

Reaktionen des Diphenylphosphanoxids mit Organodiboranen(6) – Struktur einer zwitterionischen >POB<- -Verbindung¹⁾

Roland Köster*, Yi-Hung Tsay²⁾ und Ludwik Synoradzki³⁾

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

Eingegangen am 22. Dezember 1986

Aus Diphenylphosphanoxid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**1**) erhält man mit aktiviertem Triethylboran (**2a***) das Derivat $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**3'a**). Aus **3'a** sind mit Tetraalkyldiboranen(6) $(\text{R}_2\text{BH})_2$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; (**4a**)₂; $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$; (**4b**)₂] die BH_3 -Additionsverbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{OBR}_2$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; **3'a**– BH_3], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{O}]_2\text{BR}$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; **5a**– $(\text{BH}_3)_2$] und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{O}]_3\text{B}$ [**6**– $(\text{BH}_3)_3$] zugänglich. Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**4c**)₂ und **1** reagieren unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POBC}_8\text{H}_{14}$ (**3'c**) oder **3'c**–**4c** und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ (**7**) bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH} - \text{HBC}_8\text{H}_{14}$ (**7**–**4c**). Das kristallisierte zwitterionische $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{H})\text{OB}[\text{OP}(\text{BH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ [**1**–**6**– $(\text{BH}_3)_3$] (Röntgenstrukturanalyse) wurde aus **1** mit (**4a**)₂ gewonnen.

In der zuvor veröffentlichten Arbeit dieser Reihe⁴⁾ berichteten wir, daß die Reduktion der Diphenylphosphinsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ mit den Alkyldiboranen(6) $(\text{R}_2\text{BH})_2$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (**4a**)₂; C_3H_7 (**4b**)₂] bei ca. 130°C nicht einheitlich verläuft. Man erhält vorwiegend Alkylbor-Derivate des Diphenylphosphanoxids $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**1**) und wenig Diphenylphosphan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ (**7**) bzw. von dessen Boran-Derivat **7**– BH_3 ⁴⁾. Um das Verhalten der Diphenylphosphinsäure gegenüber >BH -Boranen besser verstehen zu lernen, setzten wir **1** mit aktiviertem Triethylboran (**2a***) sowie mit den drei Tetraalkyldiboranen(6) $(\text{R}_2\text{BH})_2$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (**4a**)₂, $\text{R} =$

Reactions of Diphenylphosphane Oxide with Organodiboranes(6) – Structure of a Zwitterionic >POB<- Compound¹⁾

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**3'a**), prepared from diphenylphosphane oxide $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**1**) and activated triethylborane (**2a***), reacts with tetraalkyldiboranes(6) $(\text{R}_2\text{BH})_2$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; (**4a**)₂; $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$; (**4b**)₂] to form the BH_3 -addition compounds $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{OBR}_2$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; **3'a**– BH_3], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{O}]_2\text{BR}$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; **5a**– $(\text{BH}_3)_2$], and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{O}]_3\text{B}$ [**6**– $(\text{BH}_3)_3$]. The reaction of bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonane) (**4c**)₂ with **1** leads to $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POBC}_8\text{H}_{14}$ (**3'c**) or **3'c**–**4c** and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ (**7**) or $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH} - \text{HBC}_8\text{H}_{14}$ (**7**–**4c**). The crystalline zwitterionic $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{H})\text{OB}[\text{OP}(\text{BH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ [**1**–**6**– $(\text{BH}_3)_3$] (X-ray analysis) is isolated from the reaction of **1** with (**4a**)₂.

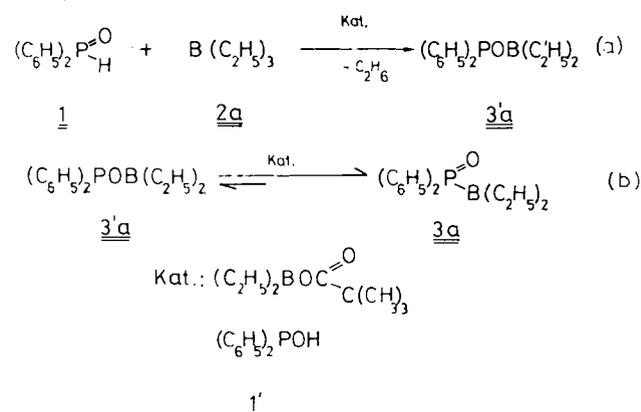
C_3H_7 (**4b**)₂, $\text{R}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14}$ (**4c**)₂] um und berichten hier über die Ergebnisse.

Diphenylphosphanoxid (1) und Organobor-Reagenzien

Zunächst wurden die Reaktionen von **1** mit verschiedenen Organobor-Reagenzien analytisch untersucht. Die gefundenen Kennzahlen EZ ^{5a)}, HZ ^{5a)} und HZ_{BBN} ^{5a)} von **1** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Reaktionen von 1 mit Triethylboran

1 reagiert mit überschüssigem, durch Pivalinsäure aktiviertem Triethylboran (**2a***)⁶⁾ oberhalb ca. 20°C unter Abspaltung von 1 mol Ethan: EZ ^{5a)} = 1. Während **1** in siedendem **2a** ohne Zusatz von Pivalinsäure praktisch nicht reagiert, führt die katalysierte Reaktion nach Gl. (a) quantitativ zu (Diphenylphosphinoxy)diethylboran (**3'a**)^{6c)} mit 3fach koordiniertem Phosphor-Atom (³¹P-NMR, vgl. Tab. 2).



Tab. 1. Kennzahlen von Diphenylphosphanoxid (**1**) und seinem O-Diethylboryl-Derivat (**3'a**)

Kennzahl	Einsaege		Reagenz ^{a)}		Bedingungen			Nicht verbrauchtes Reagenz (mmol)	beendet mit 2-Ethylhexanol (°C)	gef. Kennzahl (gerundet)
	mg	mmol	[°/100 K ²]	mg	mmol	[°C]	[Min]			
Diphenylphosphanoxid (1) $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (202.2)										
EZ	259.7	1.28	A	Überschuß	ca. 95	25	1.25	-	-	1
HZ	319.1	1.58	B	1127.4	9.67	130	120	1.67	5.07	3 (1+2)
	231.6	1.15	[8.58]	792.0	6.80	130	120	1.20	3.28	ca. 90
HZ _{BBN}	270.4	1.34	C (M)	810.0	6.69	130	120	1.42	4.02	≤ 70
			[8.26]							2 (1+1)
HZ _{BBN} ²⁰	223.9	1.11	B	819.0 ^{b)}	7.03	ca. 20	180	1.12	5.83	ca. 80
			[8.58]							1 (1+0)
HZ _{BBN} ²⁰	279.4	1.38	C (T)	638.1	5.27	ca. 20	315	1.41	2.65	ca. 110
			[8.26]							2 (1+1)
(Diphenylphosphinoxy)diethylboran (3'a) $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{POB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (270.1)										
HZ	250.0	0.93	B	696.7	5.98	130	120	0	3.63	ca. 90
			[8.58]							2.5 (0+2.5)

a) A = Aktiviertes Triethylboran (**2a***) (2 ml); B = Tetra-propyldiboran(6) (**4b**)₂; C = Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**4c**)₂ in Mesitylen (M) bzw. Toluol (T). – b) Zugabe des Reagenz unter Kühlung auf –78°C.

Verwendet man ca. 2 mol **2a*** pro mol **1**, so erhält man nur ca. 50% **3'a**. Im Rohprodukt kann neben **3'a** ($\delta^{31}\text{P}$: 94.5) auch das isomere **3a** ($\delta^{31}\text{P}$: 61) nachgewiesen werden (vgl. Tab. 2). **3a** bildet sich aus **3'a** unter Arbuzov-Umlagerung vermutlich nach Gl. (b) spontan oder aber in Gegenwart von Diethylborylpivalat. Die unmittelbare Tautomerisierung von **1** in **1'** ist aufgrund von in wäßrigen Lösungen erzielten Ergebnissen⁷⁾ auch im Boran-Medium nicht naheliegend. Die Bildung von **3'a** aus **1** mit **2a*** verläuft vermutlich über einen Zwischenzustand, in dem der Pivalat-Rest die entscheidende Rolle spielt.

Verhalten von **1** gegenüber Tetraalkyldiboranen(6) im analytischen Maßstab

Mit Tetrapropyldiboran(6) (**4b**)₂

Bei ca. 20°C erhält man aus 1 mol **1** mit (**4b**)₂ im Überschuß unter Verbrauch von 1 mol Äquivalent >BH-Boran 1 mol H_2 : $\text{HB}^{20} = 1 (1 + 0)$. Erhitzt man **1** mit überschüssigem (**4b**)₂ ca. 2 h auf ca. 130°C, wird ebenfalls 1 Moläquivalent H_2 freigesetzt, insgesamt werden jedoch 3 mol >BH-Boran pro mol **1** verbraucht: $\text{HZ}^{5a)} = 3 (1 + 2)$ (vgl. Tab. 1). – Läßt man bei ca. 130°C überschüssiges (**4b**)₂ ca. 2 h auf **3'a** einwirken, so werden ohne Gasabspaltung pro mol **3'a** 2.5 mol >BH-Boran verbraucht: $\text{HZ} = 2.5 (0 + 2.5)$. Aus der Nichtganzzahligkeit der Kennzahl muß auf mindestens zwei Parallelreaktionen geschlossen werden.

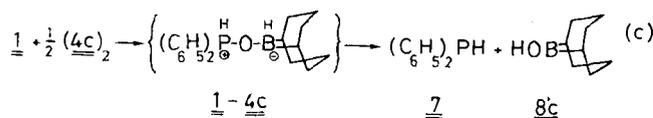
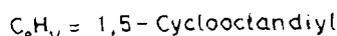
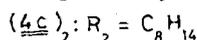
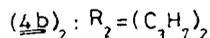
Mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**4c**)₂

1 mol **1** reagiert mit überschüssigem (**4c**)₂ bei ca. 20°C in Toluol unter langsamer Abspaltung von 1 mol H_2 . Nach ca. 6 h sind bei ca. 20°C pro mol **1** insgesamt 2 mol >BH-Boran verbraucht: $\text{HB}^{20}_{\text{BBN}} = 2 (1 + 1)$. **1** reagiert auch bei ca. 130°C mit überschüssigem (**4c**)₂ in Mesitylen rasch unter Verbrauch von 2 mol $\text{>BH-Boran-Äquivalenten}$: $\text{HZ}^{5a)}_{\text{BBN}} = 2 (1 + 1)$ (vgl. Tab. 1).

Die gefundenen HZ und HZ_{BBN} von **1** sind auffallend verschieden. Spektroskopische Messungen und präparative Versuche konnten die Reaktionsabläufe klären.

Präparative Untersuchungen der Reaktion von **1** mit Tetraalkyldiboranen(6)

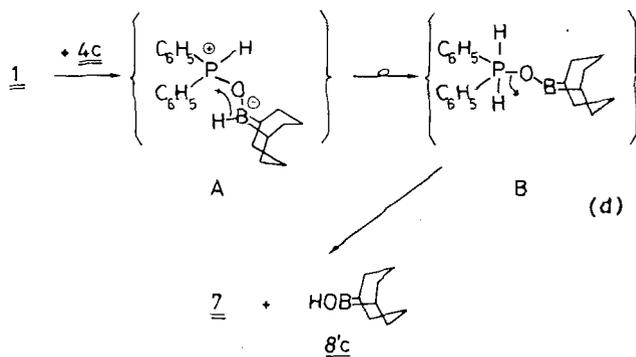
1 wurde mit den Tetraalkyldiboranen(6) (**4a**)₂ und (**4c**)₂ präparativ umgesetzt. Dabei war der Reagenz-Überschuß allerdings nicht ganz so groß (2- bis ≤ 5 fach) wie bei den analytischen Versuchen (≥ 6 fach).



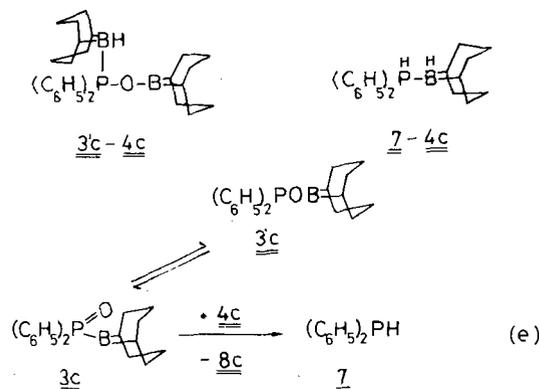
Mit (**4c**)₂

Aus dem analytisch ermittelten $\text{HB}^{20}_{\text{BBN}}$ -Wert = 2 (1 + 1) folgt, daß **1** von (**4c**)₂ bereits bei ca. 20°C unter H_2 -Abspaltung *O*-boryliert und offensichtlich reduziert wird. Bei ca. 130°C ist kein weiterer $\text{>BH-Boran-Verbrauch}$ mehr festzustellen. Im großen Überschuß von (**4c**)₂ bildet sich **7-4c** (IR, NMR). Das Produktgemisch reagiert nach Gl. (c) zu **7** und **8c**, die im Überschuß von (**4c**)₂ als **7-4c** bzw. **8c** anfallen.

1 reagiert mit (**4c**)₂ zunächst nach Gl. (d) zur zwitterionischen Verbindung **A**, aus der unter H-Übertragung Verbindung **B** mit 5fach koordiniertem Phosphor-Atom entsteht. Aus **B** bildet sich spontan **7** unter 1,1-Eliminierung von **8c**, das mit (**4c**)₂ nach H_2 -Abspaltung das Diboroxan **8c** liefert.



Die Reduktion von **1** im überschüssigen (**4c**)₂ zu **7** bzw. **7-4c** verläuft quantitativ, da **3c-4c** relativ leicht dissoziiert. Aus **3c** wird sofort das isomere **3c** gebildet, das mit (**4c**)₂ hydroboriert wird und unter **8c**-Eliminierung entsprechend Gl. (e) Diphenylphosphan (**7**) liefert.



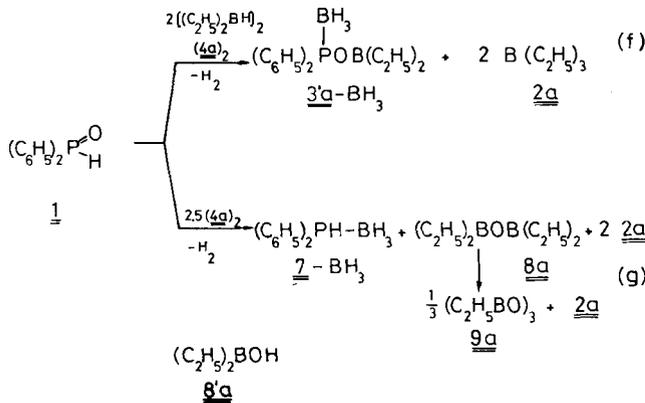
Auch die unmittelbare H_2 -Abspaltung aus **A** kann zu **3c** führen, das mit (**4c**)₂ die Additionsverbindung **3c-4c** bildet und entsprechend mit (**4c**)₂ weiterreagiert.

Mit (**4a**)₂

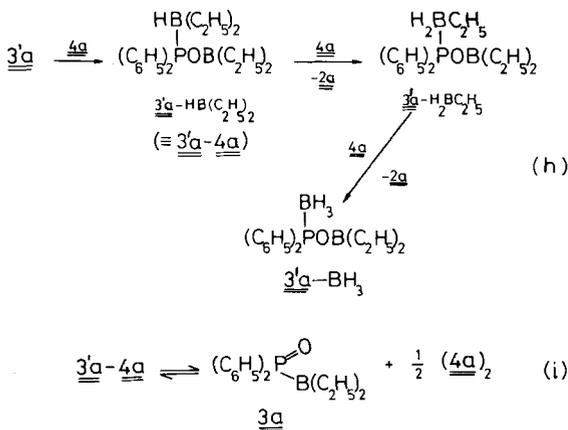
Die analytischen Versuche (vgl. Tab. 1) ergeben, daß bei der Reaktion von **1** mit offenkettigen Tetraalkyldiboranen(6) im Gegensatz zur Reaktion mit (**4c**)₂ scheinbar mehr $\text{>BH-Boran-Äquivalente}$ verbraucht werden. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die monofunktionellen Bo-

ran-Substituenten der Alkyl-hydro-borane leicht ausgetauscht werden. Aus R_2BH -Molekülen bilden sich BR_3 -, RBH_2 - und BH_3 -Moleküle, aus denen letztlich die austausch- und protolysestabilen BH_3 -Komplexe der Phosphor-Verbindungen entstehen. Komplexfreies $3'a$ läßt sich wegen dieser Boran-Komplexierung aus 1 mit $(4a)_2$ nicht direkt herstellen. Vielmehr erhält man $3'a-BH_3$ [vgl. Gl. (f)].

Nur der geringe Anteil der Diphenylphosphan-Verbindungen ohne komplexierte Boran-Moleküle, z. B. 1 und $3a$, läßt sich von $(4a)_2$ an der $P=O$ -Bindung hydroborieren. Aus den zunächst entstehenden Produkten wird unter 1,1-Eliminierung [vgl. Gl. (d)] Diethylhydroxyboran ($8'a$) abgespalten und daraus mit $(4a)_2$ unter nachfolgender $>BH$ -Boran-Katalyse $2a$ und $9a$ gebildet (vgl. Tab. 2). Man erhält Diphenylphosphan (7), aus dem sich im überschüssigen $(4a)_2$ die Verbindungen $7-4a$, $7-H_2BC_2H_5$ und $7-BH_3$ bilden [vgl. Gl. (g)].

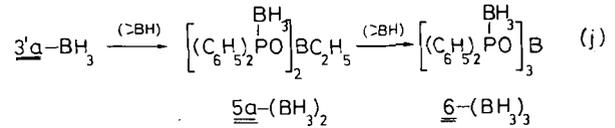


Das thermisch stabile und gegen $P-O$ -Hydroborierung resistente $3'a-BH_3$ wird aus $3'a$ über $3'a-4a$ und $3'a-H_2BC_2H_5$ nach Gl. (h) unter Ethyl/Hydrid-Austausch gebildet. Auch die $P-O$ -Bindung von $3'a-4a$ kann von $>BH$ -Boranen nicht direkt reduziert werden. Da jedoch $3'a-4a$ entsprechend Gl. (i) relativ leicht in $3'a$ und $4a$ dissoziiert, ist die $P=O$ -Hydroborierung des umgelagerten $3a$ möglich.



Setzt man anstelle von 1 die Verbindung $3'a$ mit überschüssigem $(4a)_2$ im präparativen Maßstab um, so bildet sich

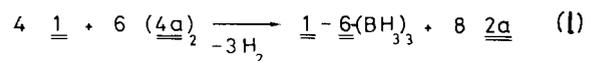
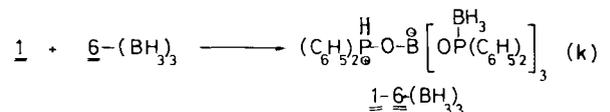
leicht das dissoziations- und damit auch reduktionsstabile $3'a-BH_3$, das in Gegenwart der $>BH$ -Borane unter Ethyl/Phosphinoxy-Austausch entsprechend Gl. (j) in die ebenfalls reduktionsresistenten Verbindungen $5a-(BH_3)_2$ und $6-(BH_3)_3$ übergeführt wird (^{11}B -, ^{31}P -NMR; vgl. Tab. 2). Diphenylphosphan (7) und dessen Folgeprodukte werden dabei nur mit maximal 5% gebildet.



Die aus $3'a$ und $(4a)_2$ nach Abtrennen der flüchtigen Anteile gewonnene gelblich-viskose Flüssigkeit ist ein komplexes Gemisch mit der summarischen Zusammensetzung $\{(C_6H_5)_2P[(C_2H_5)_3-mBH_m]O\}_nB(C_2H_5)_{3-n}$. Die m - und n -Werte hängen vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner, der Dauer des Erhitzens und von den Aufarbeitungsbedingungen ab. Falls beim Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile relativ lange und hoch erhitzt wird, steigt der Anteil an $EtBO_2$ - und BO_3 -Gruppierungen im Gemisch an (^{11}B -NMR). Dieser Substituentenaustausch erfolgt auch beim Umkristallisieren, so daß sich letztlich BH_3 - und BO_3 -Verbindungen bilden.

Aus dem in Chloroform gelösten, komplexen Gemisch ließ sich durch Ausfällen mit Pentan die zwitterionische Additionsverbindung $1-6-(BH_3)_3$ [vgl. Gl. (k)] in kristalliner Form gewinnen. Ihre Struktur wurde mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse²⁾ (vgl. Abb. 1) ermittelt.

Diphenylphosphanoxid-Tris[($P-B$)boran-(diphenylphosphinoxy)]boran [$1-6-(BH_3)_3$] bildet sich offensichtlich entsprechend Gl. (l) aus 1 und $(4a)_2$. Zwischenprodukte dieser Vielstufenreaktion sind vermutlich die Verbindungen $(3'a)-BH_3$, $5a-(BH_3)_2$ und $6-(BH_3)_3$. $1-6-(BH_3)_3$ enthält sämtliche Strukturmerkmale, die bei der reduktionsinhibierenden Stabilisierung von 1 mit $(4a)_2$ eine Rolle spielen.

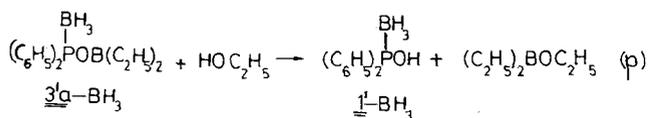
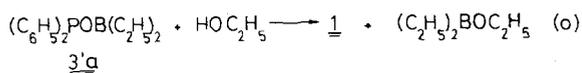
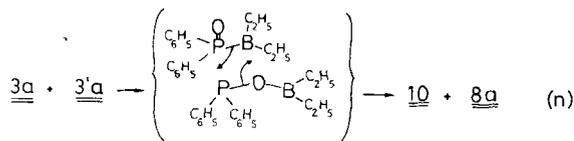
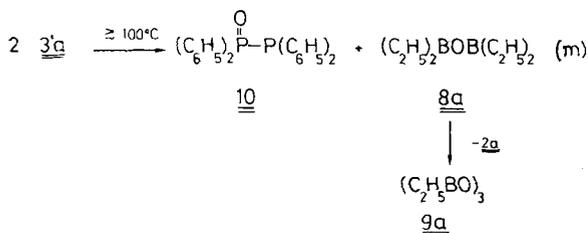


Die Anreicherung der $>BH$ -Boran-Anteile in den reduktionsstabilisierten BH_3 -Additionsverbindungen der Diphenylphosphanoxid-Derivate führt wegen deren Protolyse-resistenz zu einer HZ von 1 , die größer ist als die HZ_{BBN} von 1 . Diphenylphosphan (7) läßt sich aus 1 mit den offenkettigen Tetraalkyldiboranen(6) [$(4a)_2$, $(4b)_2$] nicht ohne weiteres herstellen. Mit $(4c)_2$ verläuft die unmittelbare Reduktion von 1 zu 7 aber glatt. Das Ergebnis hat allgemeine Bedeutung für die richtige Wahl von $>BH$ -Boran-Reagenzien zur Reduktion Stickstoff- und Phosphor-haltiger Verbindungen.

Charakterisierung der Verbindungen

Eigenschaften und Reaktionen von 3'a

Das weiß-kristalline, äußerst feuchtigkeitsempfindliche 3'a ist in Benzol monomer ($\delta^{11}\text{B}$: 56, vgl. Tab. 2). 3'a reagiert oberhalb ca. 100°C nach Gl. (m) unter Bildung von 8a bzw. von 2a und 9a ($\delta^{11}\text{B}$: 86, 53, 33) sowie von Tetraphenyldiphosphanoxid (10) ($\delta^{31}\text{P}$: 33, -24.5; Tab. 2), was dem Verhalten von Dimethyl(trimethylsilyloxy)phosphan⁸⁾ entspricht. Die thermische Umwandlung von 3'a in 10 und 8a verläuft vermutlich über 3a, das nach Gl. (n) mit 3'a reagiert.



1 ($\delta^{31}\text{P}$: 22.5) wird aus 3'a mit Wasser oder Ethanol nach Gl. (o) zurückgewonnen. Aus 3'a-BH₃ wird mit Ethanol unter Erhaltung der BH₃-Gruppierung Verbindung 1'-BH₃ ($\delta^{31}\text{P}$: 89) gebildet [vgl. Gl. (p)]. - 3'a reagiert mit Aluminiumtrichlorid in Toluol unter Bildung eines festen 1:1-Additionsprodukts ($\delta^{11}\text{B}$: 60), das wir nicht näher untersuchten.

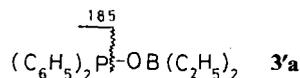
IR-Spektren

IR-Spektroskopisch verfolgt wurden die Reaktionen von 1 mit (4b)₂ ($\nu\text{BH}_2\text{B} = 1560 \text{ cm}^{-1}$) bzw. mit (4c)₂ ($\nu\text{BH}_2\text{B} = 1567 \text{ cm}^{-1}$) bei 20–140°C. Man beobachtet das Verschwinden der BH₂B-Banden beim Erwärmen in Abhängigkeit von den Mengenverhältnissen. Im Bereich von 2250–2390 cm^{-1} treten neue Absorptionsbanden des vierfach koordinierten Bor-Atoms [$\nu(\geq\text{BH})$] und der PH-Bindung auf. Bei der Alkoholyse verschwinden in den 1/(4b)₂-Reaktionsgemischen sämtliche BH₂B-Banden und langsam auch die niederfrequenten $\geq\text{BH}$ -Banden. Die Absorption der BH-Banden in der P-BH₃-Gruppierung bei 2380–2390 cm^{-1} bleibt am längsten erhalten. In den 1/(4c)₂-Reaktionsgemischen tritt die höchstfrequente, scharfe Absorptionsbande bei 2400 cm^{-1} (νPH) auf.

Beim Vermischen von 1 mit (4c)₂ beobachtet man bei 20°C eine Absorptionsbande bei 3620 cm^{-1} , die wir der νBOH von 8'c zuordnen. Bei 130°C ist diese Absorption verschwunden.

Massenspektrum von 3'a

Die Molekülmasse M⁺ von 3'a tritt im EI-Massenspektrum mit m/z 270 auf. Die Basismasse von 3'a ist m/z 185 (M⁺ - 85) und weist auf die Spaltung der PO-Bindung der POB-Gruppierung hin.



¹H-NMR-Spektrum von 3'a

Das Erscheinungsbild der B-Ethyl-Protonenresonanz im ¹H-NMR-Spektrum von 3'a (vgl. exp. Teil) bei 1.06 ppm ähnelt dem des Protonensignals von 8a [$\delta^1\text{H}$ unverdünnt:

Tab. 2. ¹¹B- und ³¹P-NMR-Daten der Edukte und Produkte (C₈H₁₄ = 1,5-Cyclooctadiyl, n. b. = nicht bestimmt)

Nr.	Verbindung Formel	¹¹ B-NMR		³¹ P-NMR	
		$\delta^{11}\text{B}$	($\nu_{1/2}$) J(Hz)	$\delta^{31}\text{P}$	J(Hz)
1	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)H	-	-	17-22.5 ^{a)}	477.3 ^{a)} (PH)
1'-BH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ P(BH ₃)OH	-38	-	89	61 (PB)
2a	B(C ₂ H ₅) ₃	86	-	-	-
2b	B(C ₂ H ₅) ₃	86	-	-	-
3a	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)B(C ₂ H ₅) ₂	n. b.	-	61(br)	-
3'a	(C ₆ H ₅) ₂ POB(C ₂ H ₅) ₂	56	[350]	94.5	-
3'a-4a	(C ₆ H ₅) ₂ POB(C ₂ H ₅) ₂	61	-	91.2	92.8(d)
3'a-BH ₂ (C ₂ H ₅)	(C ₆ H ₅) ₂ POB(C ₂ H ₅) ₂	-17	-	93.4	95.2
	H ₂ BC ₂ H ₅	61	48 (PB)	98.4	102.2
	H ₂ BC ₂ H ₅	-27	95 (BH)	-	-
3'a-BH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ POB(C ₂ H ₅) ₂	61	58 (PB)	97.7(br)	58(PB)
	BH ₃	-38	100 (BH)	-	-
3'c	(C ₆ H ₅) ₂ POBC ₈ H ₁₄	59	-	ca. 96	-
3'c-4c	(C ₆ H ₅) ₂ POBC ₈ H ₁₄	62	[300]	86.2	-
	HBC ₈ H ₁₄	-15	[270]	-	-
(4a) ₂	[(C ₂ H ₅) ₂ BH] ₂	28.4	-	-	-
(4b) ₂	[(C ₃ H ₇) ₂ BH] ₂	28.5	-	-	-
(4c) ₂	(C ₈ H ₁₄ BH) ₂	28.0	-	-	-
5a-(BH ₃)(HB(C ₂ H ₅) ₂)	[(C ₆ H ₅) ₂ PO] ₂ BC ₂ H ₅	54	-	n. b.	-
	HB(C ₂ H ₅) ₂ (BH ₃)	-17;	(-38)	-	-
5a-(BH ₃)(H ₂ BC ₂ H ₅)	[(C ₆ H ₅) ₂ PO]BC ₂ H ₅	34	-	n. b.	-
	H ₂ BC ₂ H ₅ (BH ₃)	-27;	(-38)	-	-
5a-(BH ₃) ₂	[(C ₆ H ₅) ₂ PO] ₂ BC ₂ H ₅	34	-	99.3(br)	-
	BH ₃	-38	58 (PB)	-	-
6-(BH ₃) ₃	[(C ₆ H ₅) ₂ PO] ₃ B	18	-	101.5(br)	-
	BH ₃	-38	-	-	-
1-6-(BH ₃) ₃	(C ₆ H ₅) ₂ P(H)OB[OP(C ₆ H ₅) ₂] ₃	54.5	-	ca. 27;	ca. 90
	BH ₃	-38	-	473.4(PH)	-
7	(C ₆ H ₅) ₂ PH	-	-	-41.2 ^{b)}	(PH) ^{b)}
7-2a	(C ₆ H ₅) ₂ PH-B(C ₂ H ₅) ₃	59	-	-31.6	-
7-4a	(C ₆ H ₅) ₂ PH-HB(C ₂ H ₅) ₂	n. b.	-	-14.3	-
7-H ₂ BC ₂ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ PH-BH ₂ (C ₂ H ₅)	n. b.	-	-1.7	-
7-BH ₃	(C ₆ H ₅) ₂ PH-BH ₃	-40	[300]	ca. 1.8(br)	-
7-4c	(C ₆ H ₅) ₂ PH-HBC ₈ H ₁₄	-16	[270]	-7.2(br)	-
8a	(C ₂ H ₅) ₂ BOB(C ₂ H ₅) ₂	53.3	-	-	-
8c	C ₈ H ₁₄ BOBC ₈ H ₁₄	59.3	-	-	-
8'c	C ₈ H ₁₄ BOH	58	-	-	-
9a	(C ₂ H ₅ BO) ₃	33	-	-	-
10	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)-P(C ₆ H ₅) ₂	-	-	33;	-24.5 ^{c)}

a) Von 1 vgl. Lit.¹²⁾: $\delta^{31}\text{P} = 22.9$ (δ abhängig vom pH-Wert), $J_{\text{PH}} = 490 \text{ Hz}$. - b) Von 7 vgl. Lit.¹²⁾: $\delta^{31}\text{P} = -41.1$, $J_{\text{PH}} = 214$, 239 Hz . - c) Von 10: $J_{\text{PP}} = 218.8 \text{ Hz}$; vgl. Lit.¹³⁾: $J_{\text{PP}} = 224 \text{ Hz}$.

0.88 bzw. 0.9]⁹⁾ und unterscheidet sich deutlich vom ¹H-NMR-Signal der *B*-Ethylreste des dimeren (Diphenylphosphinoxy)diethylborans^{5b)} mit 4fach koordiniertem Bor-Atom.

¹¹B-NMR-Spektren^{10,11)}

Eine Zusammenstellung der ¹¹B-NMR-Signale der Edukte und der Produkte findet man in Tab. 2. Weitere Angaben enthält der experimentelle Teil. Zusätzlich ist zu bemerken, daß das ¹¹B-NMR-Signal (dq) bei -38 ppm [**5a**-(BH₃)₂, **6**-(BH₃)₃] auch beim Erwärmen in 2-Ethyl-1-hexanol bis ca. 130°C unverändert bleibt.

³¹P-NMR-Spektren¹²⁾

Die ³¹P-NMR-Signale der Edukte und Produkte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Weitere Angaben findet man im experimentellen Teil.

Röntgenstrukturanalyse von **1-6**-(BH₃)₃²⁾

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1-6**-(BH₃)₃

Formel C₄₈H₅₀B₄O₄P₄, Molmasse 858.07
 Kristallgröße 0.11 × 0.86 × 0.68 mm, Farbe weiß
 $a = 10.9867(7)$, $b = 11.8841(7)$, $c = 19.194(2)$ Å
 $\alpha = 90.137(5)$, $\beta = 97.138(5)$, $\gamma = 110.457(5)^\circ$
 $V = 2327.06$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.22$ gcm⁻³,
 Raumgruppe *P* $\bar{1}$, $Z = 2$
 $\mu = 18.3$ cm⁻¹, λ [Ni-Filter] = 1.54178 Å
 Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Cu-K α -Strahlung; Meßmethode $\Omega - 2\Theta$, $\sin \Theta / \lambda_{\text{max}} 0.63$
 Gemessene Reflexe 9521, unabhängig 9478, davon beobachtet 6163 [$I \geq 2\sigma(I)$]
 Empirische Absorptionskorrektur min: 0.799, max: 1.398, verfeinerte Parameter 541
 $R = 0.058$, $R_w = 0.069$, EOF = 2.9; max. Restelektronendichte 0.3 eÅ⁻³

Die Positionen der P-Atome ergaben sich durch Anwendung direkter Methoden zur Vorzeichenbestimmung der Strukturaktoren. Aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen der übrigen Atome (O, C, B und auch H) entnommen werden.

Eine Auswahl von Bindungsabständen und -winkeln von **1-6**-(BH₃)₃ ist in der Tab. 4 aufgeführt, die Atomkoordinaten und thermischen Parameter sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß sich das Molekül **1-6**-(BH₃)₃ mit der zwitterionischen P1-O1-B1-Gruppierung im Kristall aus drei Einheiten H₃BP(C₆H₅)₂O (I) und einer Einheit HP(C₆H₅)₂OB (II) zusammensetzt.

Die Gruppierungen I in **1-6**-(BH₃)₃ enthalten jeweils eine an das Phosphor-Atom gebundene BH₃-Gruppe, die sich unter optimaler Packung der benachbarten Phenylringe am Phosphor-Atom in ihrer Lage unterschiedlich zu den zentralen P-O-B-Bindungen anordnet. Das zentrale Bor-Atom B1 der Einheit II ist von vier Sauerstoff-Atomen te-

Tab. 4. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **1-6**-(BH₃)₃

Bindungsabstände			
P1 - O1	1.501(3)	P3 - O3	1.582(3)
P1 - C11	1.778(4)	P3 - B3	1.908(5)
P1 - C21	1.777(5)	P3 - C51	1.799(4)
P1 - HP1	1.183(2)	P3 - C61	1.815(4)
P2 - O2	1.580(2)	P4 - O4	1.575(3)
P2 - B2	1.914(5)	P4 - B4	1.885(6)
P2 - C31	1.806(4)	P4 - C71	1.807(4)
P2 - C41	1.807(4)	P4 - C81	1.805(4)
O1 - B1	1.509(5)		
O2 - B1	1.446(4)		
O3 - B1	1.445(5)		
O4 - B1	1.453(4)		
Bindungswinkel			
C11 - P1 - O1	110.6(2)	B4 - P4 - O4	115.5(2)
C21 - P1 - O1	111.2(2)	C71 - P4 - O4	107.0(2)
HP1 - P1 - O1	122.3(2)	C81 - P4 - O4	101.6(2)
C21 - P1 - C11	108.1(2)	C71 - P4 - B4	113.2(2)
HP1 - P1 - C11	102.0(2)	C81 - P4 - B4	114.4(2)
HP1 - P1 - C21	101.6(2)	C81 - P4 - C71	103.9(2)
B2 - P2 - O2	118.1(2)	B1 - O1 - P1	147.1(2)
C31 - P2 - O2	102.6(2)	B1 - O2 - P2	131.6(2)
C41 - P2 - O2	105.2(2)	B1 - O3 - P3	132.5(2)
C31 - P2 - B2	112.6(2)	B1 - O4 - P4	133.6(2)
C41 - P2 - B2	114.1(2)	O2 - B1 - O1	105.6(3)
C41 - P2 - C31	102.6(2)	O3 - B1 - O1	108.3(3)
B3 - P3 - O3	118.3(2)	O4 - B1 - O1	110.7(3)
C51 - P3 - O3	102.1(2)	O3 - B1 - O2	111.1(3)
C61 - P3 - O3	105.2(2)	O4 - B1 - O2	111.2(3)
C51 - P3 - B3	112.6(2)	O4 - B1 - O3	109.9(3)
C61 - P3 - B3	113.6(2)		
C61 - P3 - C51	103.4(2)		
Torsionswinkel			
B1 - O1 - P1 - HP1	18.5	Interplanarwinkel der zwei Phenylringe an den 4 Phosphoratomen	
B1 - O2 - P2 - B2	34.1	P1 : C11-C16 / C21-C26	93.2
B1 - O3 - P3 - B3	41.4	P2 : C31-C36 / C41-C46	90.1
B1 - O4 - P4 - B4	52.8	P3 : C51-C56 / C61-C66	97.2
		P4 : C71-C76 / C81-C86	76.6

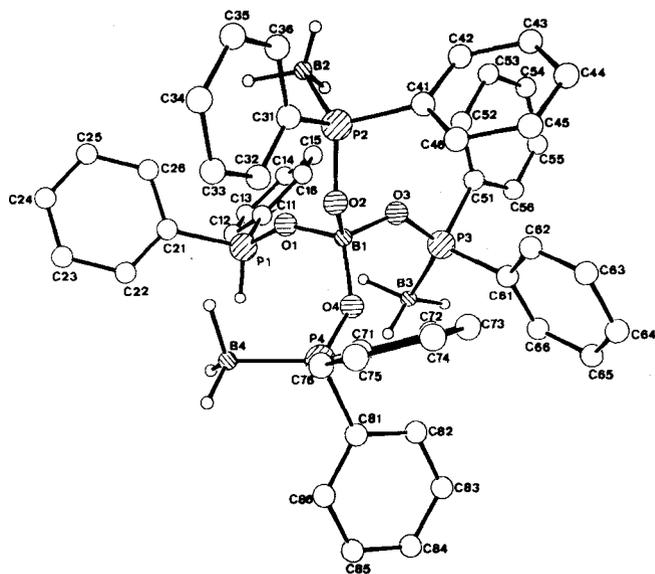


Abb. 1. Röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von Diphenylphosphanoxid-Tris[(P-B)boran-(diphenylphosphinooxy)]boran [**1-6**-(BH₃)₃]

traedrisch umgeben. Der B1-O1-Abstand mit 1.509(5) Å ist länger als man ihn in BO₄-Boraten [z. B. NaB(OCH₃)₄¹⁴⁾: 1.453–1.482 Å; KB(OCOCH₃)₄¹⁵⁾: 1.459–1.481 Å] findet. Die verbleibenden drei B-O-Bindungsabstände (1.445 bis 1.453 Å) entsprechen jedoch diesen Vergleichsdaten. Der

P1–O1-Abstand [1.501(3) Å] in der zwitterionischen $\text{>P1-O1-B1}<$ -Gruppierung ist relativ kurz. Die P–O-Abstände der an ein BH_3 -Molekül gebundenen Phosphor-Atome P2 bis P4 sind demgegenüber auf 1.575(3) bis 1.582(3) Å verlängert (vgl. Tab. 4).

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter von

$$1-6-(\text{BH}_3)_3. U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

ATOM	X	Y	Z	U _{eq}
P1	0.1721(1)	0.5203(1)	0.1365(1)	0.058
P2	0.2875(1)	0.6559(1)	0.3737(1)	0.046
P3	-0.0637(1)	0.7039(1)	0.2244(1)	0.050
P4	0.3545(1)	0.8911(1)	0.1748(1)	0.051
O1	0.1903(3)	0.5892(2)	0.2050(1)	0.061
O2	0.2864(2)	0.7239(2)	0.3031(1)	0.044
O3	0.0602(2)	0.6777(2)	0.2609(1)	0.053
O4	0.2218(2)	0.8017(2)	0.1957(1)	0.046
B1	0.1895(4)	0.7014(3)	0.2416(2)	0.040
B2	0.2021(5)	0.4850(4)	0.3693(3)	0.069
B3	-0.1074(5)	0.6768(5)	0.1250(2)	0.067
B4	0.4650(5)	0.8188(6)	0.1413(3)	0.087
C11	0.0157(4)	0.4039(4)	0.1229(2)	0.061
C12	-0.0211(5)	0.3375(4)	0.0588(3)	0.082
C13	-0.1402(7)	0.2496(6)	0.0460(4)	0.117
C14	-0.2237(5)	0.2240(5)	0.0964(5)	0.112
C15	-0.1858(6)	0.2878(5)	0.1599(4)	0.103
C16	-0.0647(4)	0.3789(4)	0.1736(3)	0.075
C21	0.2933(4)	0.4535(4)	0.1350(3)	0.073
C22	0.3937(6)	0.4973(6)	0.0955(3)	0.123
C23	0.4877(8)	0.4429(9)	0.0954(5)	0.163
C24	0.4825(9)	0.3502(9)	0.1358(6)	0.169
C25	0.3849(8)	0.3053(6)	0.1753(4)	0.141
C26	0.2890(5)	0.3571(5)	0.1748(3)	0.099
C31	0.4602(3)	0.7021(3)	0.4055(2)	0.050
C32	0.5532(4)	0.7775(4)	0.3672(2)	0.064
C33	0.6864(4)	0.8091(4)	0.3910(3)	0.078
C34	0.7255(5)	0.7665(5)	0.4536(3)	0.088
C35	0.6333(5)	0.6934(5)	0.4921(3)	0.088
C36	0.5008(4)	0.6608(4)	0.4683(2)	0.068
C41	0.2293(4)	0.7346(4)	0.4349(2)	0.055
C42	0.1204(4)	0.6748(4)	0.4681(2)	0.072
C43	0.0760(5)	0.7399(6)	0.5132(3)	0.100
C44	0.1377(6)	0.8610(6)	0.5240(3)	0.106
C45	0.2470(6)	0.9213(5)	0.4915(3)	0.096
C46	0.2929(4)	0.8571(4)	0.4475(2)	0.069
C51	-0.1914(3)	0.6114(3)	0.2714(2)	0.048
C52	-0.1668(4)	0.5446(4)	0.3262(2)	0.068
C53	-0.2683(5)	0.4770(4)	0.3633(3)	0.085
C54	-0.3922(4)	0.4763(4)	0.3441(3)	0.076
C55	-0.4183(4)	0.5415(4)	0.2889(3)	0.072
C56	-0.3192(4)	0.6101(4)	0.2529(2)	0.062
C61	-0.0403(3)	0.8555(3)	0.2550(2)	0.056
C62	0.0241(4)	0.9004(4)	0.3214(2)	0.067
C63	0.0440(5)	1.0142(5)	0.3448(3)	0.087
C64	-0.0017(6)	1.0889(5)	0.3017(4)	0.105
C65	-0.0685(6)	1.0454(5)	0.2384(3)	0.115
C66	-0.0910(5)	0.9279(4)	0.2125(2)	0.088
C71	0.4332(4)	0.9951(3)	0.2494(2)	0.053
C72	0.3619(5)	1.0356(4)	0.2911(2)	0.075
C73	0.4221(6)	1.1150(5)	0.3470(3)	0.095
C74	0.5538(8)	1.1566(5)	0.3637(3)	0.101
C75	0.6276(6)	1.1186(5)	0.3229(3)	0.100
C76	0.5697(4)	1.0392(4)	0.2655(3)	0.078
C81	0.2968(4)	0.9797(3)	0.1118(2)	0.055
C82	0.1796(4)	0.9983(4)	0.1161(2)	0.073
C83	0.1373(5)	1.0691(5)	0.0695(3)	0.096
C84	0.2126(8)	1.1223(5)	0.0175(3)	0.111
C85	0.3264(8)	1.1045(5)	0.0126(3)	0.111
C86	0.3714(5)	1.0346(4)	0.0594(2)	0.077

Der zu den übrigen P–O–B-Bindungswinkeln [131.6(2) bis 133.6(2)°] relativ aufgeweitete P1–O1–B1-Winkel [147.1(2)°] verdeutlicht die Unterschiede der Bindungsverhältnisse im POB(OP)₃-System. Man kann diese auf den über die zwitterionische P1–O1–B1-Gruppierung in der Untereinheit II verteilten Dipol zurückführen.

Jeweils zwei Phenylringe an den Phosphoratomen P1 bis P3 sind mit Interplanarwinkeln um 90° propellerförmig angeordnet (Tab. 4). Abweichend hiervon verursacht ein kurzer intermolekularer Abstand zwischen B4 und dem Atom H85 des Nachbarmoleküls [$d = 2.90(1)$ Å] eine Auslenkung des betreffenden Phenylringes (C71–C76) unter Verkleinerung des Interplanarwinkels C71–C76/C81–C86 auf 76.6° (vgl. Tab. 4). Diese intermolekulare Wechselwir-

kung beeinflusst auch den Abstand der zugehörigen Bindung P4–B4 [1.885(6) Å], der gegenüber den übrigen vergleichbaren P–B-Bindungsabständen [1.908(5) bis 1.914(5) Å] geringfügig verkürzt ist.

Experimenteller Teil

Sämtliche analytischen und präparativen Versuche werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Lösungsmittel werden absolutiert und luftfrei aufbewahrt. – Die C, H-, B- und P-Werte sowie die Molmassen (kryoskopisch in Benzol) bestimmte man bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Die Ethanzahl $EZ^{5a)}$ wird durch Erhitzen mit aktiviertem Triethylboran (**2a***) bestimmt. Die Hydridzahlen $HZ^{5a)}$ und $HZ_{\text{BBN}}^{5a)}$ ermittelt man mit reinem Tetrapropyldiboran(6) (**4b**) (8.5% H⁻) bzw. mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (**4c**)₂ in Mesitylen (vgl. Tab. 1).

Geräte: Massenspektren¹⁶⁾: Finnigan MAT CH 5 zur Bestimmung der Molmassen in festen Proben. – ¹H-NMR-Spektren¹⁷⁾: Geräte Varian EM 360 A und Bruker WP 80; Tetramethylsilan intern, $\delta = 0$. – ¹¹B-NMR-Spektren¹⁷⁾ (vgl. Tab. 2): Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32.1 MHz) und Bruker WP 400 (128.358 MHz); (H₅C₂)₂O–BF₃ extern, $\delta = 0$. – ³¹P-NMR-Spektren¹⁷⁾ (vgl. Tab. 2): Bruker WP 80 (32.37 MHz); 85proz. Phosphorsäure extern, $\delta = 0$.

Edukte: Diphenylphosphanoxid (**1**) (Schmp. 53–56°C; $\delta^{31}\text{P} = 22.9^{12a)}$, $J_{\text{PH}} = 490$ Hz^{12a)} stammte von der Firma Strem Chemicals Inc., Newburyport, MA 01950, USA. Pivalinsäure wurde von der Deutschen Shell AG bezogen. Triethylboran (**2a**)¹⁸⁾, Tetraethyldiboran(6) ($\delta^{11}\text{B}: 28.4$)¹⁹⁾ (**4a**)₂²⁰⁾, Tetrapropyldiboran(6) ($\delta^{11}\text{B}: 28.5$)¹⁹⁾ (**4b**)₂²⁰⁾ und Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) ($\delta^{11}\text{B}: 28.0$)¹⁹⁾ (**4c**)₂²⁰⁾ stellte man nach Literaturangaben her.

1 und **2a*** (Herstellung von **3'a**): Man erhitzt 4.77 g (23.6 mmol) **1** mit 17 ml (ca. 119 mmol) **2a**, die 1–2 Mol-% Diethyl(pivaloyloxy)boran enthalten, etwa 0.5 h auf ca. 100°C. 518 Nml (98%) Ethan werden frei. Das überschüssige **2a** wird i. Vak. entfernt. 6.22 g (97%) gelblich kristallines **3'a** werden gewonnen; Schmp. 61°C (aus Pentan). – EI-MS (70 eV): m/z 270 (M⁺, B₁), 185 (Basispeak, B₀). – ¹H-NMR (80 MHz, CCl₄): $\delta = [7.63$ und 7.08 (br)] (10H), 1.06 (m, 10H). – ¹¹B- und ³¹P-NMR von **3'a** vgl. Tab. 2.

C₁₆H₂₀BOP (270.1) Ber. C 71.15 H 7.46 B 4.00 P 11.47
Gef. C 71.25 H 7.41 B 3.78 P 11.51
Molmasse 265 (kryoskop. in Benzol)

Erhitzen von **3'a**: Nach ca. 30 min Erhitzen von ca. 500 mg **3'a** auf ca. 120°C lassen sich im Toluol-verdünnten Gemisch **2a**, **8a**, **9a** ($\delta^{11}\text{B}: 86, 53, 33$) und **10** ($\delta^{31}\text{P}: 33$ und -24.5) nachweisen (vgl. Tab. 2).

1 und (**4c**)₂ bei 20°C [Nachweis von **8'c**, **3'c–4c**, **7**, **7–4c**]: Die Suspension aus ca. 1 g (5 mmol) **1** und 2.4 g (ca. 10 mmol) (**4c**)₂ in 20 mmol getrocknetem Toluol wird bei 20°C gerührt, wobei sich langsam Gas (MS: H₂) abspaltet. In der Lösung läßt sich zwischenzeitlich **8'c** (IR) nachweisen. Nach ca. 5 h erhält man 4.9 mmol H₂ (MS) sowie eine farblose Suspension. In der abgeheberten Flüssigkeit werden **7** ($\delta^{31}\text{P}: -41.2$), **7–4c** ($\delta^{31}\text{P}: -7.2$) und **3'c–4c** ($\delta^{11}\text{B}: 62, -15$) nachgewiesen (vgl. Tab. 2).

1 und (**4c**)₂ bei ca. 130°C: Die Suspension von 810 mg (3.34 mmol) (**4c**)₂ und 270.4 mg (1.34 mmol) **1** in ca. 2 ml Mesitylen reagiert beim Erhitzen auf ca. 130°C unter Abspalten von 1.42 mmol H₂ (MS). In der farblosen Lösung läßt sich **7–4c** ($\delta^{31}\text{P}: -7.2$) neben wenig **3'c–4c** ($\delta^{11}\text{B}: 62, -15$) nachweisen.

3'a und **(4a)₂** [*Nachweis von 3'a*—BH₃, **5a**—(BH₃)₂, **6**—(BH₃)₃; *Herstellung von 1*—**6**—(BH₃)₃]: Man erhitzt 4.03 g (14.9 mmol) **3'a** und 4.3 g (31.56 mmol) **(4a)₂** (14.68% H[−]) 2 h auf 120°C. Aus dem Gemisch werden i. Vak. überschüssiges **4a** und **2a** ($\delta^{11}\text{B}$, vgl. Tab. 2) entfernt. Man erhält 3.78 g gelblichen, viskosen Rückstand [¹H-NMR: C₆H₅(P)/C₂H₅(B) ca. 1:1], der ca. 50% **3'a**—BH₃ ($\delta^{11}\text{B}$: 61, −38), ca. 25% **5a**—(BH₃)₂ ($\delta^{11}\text{B}$: 34, −38), ca. 5% **3'a**—BH₂C₂H₅ ($\delta^{11}\text{B}$), ca. 5% **5a**—(BH₃)(H₂BC₂H₅) ($\delta^{11}\text{B}$, vgl. Tab. 2) sowie ca. 10% **2a** ($\delta^{11}\text{B}$: 86) und ca. 5% **7**—BH₃ ($\delta^{31}\text{P}$: +1.8) enthält.

Mit 2-Ethyl-1-hexanol: Bildung eines farblosen Gemischs von **1** ($\delta^{31}\text{P}$: 22.5) und **7** ($\delta^{31}\text{P}$: −41.2) im Verhältnis ca. 9:1. Außerdem tritt ein ³¹P-NMR-Signal bei 89 ppm (*J*_{PB} = 61 Hz) auf, das zu **1**—BH₃ (vgl. Tab. 2) gehört.

Nach Lösen des Rückstands in Chloroform und Zugabe von Pentan erhält man ein Produktgemisch [¹H-NMR: (C₆H₅)P/(C₂H₅)B ≥ 4:1], das vorwiegend aus **5a**—(BH₃)₂ ($\delta^{11}\text{B}$: 34, −38) und sehr wenig **6**—(BH₃)₃ ($\delta^{11}\text{B}$: +18, −38) besteht. Wiederholtes Versetzen mit Chloroform und Ausfällen mit Pentan liefert Kristalle von **1**—**6**—(BH₃)₃ ($\delta^{11}\text{B}$: 5, −38; $\delta^{31}\text{P}$: ca. 27, ca. 90) mit Schmp. 175°C (Zers.). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 1.

C₄₈H₅₀B₄O₄P₄ (858.1) Ber. C 67.19 H 5.87 B 5.04 P 14.44
Gef. C 64.85 H 6.87 B 5.22 P 15.15

5a—(BH₃)₂ und **6**—(BH₃)₃ aus **3'a**—BH₃: Festes bis flüssig-viskoses **3'a**—BH₃ ($\delta^{11}\text{B}$: 61, −38) [¹H-NMR: H(C₆H₅P) zu H(C₂H₅B) ca. 1] wird in getrocknetem Chloroform (oder Toluol) gelöst und die Lösung mit Pentan versetzt. Man gewinnt durch Filtrieren und Waschen mit Pentan ein weißes, festes Gemisch [Schmp. 130–140°C (Zers.)], das vorwiegend aus **5a**—(BH₃)₂ ($\delta^{11}\text{B}$: 34, −38) und **6**—(BH₃)₃ ($\delta^{11}\text{B}$: 18, −38) besteht. ¹H-NMR: H(C₆H₅P):H(C₂H₅B) ≥ 6. ³¹P-NMR: vgl. Tab. 2.

6—(BH₃)₃: C₃₆H₃₉B₄O₃P₃ (655.9)
Ber. C 65.93 H 5.99 B 6.59 P 14.17
Gef. C 65.89 H 6.55 B 7.02 P 13.41

Nach zwei- bis dreimaliger CHCl₃/Pentan-Prozedur werden die Produkte immer weniger löslich. ¹H-NMR: Keine H(C₂H₅B)-Signale. — EI-MS: **5a**—(BH₃)₂: *m/z* 455 (M⁺ − 15, Basispeak).

CAS-Registry-Nummern

1: 4559-70-0 / **1'**—BH₃: 108452-14-8 / **2a**: 97-94-9 / **2b**: 1116-61-6 / **3a**: 108471-17-6 / **3'a**: 108342-97-8 / **3'a**—**4a**: 108452-15-9 / **3'a**—H₂BC₂H₅: 108452-11-5 / **3'a**—BH₃: 108343-00-6 / **3'c**: 108342-98-9 / **3'c**—**4c**: 108342-99-0 / **(4a)₂**: 12081-54-8 / **(4b)₂**: 22784-01-6 / **(4c)₂**: 21205-91-4 / **5a**—(BH₃)[HB(C₂H₅)₂]: 108452-16-0 / **5a**—(BH₃)(H₂BC₂H₅): 108452-12-6 / **5a**—(BH₃)₂: 108343-01-7 / **6**—(BH₃)₃: 108343-02-8 / **1**—**6**—(BH₃)₃: 108452-13-7 / **7**: 829-85-6 / **7**—**2a**: 108452-17-1 / **7**—**4a**: 108452-18-2 /

7—H₂BC₂H₅: 108452-19-3 / **7**—BH₃: 41593-58-2 / **7**—**4c**: 108343-03-9 / **8a**: 7318-84-5 / **8c**: 74744-62-0 / **8'c**: 63366-65-4 / **9a**: 3043-60-5 / **10**: 2096-83-5 / (C₂H₅)₂BOC(O)C(CH₃)₃: 34574-27-1 / 2-Ethyl-1-hexanol: 104-76-7

- ¹ 77. Mitteilung über Borverbindungen; 76. Mitteilung: vgl. Lit.⁴⁾
- ² Röntgenstrukturanalyse (1982): Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52271, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³ Derzeitige Adresse: Chemische Fakultät Politechnika Warszawska, 00-664 Warschau, Polen.
- ⁴ R. Köster, W. Schüßler, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1105, voranstehend.
- ⁵ ^{5a)} R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2850; dort S. 2862. — ^{5b)} L. Synoradzki, R. Mynott, A. Jiang, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Köster, *Chem. Ber.* **117**, (1984) 2863.
- ⁶ ^{6a)} R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut, W. Fenzl, *Angew. Chem.* **83** (1971) 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 748. — ^{6b)} Vgl. R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) (Ed. R. Köster), Bd. XIII/3a, S. 590, Thieme, Stuttgart 1982. — ^{6c)} Vgl. Lit.^{6b)}, S. 596.
- ⁷ K. Issleib, B. Walther, E. Fluck, *Z. Chem.* **8** (1968) 67.
- ⁸ ^{8a)} M. Volkholz, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 890. — ^{8b)} Vgl. H. Heydt, M. Regitz in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller/Erweiterungs- und Folge-Bände) (Ed. M. Regitz), Bd. E 1, S. 206f., Thieme, Stuttgart 1982; Verbindung **10**: Schmp. 158–161°C.
- ⁹ ^{9a)} R. Köster, H. Bellut, W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 54. — ^{9b)} W. Fenzl, R. Köster, *Inorg. Synth.* **22** (1983) 188.
- ¹⁰ ^{10a)} Vgl. H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds, NMR Grundlagen und Fortschritte*, Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978. — ^{10b)} Vgl. Lit.¹¹⁾, S. 398–405, 443–445, 462–469.
- ¹¹ Vgl. B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) (Ed. R. Köster), Bd. XIII/3c, S. 469, Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹² ^{12a)} M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *³¹P Nuclear Magnetic Resonance*, Interscience Publishers, New York 1967. — ^{12b)} D. G. Gorenstein, *Phosphorus-31 NMR, Principles and Applications*, Academic Press, New York 1984.
- ¹³ ^{13a)} E. Fluck, H. Binder, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3** (1967) 307. — ^{13b)} K. M. Abraham, J. R. van Wazer, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) 41.
- ¹⁴ G. Heller, F. Horbat, *Z. Naturforsch., Teil B.* **32** (1977) 989.
- ¹⁵ A. Dal Negro, G. Rossi, A. Perotti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1232.
- ¹⁶ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ¹⁷ NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ¹⁸ R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **3** (1973) 359.
- ¹⁹ Vgl. Lit.¹¹⁾, S. 446.
- ²⁰ R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 141.

[336/86]