}^{13)}$ (vgl. Tab. 2–5) wurden mit verdünntem Tetrapropyldiboran(**6**) $(\mathbf{1b})_2$ (8.5% H^-)³⁰⁾ bzw. mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan)³¹⁾ $(\mathbf{1c})_2$ in Mesitylen ermittelt.

Geräte: IR³²⁾: Perkin-Elmer-Geräte 125 und 521, Nicolet 7199 FTIR. – Massenspektren³³⁾: Gerät Finnigan MAT CH 5 für Molmassen fester und flüssiger Proben, CEC-103-Gerät für die der Gase (z.B. PH_3). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren³⁴⁾: Geräte Varian EM 360 A, Bruker WP 80 und WH 400, Tetramethylsilan intern, $\delta = 0$. – $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren³⁴⁾ (vgl. Tab. 1): Varian-FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32.1 MHz), $(\text{H}_3\text{C}_2)_2\text{O-BF}_3$ extern, $\delta = 0$. – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren³⁴⁾ (vgl. Tab. 1): Bruker WP 80 (32.37 MHz), 85proz. Phosphorsäure extern, $\delta = 0$.

Edukte: Die Triorganophosphate P(OR)_3 (**2a**–**e**), die Diorganophosphate $(\text{RO})_2\text{P(O)H}$ (**3a**–**d**) und die Triorganophosphate OP(OR)_3 (**4a**–**d**) bezog man von der Fluka, Buchs (Schweiz). Kristallisierte Phosphorsäure (**4e**) stammte von E. Merck, Darmstadt, und Diphenylphosphinsäure (**5a**) (99%; Schmp. 193–195°C), Phenylphosphinsäure (**5e**) (97proz., Schmp. 83–85°C) sowie Phenylphosphonsäure (**6**) (Schmp. 163–166°C) von der Aldrich-Chemie,

Steinheim. — Dicyclohexylphosphinsäure (**5b**)³⁵, Tetraethylboran(6) (**1a**)₂³⁰, Tetrapropyldiboran(6) (**1b**)₂³⁰, Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**1c**)₂³¹, (Diphenylphosphinoxy)diethylboran (**5aa**)¹², 1,5-Cyclooctandiyl(diphenylphosphinoxy)boran (**5ac**)¹², Tris(diethylboryl)phosphat (**4ea**)^{12,13} sowie Tris(1,5-cyclooctandiylboryl)phosphat (**4ec**)¹² wurden nach Literaturangaben herge-

stellt. — EI-MS von **3b**: m/z 195 ($M^+ + 1$), 83 (Basismasse); CI-MS von **3b** (NH_3): m/z 389 ($2 M^+ + 1$), 212 ($M^+ + NH_4$), 195 ($M^+ + 1$, Basismasse).

Umsetzung von Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit $>BH$ -Organoboranen

Triorganophosphite **2a–d** (vgl. Tab. 2)

Tab. 2. Analytische Kennzahlen HZ und HZ_{BBN} der Phosphite (**2, 3**)^{a)} und Phosphate (**4**)^{a)}

Verbindung			Art ^{b)}	Reagenz			Zeit/Temp. (Min) (°C)	Nicht verbr. $>BH$ -Reagenz (mmol)	Gef.			
Formel (Nr.) (Molmasse)	mg	mmol		$\frac{O}{OO}$ $>BH$	mg	mmol			HZ (gerundet)	$HZ_{Gas}^c)$	HZ_{BBN} (gerundet)	$HZ_{BBN, Gas}^c)$
(CH_3O) ₃ P	154.8	1.25	1	8.50	704.6	5.98	60/130	2.61	ca.2.7	0	–	–
(2a) (124.1)	167.4	1.35	2	8.26	852.9	7.04	120/130	6.97	–	–	ca.0	0
(C_2H_5O) ₃ P	203.3	1.22	1	7.66	828.7	6.35	120/130	3.04	≤3	0	–	–
(2b) (166.6)	173.3	1.04	2	8.26	904.2	7.41	180/130	7.36	–	–	0.1	0
	199.0	1.20	2	8.26	911.4	7.52	120/130	7.47	–	–	ca.0	0
(C_4H_9O) ₃ P	268.4	1.07	1	8.50	655.2	5.57	60/130	2.45	ca.2.9	0	–	–
(2d) (250.3)	271.9	1.09	2	8.26	522.8	4.32	60/130	4.20	–	–	ca.0	0
(C_6H_5O) ₃ P	342.4	1.10	1	7.66	863.4	6.61	120/130	6.65	0	0	–	–
(2e) (311.3)												
(CH_3O) ₂ ^H PO	379.0	3.45	1	8.6	1877.3	16.14	30/130	1.97	4	2	–	–
(3a) (109.9)	156.9	1.43	2	8.26	1266.0	10.37	60/130	4.52	–	–	4	2
(C_4H_9O) ₂ ^H PO	224.4	1.16	1	8.50	742.2	6.30	90/130	1.51	4	2	–	–
(3b) (194.2)	246.2	1.27	2	8.26	863.1	7.13	90/130	1.89	–	–	4	2
(C_6H_5O) ₂ ^H PO	284.5	1.21	1	8.50	921.4	7.83	95/130	2.91	4	2	–	–
(3c) (234.2)	323.7	1.38	2	8.26	1113.9	9.20	120/130	3.49	–	–	4	2
(CH_3O) ₃ PO	371.1	2.65	1	7.66	2259.3	17.3	30/130	3.82	5	2	–	–
(4a) (140.0)	167.4	1.20	2	8.26	902.1	7.39	60/130	1.47	–	–	5	2
(C_4H_9O) ₃ PO	298.8	1.12	1	7.66	1224.3	9.38	30/130	3.65	5	2	–	–
(4b) (266.8)	288.3	1.08	2	8.26	849.7	7.02	90/130	1.52	–	–	5	2
(C_6H_5O) ₃ PO	410.7	1.26	1	8.58	966.9	8.30	30/130	1.93	5	2	–	–
(4c) (326.0)												
(OC_3H_7O) ₃ PO	409.6	1.11	1	7.66	2555.0	19.57	30/130	4.45	5	2	–	–
(4d) (368)	263.3	0.81	2	8.26	1097.4	8.99	45/130	5.0	–	–	5	2
4f (488)	495.2	1.015	1	7.46	1058.4	7.89	120/130	1.849	6	2	–	–
4g (488)	504.3	1.033	1	7.46	981.4	7.32	120/130	1.124	6	2	–	–
4h (488)	418.3	0.857	1	7.46	1052.0	7.85	120/130	2.69	6	1.7	–	–
(HO) ₃ PO	kr.158.7	1.62	1	7.34	1099.9	8.07	120/130	3.26	3	3	–	–
(4e) (98.0)	f1.217.1	2.22	2	8.26	1076.6	8.82	60/130	1.58	–	–	3.3	3.3
($(C_2H_5)_2BO$) ₃ PO	190.2	0.63	1	7.66	704.3	5.39	30/130	5.4	0	0	–	–
(4ea) (301.9)												

^{a)} **2, 4**: $EZ = 0$ [außer **4e**: $EZ = 3$]; **2, 4**: $PZ = 0$ [außer **4e**: $PZ = 3$]; **3**: $EZ = PZ = 1$; zur Definition vgl. Lit.¹³⁾. — ^{b)} Reagenz 1 = unverdünntes „Tetrapropyldiboran(6)“ (**1b**)₂; Reagenz 2 = Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**1c**)₂ in Mesitylen. — ^{c)} PH_3 (aus **3** bzw. **4**) wurde bei $-195^\circ C$ kondensiert, das Restgas (H_2) volumetrisch bestimmt.

Trimethylphosphit (2a) mit überschüssigem (1a)₂: Von den ¹¹B-NMR-Signalen bei 20°C [86, 53 (wenig), 28, -22, -34] verstärken sich beim Erwärmen die Signale mit erhöhter Abschirmung [-22 (dd), -34 (dt), -42 (dq) ppm]. — Neben den ³¹P-NMR-Signalen bei 20°C [113 (q, J_{PB} = 82 Hz), 106 (br) ppm] tritt nach Erwärmen (110°C/2 h) ein Signal bei 122 (q, J_{PB} = 94.6 Hz) auf.

2a mit überschüssigem (1c)₂ in [D₈]/Toluol: ¹¹B-NMR-Signale (20–110°C) bei 56, 27 und -20.5 (dd) ppm, δ³¹P: ca. 100 (J_{PB} = 92.3 Hz).

Triethylphosphit (2b) mit (1b)₂: Man erhitzt 203.3 mg (1.22 mmol) **2b** (δ³¹P: 137.9) in 0.827 g (**1b**)₂ (δ¹¹B: 28) (7.66% H⁻, 6.35 mmol >BH-Boran) 2 h auf ca. 130°C. Gas entweicht nicht. Nach Abkühlen auf ca. 20°C wird die farblose Lösung [δ¹¹B: 86, 28, -33 (dt); δ³¹P: 104.2 (q, J_{PB} = 83.4 Hz)] mit ca. 2 ml 2-Ethyl-1-hexanol versetzt und ca. 5 min bis max. 70°C erwärmt. Man erhält 3.04 Nml H₂ (MS); 3.31 mmol >BH-Boran werden protolytisch nicht gespalten. Die farblose Lösung enthält 0.90 mol BH₃ pro mol **2b**. — δ³¹P von **2b**-BH₃: 115.6 (q, J_{PB} = 98.3 Hz).

Tab. 3. IR-Spektroskopisches Verfolgen der Reaktionen von **2a, c, d** mit (**1b**)₂ bzw. (**1c**)₂

Verbindungen		Lösungs- mittel	IR-Absorptionsbanden (ν _{BH₃} , ν _{BH})			
mol	Nr.		mol	Nr.	bei 20°C	nach ca. 1 h/130°C
1	2a x ^{a)}	(1b) ₂ [1560]	ohne	1560 1800-2300	2200-2500 (sst) 1850-2050 (w)	2400-2500
1	2c	1 1c [1567]	Nonan	1567	1567, 2260	n. b.
2	2c	1 1c	Nonan	1567	-, 2260	n. b.
6.35	2c	1 1c	Nonan	1567, 2260 1650-1770 (br)	-, 2260	n. b.
1	2d	2 1b	ohne	1565, 2330	2410	bei 20°C nach 70°C 2410 -

a) x^{a)} = Überschuss b) HOR = 2-Ethyl-1-hexanol

Triisopropylphosphit (2c) und (1c)₂ im Überschuss: ¹¹B-NMR-Signal (ab 20°C) bei -19.5 ppm für **2c**-**1c** (zum Vergleich: δ¹¹B von **2c**-BH₃ = -43.2). — ³¹P-Resonanz von **2c** (δ³¹P: 138) mit **1c** bei 95.5 (br) ppm [zum Vergleich: δ³¹P von **2c**-BH₃ = 112.2 (q, J_{PB} = 102.2 Hz)].

Tributylphosphit (2d) und (1b)₂ im Überschuss: Das ¹¹B-NMR-Signal von **2d**-BH₃ tritt bei -42.8 ppm auf. **2d** (δ³¹P: 127.6) bildet mit (**1b**)₂ ein Gemisch mit intensiver ³¹P-Resonanz bei 108.5 (q, J_{PB} = 84.9 Hz) und Nebensignal bei 99.5 (br) ppm.

Diorganophosphite 3a-c (vgl. Tab. 2)

Dimethylphosphit (3a) mit (1b)₂: Man erhitzt 379.3 mg (3.45 mmol) **3a** in 1.877 g Tetrapropyldiboran(6) (**1b**)₂ (8.6% H⁻, 16.14 mmol >BH-Boran) ca. 0.5 h auf ca. 130°C. 6.89 mmol Gas (MS: H₂, PH₃) werden freigesetzt, davon 3.2 mmol (93%) PH₃ (MS) in einer auf -195°C (flüss. N₂) gekühlten Falle kondensiert. Der gesamte Verbrauch an >BH-Boran beträgt 14.17 mmol, entsprechend 4.1 mmol >BH-Boran pro mmol **3a**. — EI-MS von PH₃ (im Gemisch mit H₂, Ar): m/z 34 (Basismasse) im Ensemble 34-31 mit charakteristischer Massenverteilung.

Dimethylphosphit (3a) mit (1c)₂: In ca. 5 ml Mesitylen erhitzt man 156.9 mg (1.43 mmol) **3a** und 1.266 g (10.37 mmol) **1c** ca. 1 h auf ca. 130°C. 2.98 mmol Gas (MS: H₂, PH₃, entsprechend 2.1 mmol Gas pro mmol **3a**) werden unter Bildung einer gelben Suspension aufgefangen. Der Gesamtverbrauch an >BH-Boran beträgt 5.85 mmol, entsprechend 4.1 mmol >BH-Boran pro mmol **3a**.

Die sauerstoffhaltigen Borverbindungen aus den 3/1-Reaktionen treten als R₂BOR⁻ (δ¹¹B: 53-54)²⁴, RB(OR)₂⁻ (δ¹¹B: 29-32)²¹, B(OR)₃⁻ (δ¹¹B: 17-19)²¹ sowie als R₂BOBR₂⁻ (δ¹¹B: 53-58)²¹ und/oder (RBO)₃-Verbindungen (δ¹¹B: ca. 33)²¹ auf.

3ba aus 3b (verunreinigt mit 4b) mit 13a*: Man erwärmt 244.6 mg (1.26 mmol) **3b** zusammen mit 2 ml Triethylboran, die mit ca. 2.5 mmol Diethylborylpivalat aktiviert sind, auf 85-100°C und erhält nach 3 h Freisetzen von 1.05 mmol (80%) Ethan eine farblose, klare Reaktionslösung. Nach Zugabe von 745.6 mg (6.36 mmol >BH) (**1b**)₂ werden beim Erwärmen auf 120°C (1 h) 1.14 mmol H₂ frei. Mit 2-Ethyl-1-hexanol (50°C) reagieren danach 2.27 mmol >BH. — Ergebnis: EZ (von **3b**) = 0.8; HZ (von **3ba**) = 3.2. — EI-MS von **3ba** aus **3b** und **13a***¹⁴: m/z 524 (B₂), 495 (B₂), 457 (B₁), 262 (B₁), 57 (B₀).

3ca aus 3c mit 13a*: 320.0 mg (1.37 mmol) **3c** werden mit ca. 2 ml Triethylboran unter Zusatz von ca. 2 mmol Diethylborylpivalat 2 h bis auf 100°C erwärmt. 1.39 mmol Ethan spalten sich ab. Man gewinnt eine gelbe, trübe Lösung, die nach Versetzen mit 840.4 mg (7.16 mmol >BH) (**1b**)₂ beim Erwärmen (ca. 1 h) auf ca. 120°C 1.47 mmol H₂ entwickelt. Nach Versetzen mit 2-Ethyl-1-hexanol (ca. 2 ml) und Erwärmen bis ca. 50°C werden 2.98 mmol H₂ aufgefangen. Ergebnisse: EZ (von **3c**) = 1; HZ (von **3ca**) = 3.

3b (δ³¹P: 0.9) mit überschüssigem 13a*¹⁴: Nach Erhitzen auf ca. 100°C treten in der Lösung ¹¹B-NMR-Signale bei 52.5 (wenig), +9.4 und -18.7 ppm auf.

3c (δ³¹P: -0.4) mit äquimolarer Menge Diethylborylpivalat in [D₈]/Toluol: Nach Erwärmen auf ca. 100°C sind ¹¹B-Resonanzen bei 53 und 8.5 ppm vorhanden. — Die ³¹P-NMR-Signale bei 20°C [δ³¹P: 131.9, 127.3, 125.6, 125.5; -3.3 und ca. -16.11 (sehr intensiv, br)] verschwinden beim Erwärmen auf 90°C zugunsten neuer ³¹P-NMR-Signale (31.3, 13.7, 7.6, 7.4).

Triorganophosphate 4a-d (vgl. Tab. 2)

Trimethylphosphat (4a) mit (1c)₂: Bei 1 h Erhitzen von 167.4 mg (1.2 mmol) **4a** und 902.1 mg (7.39 mmol) **1c** in ca. 5 ml Mesitylen auf ca. 130°C werden 2.39 mmol Gas (MS: H₂, PH₃, entsprechend 2 mmol pro mmol **4a**) frei. Der Gesamtverbrauch an >BH-Boran beträgt 5.92 mmol, entsprechend 4.9 mmol >BH-Boran pro mmol **4a**.

Tributylphosphat (4b) und (1a)₂

a) **Zutropfen von 4b:** In ca. 2 h tropft man 4.6 g (17.3 mmol) **4b** (δ³¹P: -1) bei 80-105°C (Bad 85-105°C) zu erhitzten und gerührten 14.6 g (115.3 mmol) >BH-Boran (**1a**)₂ (δ¹¹B: 28). Die farblose, klare Lösung (δ¹¹B: 86, 53, 32, 28; δ³¹P: 41.7, 35.2, 28.8, -1) wird ca. 1.5 h auf ca. 110°C erhitzt. 731 Nml (32.6 mmol) Gas [MS: H₂, PH₃ („erhebliche“ Menge)] werden frei. Man erhält 18.05 g farblos klare Flüssigkeit mit 1.87% >BH-Boran (Alkoholyse), was einem Verbrauch von 81.6 mmol >BH-Boran, entsprechend ca. 4.7 mol >BH-Boran pro mol **4b**, entspricht.

b) **Zutropfen von (1a)₂:** Zu 4.38 g (16.4 mmol) **4b** tropft man bei 90-100°C in ca. 1 h 15.62 g (123.4 mmol >BH-Boran) (**1a**)₂. Sofort wird Gas frei, nach ca. 5 min bildet sich eine feste gelbe Verbindung, die sich im Verlauf des Zutropfens mit dem Gasstrom in der ganzen Apparatur verteilt. Man erhitzt noch ca. 1.5 h auf ca. 110°C und erhält insgesamt 716.6 Nml (32.0 mmol) Gas (MS: H₂, Spuren PH₃). — Durch die gelborange Suspension leitet man bei ca. 50°C Ethen, filtriert (D-3-Fritte), wäscht den gelben Niederschlag mit Pentan und trocknet i. Vak.: 80 mg gelboranges, i. Vak. (10⁻³ Torr/180°C) nicht sublimierbares Pulver (Gef. C 3.7 H 1.5 B 1.0 P 93.5).

Tri-o-tolylphosphat (4d) mit (1b)₂: 409.6 mg (1.11 mmol) **4d** und 0.956 g (**1b**)₂ (7.66% H⁻, entsprechend 7.33 mmol >BH-Boran) erhitzt man ca. 0.5 h auf ca. 130°C. 2.25 mmol Gas (ca. 2 mmol pro

Tab. 4. Analytische Kennzahlen HZ und HZ_{BBN} von Diphenylphosphinsäure (**5a**)^{a)} und der Derivate **5aa** und **5ac** (nicht verbr. = nicht verbraucht)

Verbindung		Art ^{b)}	Reagenz			Zeit/Temp. (Min) (°C)	$\frac{\text{mmol Gas}}{\text{mmol Verb.}}$	Nicht verbr. >BH-Reagenz (mmol)	Gef.			
mg	mmol		$\frac{O}{OO}$	mg	mmol				$\frac{O}{BH}$	HZ	HZ _{Gas}	HZ _{BBN}
$(H_5C_6)_2P(=O)OH$ (5a)												
192.0	0.88	1	8.58	1011.7	8.68	120/130	2.12	3.93	5.4	2.1	-	-
		1	8.58	794.4	6.82	240/130	2.05	2.38	5.3	2.0		
220.7	1.01	2	8.26	1149.9	9.5	180/130	2.11	6.07	-	-	3.4	2.1
203.9	0.93	2	8.26	996.4	8.23	240/130	2.02	5.22	-	-	3.2	2.0
179.2	0.82	-	mit BET_3 -Überschuß			40/→94	1.02	-	EZ = 1		-	-
		1	10.6	629.1	6.66	150/120	1.12	2.84	4.7	$\frac{1.1}{2.1}$	-	-
$(H_5C_6)_2P(=O)OB(C_2H_5)_2$ (5aa)												
254	0.89	1	8.52	872.7	7.43	170/130	1.3	3.43	4.5	1.3	-	-
357.9	1.25	2	8.26	905.2	7.47	220/130	1.2	3.14	-	-	3.5	1.2
$(H_5C_6)_2P(=O)OB(C_8H_{14})$ (5ac)												
506.4	1.50	1	8.52	1050.4	8.95	180/130	1.1	2.69	4.1	1.1	-	-
301.2	0.89	2	8.26	847.7	7.0	170/130	1.1	4.84	-	-	2.4	1.1

^{a)} EZ = 1; PZ = 1; zu den Abkürzungen und Definitionen vgl. Lit.¹³⁾. — ^{b)} Reagenz 1 = unverdünntes „Tetrapropyldiboran(6)“ (**1b**)₂; Reagenz 2 = Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**1c**)₂ in Mesitylen.

Tab. 5. Reaktionen von Dicyclohexylphosphinsäure^{a)} (**5b**) mit (**1b**)₂ bzw. (**1c**)₂ unter verschiedenen Bedingungen (nicht verbr. = nicht verbraucht)

Verbindung		Art ^{b)}	Reagenz			Zeit/Temp. (Min) (°C)	$\frac{\text{mmol Gas}}{\text{mmol Verb.}}$	Nicht verbr. >BH-Reagenz (mmol)	Gef.			
mg	mmol		$\frac{O}{OO}$	mg	mmol				$\frac{O}{BH}$	HZ	HZ _{Gas}	HZ _{BBN}
301.5	1.31	1	8.62	1150.4	9.91	30/130	1.16	6.91	2.3	1.1	-	-
267.8	1.16	1	8.62	880.5	7.59	230/130	2.0	0.61	6.0	2.0	-	-
224.2	0.97	1	8.57	843.7	7.23	240/130	2.13	1.41	5.8	2.1	-	-
286.0	1.24	2	8.26	1119.0	9.24	420/130	2.01	5.47	-	-	3.0	2.0
300.8	1.31	-	mit BET_3 -Überschuß			20/→94 ^o	1	-	EZ = 1		-	-
		1	8.62	803.5	6.92	250/120	1.08	0.61	4.8	$\frac{1.1}{2.1}$	-	-

^{a)} EZ = 1; PZ = 1; zu den Abkürzungen und Definitionen vgl. Lit.¹³⁾. — ^{b)} Reagenz 1 = unverdünntes „Tetrapropyldiboran(6)“ (**1b**)₂; Reagenz 2 = Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**1c**)₂ in Mesitylen.

Tab. 6. Analytische Kennzahlen HZ und HZ_{BNN} von Phenylphosphinsäure (**5c**)^{a)} und der *O*-Diorganoboryl-Derivate **5ca**^{c)}, **5cc**^{d)} (nicht verbr. = nicht verbraucht)

Verbindung mg	mmol	Art ^{b)}	Reagenz		Zeit/Temp. (Min) (°C)	mmol Gas mmol Verb.	Nicht verbr. >BH-Reagenz (mmol)	Gef.				
			O/oo >BH	mg				mmol	HZ	HZ _{Gas} (gerundet)	HZ _{BNN} (gerundet)	HZ _{BNN, Gas} (gerundet)
$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{---P}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \quad (\text{5c})^{\text{a)}$												
142.9	1.01	1	8.41	763.7	6.42	50/ca.20	1.01	5.41	-	1	-	-
179.6	1.26	1	8.41	1001.4	8.42	20/ca.20	1.0	-	-	1	-	-
-	-	-	-	-	-	180/130	2.0	1.06	5.9	2	-	-
$\Sigma=3$												
133.8	0.94	1	8.41	934.4	8.41	20/ca.20	1.0	-	-	1	-	-
-	-	-	-	-	-	240/130	2.13	2.17	6.1	2.1	-	-
$\Sigma=3.1$												
189.7	1.34	2	8.26	1283.8	10.60	480/130	3.87	4.07	-	-	4.9	3.9
185.4	1.30	2	8.26	1059.8	8.75	45/130	3.99	2.25	-	-	5.0	4.0
193.9	1.36	1	8.58	1079.7	9.26	120/130	4.06	1.11	6.0	3.0	-	-
206.2	1.45	-	mit BEt_3 -Überschuß		15/→94	0.98	-	-	EZ = 1	-	-	-
-	-	1	10.6	835.4	8.85	180/120	1.99	1.96	4.8	2.0	-	-
$\Sigma=3.0$												
$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{---P}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OBEt}_2 \end{array} \quad (\text{5ca})^{\text{c)}$												
359.4	1.71	1	8.52	1462.4	12.46	280/130	2.32	3.73	5.1	2.3	-	-
206.7	0.98	1	8.53	918.5	7.82	220/130	2.37	2.87	5.1	2.3	-	-
292.6	1.39	2	8.26	1034.4	8.54	480/130	2.1	2.28	-	-	4.5	2.1
300.5	1.43	-	mit BEt_3 -Überschuß		10/→94	0	-	-	EZ = 0	-	-	-
-	-	1	8.52	977.6	8.33	315/120	2.0	2.42	4.1	2.0	-	-
$\Sigma=2.0$												
$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6\text{---P}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OBC}_8\text{H}_{14} \end{array} \quad (\text{5cc})^{\text{d)}$												
243.4	0.93	1	8.52	858.5	7.31	210/130	2.1	2.58	5.1	2.1	-	-
212.0	0.81	2	8.26	914.7	7.55	180/130	nicht exakt bestimmbar, da zu reaktionsträge					
344.6	1.31	-	mit BEt_3 -Überschuß		10/→94	0	-	-	EZ = 0	-	-	-
-	-	1	8.52	902.6	7.69	300/120	2.0	1.65	4.6	2.0	-	-
$\Sigma=2.0$												

^{a)} EZ = 1; PZ = 1; zu den Abkürzungen und Definitionen vgl. Lit.¹³⁾. — Die kombinierte Kennzahl EZ/HZ ist kleiner als die reine Kennzahl HZ, da im BEt_3 -Überschuß nur wenig stabile $\text{P}-\text{BH}_3$ -Verbindungen gebildet werden. — ^{b)} Reagenz 1 = unverdünntes „Tetra-propyldiboran(6)“ (**1b**)₂; Reagenz 2 = Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**1c**)₂ in Mesitylen. — ^{c)} PZ = 1; zur Definition vgl. Lit.¹³⁾. — ^{d)} PZ = 0.7; zur Definition vgl. Lit.¹³⁾.

mmol **4d**) werden aufgefangen. In einer tiefgekühlten Falle (-195°C) lassen sich ca. 1.0 mmol (MS: PH_3) kondensieren. Der Verbrauch an >BH -Boran beträgt 5.61 mmol, entsprechend 5.05 mmol >BH -Boran pro mmol **4d**.

Phosphorsäure (**4e**)

Mit **13a*** im Überschuß: Nach Ethan-Abspaltung ($<100^\circ\text{C}$) treten ¹¹B-NMR-Signale bei 86, 59, 53, 14.5 und ³¹P-NMR-Signale bei -26.0 (88%), -26.1 (2%) und ca. 28.4 (10%) auf.

Mit (**1a**)₂: Nach Reaktion ($<100^\circ\text{C}$) von **4e** im überschüssigen (**1a**)₂ treten in der Lösung ¹¹B-Resonanzen bei 86, 53 (wenig) und 28 ppm sowie ³¹P-NMR-Signale bei -26.9 , -30.9 , -31.3 (st), -27.5 (w), -29 (br) ppm auf.

Diphenylphosphinsäure (**5a**) (vgl. Tab. 4)

(Diphenylphosphinoyloxy)diethylboran (**5aa**)₂ ($\delta^{31}\text{P}$: 23)¹⁶⁾ und (**1a**)₂ ($\delta^{11}\text{B}$: 28)²¹⁾: 1.78 g (3.1 mmol) (**5aa**)₂ werden mit 6 ml (**1a**)₂ (14.68% H^- , ca. 62 mmol >BH -Boran) erhitzt. Die zunächst weiße Suspension geht ab ca. 70°C in eine klare farblose Lösung über, aus der ab ca. 90°C Gas abgespalten wird. Man läßt etwa 2 h bei ca. 120°C rühren und erhält nach Abkühlen auf 20°C eine farblose Lösung von **8a**- BH_3 und 7- BH_3 [³¹P-NMR: +97 (br), +1.8 (br); vgl. Tab. 1], aus der bei 10^{-1} Torr (**1a**)₂, **13a** (¹¹B-NMR: 86, 28; vgl. Tab. 1), **11a** ($\delta^{11}\text{B}$: 53) und **12a** ($\delta^{11}\text{B}$: 33) abgezogen werden. Man erhält 1.4 g festes bis flüssig viskoses Produktgemisch von **8a**- BH_3 (ca. 28%), **9a**- $(\text{BH}_3)_2$ (ca. 42%) und **10**- $(\text{BH}_3)_3$ (Schmp. ca. 81°C); ¹¹B-NMR: 61, 34, 18, 5, -38 , -40 ; vgl. Tab. 1;

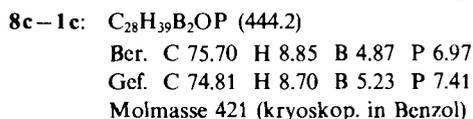
^{31}P -NMR: 94.5, 97.7, 99.3, 101.5; vgl. Tab. 1; ^1H -NMR: $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}:\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B} = 2:1$. — EI-MS: Nachweis von $\mathbf{9a}-(\text{BH}_3)_2$ im Gemisch mit $\mathbf{10}-(\text{BH}_3)_3$; m/z 455 (Basismasse, $\text{M}^+ - 15$) im Massensensemble 461–471 (wegen BH_3 -Abspaltung).

Bemerkung: Verlängerung der Destillationsdauer und Erhöhung der Temperatur in der Destillationsblase bewirken eine Abnahme der Intensität des ^{11}B -Signals bei 61 ppm [$(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{BO}$ -Gruppierung von $\mathbf{8a}-\text{BH}_3$].

In $\mathbf{13a}$: Beim Erhitzen des Produktgemischs [aus $(\mathbf{5aa})_2$ und $(\mathbf{1a})_2$] in $\mathbf{13a}$ verschwindet das breite ^{31}P -NMR-Signal bei 96–99 ppm [$\mathbf{8a}-\text{BH}_3$, $\mathbf{9a}-(\text{BH}_3)_2$, $\mathbf{10}-(\text{BH}_3)_3$] zugunsten des 4-Liniemultipletts bei 97.7 ppm ($\mathbf{8a}-\text{BH}_3$).

1,5-Cyclooctandiyl(diphenylphosphinoxy)boran ($\mathbf{5ac})_2$ ($\delta^{31}\text{P}$: 24.5)¹⁶ und ($\mathbf{1c})_2$ ($\delta^{11}\text{B}$: 28)²¹ (Gewinnung von $\mathbf{8c}-\mathbf{1c}$): 8.47 g (12.6 mmol) ($\mathbf{5ac})_2$ werden mit 9.04 g (74.1 mmol) $\mathbf{1c}$ in ca. 17.5 ml Mesitylen etwa 0.5 h auf 130–150°C erhitzt. 586 Nml (26.1 mmol) H_2 (MS) werden frei. Man entfernt i. Vak. Mesitylen mit wenig $\mathbf{7}$ ($\delta^{31}\text{P}$: –41.3) und sublimiert bei 80°C/10^{–3} Torr in 48 h 8 g weißes, kristallines Gemisch (Schmp. 38–39°C) aus ca. 90% $\mathbf{11c}$ (MS), $\mathbf{11'c}$ (IR, MS) ($\delta^{11}\text{B}$: 58–59) sowie Anteile (ca. 10%) von $\mathbf{8'}$ ($\delta^{31}\text{P}$: 22.5), von $\mathbf{14}$ (MS) und $\mathbf{15}$ (MS), vgl. Tab. 1. — EI-MS des Sublimats: m/z 258 ($\mathbf{11c}$), 138 ($\mathbf{11'c}$), 370 ($\mathbf{14}$) und 386 ($\mathbf{15}$).

Als weißen, festen Rückstand gewinnt man 7.7 g (ca. 58%) Gemisch ($\delta^{11}\text{B}$: 62, 59, –15) aus $\mathbf{8c}-\mathbf{1c}$ und $\mathbf{8c}$ (ca. 6:1) (Schmp. 81°C) ($\delta^{31}\text{P}$: 97, 17.9)¹⁷. Nach Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Pentan isoliert man festes $\mathbf{8c}-\mathbf{1c}$ vom Schmp. ca. 120°C (Zers.) ($\delta^{11}\text{B}$: 62 (105°C: schmal), –15 (105°C: –13.3, –15.6]).

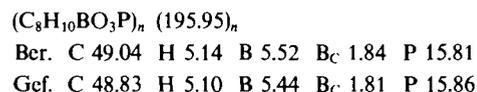


Dicyclohexylphosphinsäure ($\mathbf{5b}$) (vgl. Tab. 5)

Phenylphosphinsäure ($\mathbf{5c}$) (vgl. Tab. 6)

Phenylphosphonsäure ($\mathbf{6}$)

Oligomere *O,O'*-(Ethylborandiyl)phenylphosphonsäure ($\mathbf{6'a}$) aus $\mathbf{6}$ und $\mathbf{11a}$: Die Aufschlammung von 4.68 g (29.6 mmol) $\mathbf{6}$ in 18.5 g (120.2 mmol) $\mathbf{11a}$ wird 1 h auf ca. 120°C erhitzt. Ab ca. 50°C spalten sich 691.3 Nml (30.8 mmol) reines Ethan (MS) ab. Beim Destillieren des Gemischs (21.7 g) erhält man bei 14 Torr nach 2.73 g (31 mmol) $\mathbf{11'a}$ (MS) 13.06 g (84 mmol) $\mathbf{11a}$ (MS) neben 5.8 g weißem, pulverigem $\mathbf{6'a}$ (Schmp. > 360°C) als Rückstand. $\mathbf{6'a}$ ist in den üblichen Solventien, auch in Dimethylsulfoxid, praktisch unlöslich. In Pyridin lassen sich 3–4proz. Lösungen herstellen. — MS (DCI, Isobutan): Gef. m/z 981 [(196)₃ + H]⁺, 785 [(196)₄ + H]⁺, 589 [(196)₃ + H]⁺, 393 [(196)₂ + H]⁺, 253 [196 + 57]⁺.



$\mathbf{6}$ und $\mathbf{13a}^*$ nach Erhitzen auf ca. 100°C: $\delta^{11}\text{B}$: 53, –12.5; $\delta^{31}\text{P}$: 7.4 (ca. 13%), 1.1 (ca. 87%).

$\mathbf{6}$ und $(\mathbf{1b})_2$ bei 20°C und 130°C: $\delta^{31}\text{P}$: 0.3.

CAS-Registry-Nummern

($\mathbf{1a})_2$: 12081-54-8 / ($\mathbf{1b})_2$: 22784-01-6 / ($\mathbf{1c})_2$: 21205-91-4 / $\mathbf{2a}$: 121-45-9 / $\mathbf{2b}$: 122-52-1 / $\mathbf{2c}$: 116-17-6 / $\mathbf{2d}$: 102-85-2 / $\mathbf{2e}$: 101-02-0 / $\mathbf{3a}$: 868-85-9 / $\mathbf{3b}$: 1809-19-4 / $\mathbf{3c}$: 4712-55-4 / $\mathbf{3d}$: 17176-77-1 / $\mathbf{4a}$: 512-56-1 / $\mathbf{4b}$: 126-73-8 / $\mathbf{4c}$: 115-86-6 / $\mathbf{4d}$: 78-30-8 / $\mathbf{4f}$: 108342-93-4 / $\mathbf{4g}$: 108342-94-5 / $\mathbf{4h}$: 108342-95-6 / $\mathbf{4ea}$: 92810-24-7 / $\mathbf{4ec}$: 92810-25-8 / $\mathbf{5a}$: 1707-05-3 / $\mathbf{5b}$: 832-39-3 / $\mathbf{5c}$: 1779-48-2 / ($\mathbf{5aa})_2$: 92784-88-8 / ($\mathbf{5ac})_2$: 92784-90-2 / $\mathbf{6}$: 1571-33-1 / $\mathbf{6a}$: 92810-22-5 / ($\mathbf{6'a})_2$: 108342-96-7 / $\mathbf{7}-\text{BH}_3$: 41593-58-2 / $\mathbf{7}-\mathbf{1c}$: 108343-03-9 / $\mathbf{8'}$:

4559-70-0 / $\mathbf{8a}$: 108342-97-8 / $\mathbf{8a}-\text{BH}_3$: 108343-00-6 / $\mathbf{8c}$: 108342-98-9 / $\mathbf{8c}-\mathbf{1c}$: 108342-99-0 / $\mathbf{9a}-(\text{BH}_3)_2$: 108343-01-7 / $\mathbf{10}-(\text{BH}_3)_3$: 108343-02-8 / $\mathbf{11a}$: 7318-84-5 / $\mathbf{11c}$: 74744-62-0 / $\mathbf{11'a}$: 4426-31-7

- ¹⁾ 76. Mitteilung über Borverbindungen; 75. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987), 669.
- ²⁾ Derzeitige Adresse: Chemische Fakultät Politechnika Warszawska, 00-664 Warschau, Polen.
- ³⁾ ^{3a)} R. Köster, P. Idelmann, W. V. Dahlhoff, *Angew. Chem.* **92** (1980) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 547. — ^{3b)} W. V. Dahlhoff, P. Idelmann, R. Köster, *Angew. Chem.* **92** (1980) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 546. — ^{3c)} R. Köster, P. Idelmann, W. V. Dahlhoff, *Synthesis* **1982**, 650. — ^{3d)} R. Köster, S. Penadés-Ullate, W. V. Dahlhoff, *Angew. Chem.* **97** (1985) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 519.
- ⁴⁾ R. Köster, Y. Morita, *Angew. Chem.* **77** (1965) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 593.
- ⁵⁾ T. Rectz, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5039.
- ⁶⁾ C. W. Heitsch, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 392.
- ⁷⁾ J. G. Verkade, C. W. Heitsch, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 512.
- ⁸⁾ J. G. Verkade, R. W. King, C. W. Heitsch, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 884.
- ⁹⁾ E. A. V. Ebsworth, G. M. Hunter, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1983.
- ¹⁰⁾ D. Grec, L. G. Hubert-Pfalzgraf, A. Grand, J. G. Ries, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4642.
- ¹¹⁾ K. B. Mallion, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6121.
- ¹²⁾ R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2850.
- ¹³⁾ Lit.¹²⁾, S. 2862.
- ¹⁴⁾ R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) (Ed. R. Köster), Bd. XIII/3a, S. 494, 509, Thieme, Stuttgart 1982.
- ¹⁵⁾ Vgl. Lit.¹⁴⁾, S. 598.
- ¹⁶⁾ L. Synoradzki, R. Mynott, A. Jiang, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Köster, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2863.
- ¹⁷⁾ R. Köster, Y.-H. Tsay, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1117, nachstehend.
- ¹⁸⁾ P. Idelmann, G. Müller, W. R. Scheidt, W. Schübler, K. Seevogel, R. Köster, *Angew. Chem.* **96** (1984) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 153.
- ¹⁹⁾ K. Hassler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** (1980) 285.
- ²⁰⁾ M. K. Das, S. Roy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **16** (1986) 67.
- ²¹⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds, NMR Grundlagen und Fortschritte*, Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978.
- ²²⁾ B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) (Ed. R. Köster), Bd. XIII/3c, S. 398–405; 443–445; 462–469, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²³⁾ ^{23a)} H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1972**, 1300. — ^{23b)} H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3172. — ^{23c)} L. J. Van de Griend, J. G. Verkade, J. F. M. Pennings, H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2459. — ^{23d)} J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9** (1972) 1.
- ²⁴⁾ Vgl. Lit.²²⁾, S. 446.
- ²⁵⁾ ^{25a)} M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *³¹P Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience Publishers, New York 1967. — ^{25b)} D. G. Gorenstein, *Phosphorus-31 NMR-Principles and Applications*, Academic Press, New York 1984.
- ²⁶⁾ K. Moedritzer, L. Maier, L. C. D. Groenweghe, *J. Chem. Eng. Data* **7** (1962) 307; vgl. Lit.^{25a)}.
- ²⁷⁾ H. Schmidbauer, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 287, dort S. 292.
- ²⁸⁾ E. Fluck, H. Binder, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3** (1968) 307.
- ²⁹⁾ K. M. Abraham, J. R. van Wazer, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) 41.
- ³⁰⁾ R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 142; vgl. Lit.¹⁴⁾, S. 333.
- ³¹⁾ R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 147; vgl. Lit.¹⁴⁾, S. 330.
- ³²⁾ K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³³⁾ D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³⁴⁾ NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³⁵⁾ K. Issleib, G. Döll, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1544.