

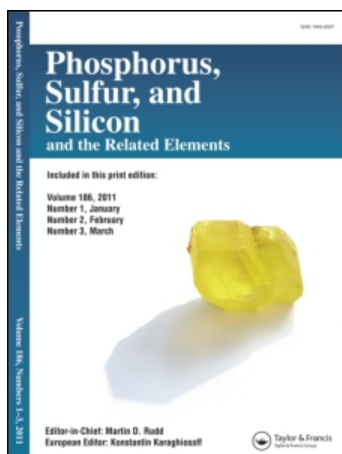
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

UMSETZUNG VON TRIMETHYLSILOXY-PHOSPHORYLVERBINDUNGEN MIT BORTRIFLUORID-ETHERAT; DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON DONATOR-AKZEPTOR-KOMPLEXEN MIT DER PHOSPHORYL-GRUPPIERUNG ALS DONATOR

Michael Well^a; Axel Fischer^a; Peter G. Jones^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig

To cite this Article Well, Michael , Fischer, Axel , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1993) 'UMSETZUNG VON TRIMETHYLSILOXY-PHOSPHORYLVERBINDUNGEN MIT BORTRIFLUORID-ETHERAT; DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON DONATOR-AKZEPTOR-KOMPLEXEN MIT DER PHOSPHORYL-GRUPPIERUNG ALS DONATOR', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 80: 1, 157 — 171

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308036890

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036890>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

UMSETZUNG VON TRIMETHYLSILOXY- PHOSPHORYLVERBINDUNGEN MIT BORTRIFLUORID-ETHERAT; DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON DONATOR-AKZEPTOR-KOMPLEXEN MIT DER PHOSPHORYL-GRUPPIERUNG ALS DONATOR

MICHAEL WELL, AXEL FISCHER, PETER G. JONES
 und REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig*

(Received January 7, 1993; in final form January 26, 1993)

The reaction of the α -trimethylsiloxy-phosphoryl compounds $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ [$\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$, OMe , OPh] with $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ yielded the donor-acceptor-complexes **1–3** by cleavage of the $\text{Si}-\text{O}$ bond and elimination of Me_3SiF and Et_2O . The complexes **4** and **5** were formed analogously by the reaction of $\text{Me}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ [$\text{R} = \text{Me}$, Ph] with $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$. The reaction of dimethyl- and diphenyl-2-trimethylsiloxy-3,5-di-tert-butylphenyl phosphinate with $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ produced the seven-membered ring-systems **6** and **7**. Analogous products, **8–11**, were formed by the reaction of $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OR}^1$ [$\text{R} = \text{Me}$, ^iPr ; $\text{R}^1 = 9$ -(10-trimethylsiloxy)phenanthryl, 2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorophenyl] with $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$. The reaction of $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{H})\text{CCl}_3$ with $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ produced the 1:1 complex **12** without cleavage of the $\text{Si}-\text{O}$ bond. From α -hydroxy phosphine oxides and $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ similarly, the 1:1 complexes, **13** and **14**, were formed. Diphenyl-2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl phosphinate reacted with $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ to give the 1:1 complex **15**. The structure of **15** was confirmed by X-ray structure analysis; the bond lengths at the bridging oxygen are $\text{P}-\text{O}1$ 151.7, $\text{B}-\text{O}1$ 152.8 pm. The donor-acceptor-interaction between the phosphoryl group and the boron atom was established by ^{19}F -, ^{31}P - and, in the case of **6**, **7**, **11**, and **15**, by ^{11}B -n.m.r.-spectroscopy.

Key words: Boron trifluoride; phosphoryl group; X-ray structure; donor-acceptor interaction.

EINLEITUNG

Verbindungen mit tetrakoordiniertem Bor sind in großer Zahl bekannt. Diese Verbindungen können sowohl ionisch als auch neutral sein.¹ Besonders für Bortrifluorid sind Akzeptor-Donator-Wechselwirkungen ausgiebig untersucht worden.^{2–4} Die Komplexe sind gegenüber denen der schwereren Bortrihalogenide bemerkenswert stabil, obwohl die Lewis-Acidität der Bortrihalogenide vom Fluorid zum Jodid steigt.⁵

Als reaktive Ausgangsverbindungen wurden Trimethylsiloxy-Phosphorylverbindungen gewählt, in denen sich die Me_3SiO - und die $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe in 1,4-bzw. 1,6-Stellung zueinander befinden. Typische Beispiele hierfür sind α -Trimethylsiloxy-phosphinoxide⁶ und 2-Trimethylsiloxyphenyl-phosphor- und phosphinsäureester.⁷ Durch $\text{Si}-\text{O}$ -Bindungsspaltung mittels Bortrifluorid-Etherat sollten daraus Fünf-

bzw. Siebenringe mit einer intramolekularen, koordinativen Bindung entstehen. Der Vorteil dieses Reaktionsprinzips liegt in der oft quantitativen Umsetzung, dem protonenfreien Verlauf und der leichten Entfernbareit des Fluorotrimethylsilans aus dem Reaktionsgemisch.

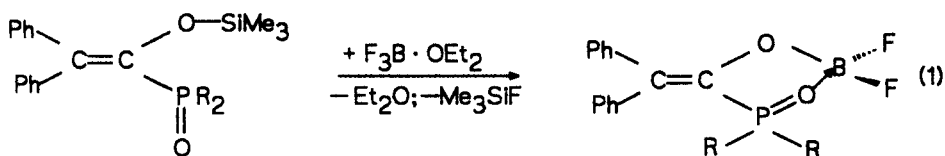
Der Nachweis der Akzeptor-Donator-Wechselwirkung gelingt in borhaltigen Komplexen sehr gut mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Die chemischen Verschiebungen in den ^{11}B -Spektren spiegeln die Koordinationszahl des Boratoms wider.⁸

Im folgenden soll über die Darstellung von inter- und intramolekularen Donator-Akzeptor-Komplexen berichtet werden, in denen eine koordinative Bindung zwischen dem Phosphoryl-Sauerstoff- und dem Boratom gebildet wird.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{P}(\text{:O})\text{R}_2$ [$\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$, OMe , OPh] und $\text{MePhC}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{P}(\text{:O})\text{R}_2$ [$\text{R} = \text{Me}$, Ph] mit Bortrifluorid-Etherat

Bei der Umsetzung der Phosphonsäure-Derivate $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{P}(\text{:O})\text{R}_2$ [$\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$, OMe , OPh] mit Bortrifluorid-Etherat wurden die λ^4 -Borverbindungen **1–3** erhalten (Gleichung (1)):



R	Me_2N	OMe	OPh
Nr.	1	2	3

Die Produkte **1–3** sind Feststoffe. Ihre Charakterisierung erfolgte ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse.

Die $\delta(\text{P})$ -Werte zeigen eine signifikante Tieffeldverschiebung gegenüber denen der Edukte.⁶ Alle Resonanzsignale werden durch Kopplung mit ^{19}F in Triplets aufgespalten (Tabelle I). Diese Triplettaufspaltung beweist das Vorliegen einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in den Verbindungen **1–3**. Teilweise sind die Resonanzsignale verbreitert, was auf unaufgelöste Kopplung mit ^{11}B zurückgeführt werden kann.

Die ^{19}F -Resonanzen der Verbindungen **1–3** sind durch ^{11}B -Kopplung stark verbreitert, so daß ihre Multiplizität nicht ermittelt werden kann. Die ^{19}F -NMR-Daten sind sehr ähnlich, da die chemische Umgebung der Fluoratome nahezu gleich ist (Tabelle I).

Die Umsetzung von $\text{MePhC}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{P}(\text{:O})\text{R}_2$ [$\text{R} = \text{Me}$, Ph] mit Bortrifluorid-Etherat sollte, genauso wie oben beschrieben, Verbindungen mit tetrakoordiniertem Boratom liefern. Bedingt durch die unsymmetrische Substitution

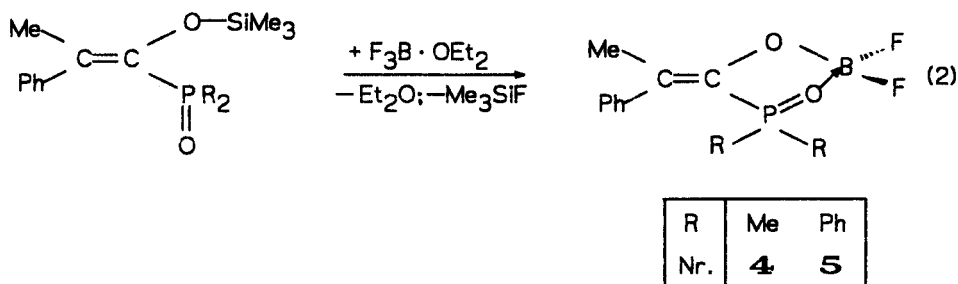
TABELLE I

¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1-5 in CDCl₃

Nr.	³¹ P δ (P); J	¹⁹ F δ (F)	¹ H δ (H); J
1	49.64 (t) ³ J(PF)= 4.40 Hz	-149.14	2.47 [d, (Me ₂ N) ₂ P, ³ J(PH)= 10.88 Hz]; 7.17-7.58 [m, Ph]
2	39.42 (t) ³ J(PF)= 7.90 Hz	-147.72	3.75 [d, (MeO) ₂ P, ³ J(PH)= 12.37 Hz]; 7.28-7.67 [m, Ph]
3	28.50 (t) ³ J(PF)= 7.47 Hz	-145.68	6.98-7.66 [m, (PhO) ₂ P, Ph]
4 ^a	78.75 (t) ³ J(PF)= 6.60 Hz	-146.82	2.04 [d, Me ₂ P, ² J(PH)= 14.81 Hz]; 2.30 [d, Me, ⁴ J(PH)= 2.89 Hz]; 7.32-7.93 [m, Ph]
5	56.01 (br)	-147.06	1.89 [d, Me, ⁴ J(PH) = 2.37 Hz]; 7.59-7.98 [m, Ph ₂ P, Ph]

a. in CD₃CN; δ-Werte in ppm; d = Dublett; t = Triplet; m = Multipllett; br = breites Signal

der C=C-Doppelbindung sollte bei einem einheitlichen Reaktionsverlauf nur ein Isomer gebildet werden (Gleichung (2)):



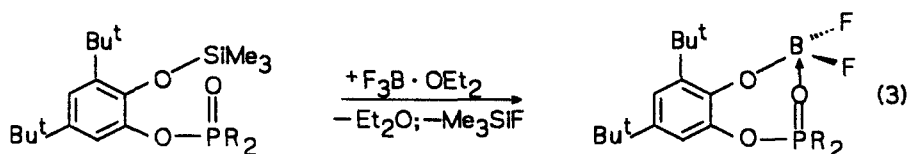
Aus dem Z-Isomer der Edukte wurde ausschließlich das Z-Isomer der Verbindungen 4 und 5 gebildet. Die Verbindungen fallen als Feststoffe an. Verbindung 4 ist im Gegensatz zu 5 nur in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Acetonitril löslich. Die Charakterisierung erfolgte ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse. Verbindung 4 zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum eine starke Tieffeldverschiebung (δ(P) 37.58 (Edukt)⁶; δ(P) 78.75 (4)). Die Kopplungskonstante ³J(PF) = 6.60 Hz konnte dem ³¹P-NMR-Spektrum entnommen werden. Die ³¹P-Resonanz von 5 ist ebenfalls stark verbreitert, so daß

Multiplizität und Kopplungskonstante nicht ermittelt werden konnten. Für die ^{19}F -Resonanzen gelten die oben diskutierten Tendenzen (Tabelle I).

Umsetzung von Trimethylsilylierten Phosphor- und Phosphinsäureestern mit Bortrifluorid-Etherat

Die Stellung der Sauerstoffatome der Phosphoryl- und der Trimethylsiloxy-Gruppe in den 2-Trimethylsiloxyphenyl-Phosphor-bzw. Phosphinsäureestern sollte die Darstellung von siebengliedrigen Ringsystemen mit intramolekularer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung ermöglichen. Verbindungen, in denen zwischen einer ROBF_2 -Gruppe und einer $\text{P}=\text{O}$ -Gruppierung intramolekular eine koordinative Bindung ausgebildet wird, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

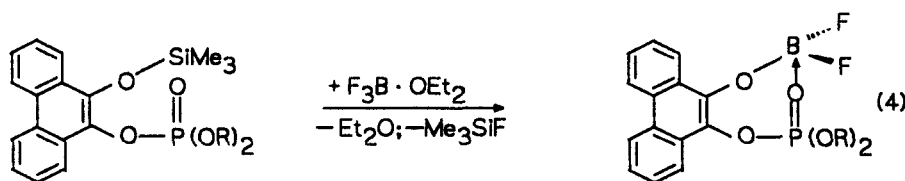
Die Umsetzung der Phosphinsäureester mit $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ erfolgte bei Raumtemperatur. Es wurde folgende Reaktion beobachtet (Gleichung (3)):



R	Me	Ph
Nr.	6	7

Die Verbindungen **6** und **7** fallen als amorphe Feststoffe an, die ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurden.

Ein ähnlicher Verlauf wurde bei der Umsetzung der Phosphorsäure-9-(10-trimethylsiloxy)phenanthrylester mit Bortrifluorid-Etherat beobachtet (Gleichung (4)):



R	Me	iPr
Nr.	8	9

Verbindung **8** fiel als Feststoff an, **9** dagegen als dunkelbraun gefärbtes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die weitere Charakterisierung erfolgte über die ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren. Verbindung **8** wurde zusätzlich massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6**–**9** zeigen für die sterisch anspruchsvollen Gruppen, wie tert-Butyl in **6** und **7** und iso-Propyl in **9**, keine differenzierten Aufspaltungen. Während in den Edukten die Resonanzen der tert-Butyl-Gruppen als Singulett erscheinen, ist die Resonanz der zweiten tert-Butyl-Gruppe in **6** in ein kompliziertes Multiplett aufgespalten. Diese Aufspaltung wird wahrscheinlich durch ^{19}F -Fernkopplung und/oder durch sterische Konsequenzen, die eine In-äquivalenz der Methyl-Gruppen der tert-Butyl-Gruppe hervorrufen, bedingt. Beide Fälle sind literaturbekannt und sind diskutiert worden.^{9,10}

Die Resonanzen der iso-Propyl-Gruppen in **9** zeigen ein komplexes Aufspaltungsmuster, das ebenfalls auf ^{19}F -Kopplung und sterische Faktoren zurückgeführt werden kann.

Um weitere Information über die Koordinationszahl des Boratoms zu erhalten, wurden in zwei Fällen ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen. Die Resonanzsignale sind stark verbreitert, so daß ihre Multiplizität nicht ermittelt werden konnte. Die ^{11}B -NMR-Daten sind erwartungsgemäß fast identisch, da die chemische Umgebung am Boratom sehr ähnlich ist. Die $\delta(\text{B})$ -Werte zeigen, daß die Boratome in **6** und **7** tetrakoordiniert sind.⁸

TABELLE II

^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **6**–**11** in CDCl_3

Nr.	^{31}P $\delta(\text{P}); J$	^{19}F $\delta(\text{F})$	^1H $\delta(\text{H}); J$
6	75.60 (t) $^3J(\text{PF}) =$ 6.46 Hz	-145.01	1.26 [s, $\text{Me}_3\text{C(A)}$]; 1.40 [m, $\text{Me}_3\text{C(B)}$]; 2.01 [d, Me_2P , $^2J(\text{PH}) = 15.91$ Hz]; 6.82-7.18 [m, Ph]
7	49.20 (t) $^3J(\text{PF}) =$ 6.61 Hz	-146.42	1.26 [m, $\text{Me}_3\text{C(A)}$, $\text{Me}_3\text{C(B)}$]; 7.18-7.94 [Ph_2P , Ph]
8	-2.07 (t) $^3J(\text{PF}) =$ 14.75 Hz	-147.24	4.14 [d, $(\text{MeO})_2\text{P}$, $^3J(\text{PH}) = 11.82$ Hz]; 7.55-8.60 [Ph]
9	-7.51 (t) $^3J(\text{PH}) =$ 14.43	-145.37	1.37 [m, Me]; 5.11 [m, CH]; 7.64-8.60 [m, Ph]
10	-4.84 (t) $^3J(\text{PF}) =$ 15.20 Hz	-147.22	4.19 [d, $(\text{MeO})_2\text{P}$, $^3J(\text{PH}) = 11.98$ Hz]
11	-10.08 (t) $^3J(\text{PF}) =$ 14.83 Hz	-147.58	1.48 [m, Me]; 5.08 [m, CH]

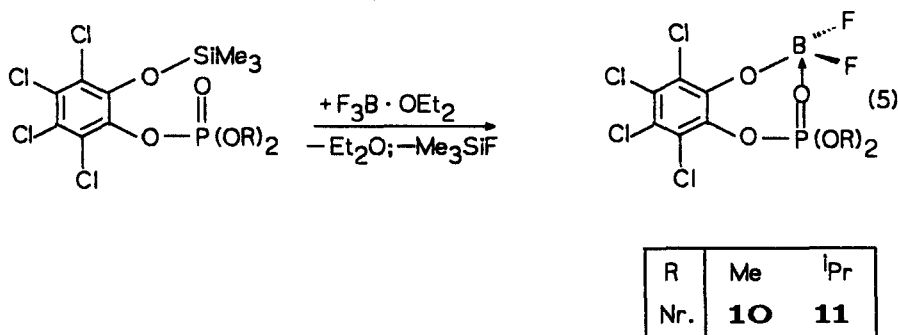
δ -Werte in ppm; d = Dublett; t = Triplet; m = Multiplett.

Die $\delta(P)$ -Werte zeigen für die Verbindungen **6** und **7** eine signifikante Tieffeldverschiebung gegenüber denen der Edukte.⁷ Für **8** und **9** wurde dagegen eine schwache Hochfeldverschiebung beobachtet. Die Resonanzen werden jeweils in Triplets mit der Kopplungskonstante $^3J(PF)$ aufgespalten. Die Werte von $^3J(PF)$ für **6** und **7** sind sehr ähnlich. Dasselbe gilt für **8** und **9**, wobei die Werte aber viel größer sind (Tabelle II).

Die ^{19}F -NMR-Daten sind einander sehr ähnlich und zeigen die bereits diskutierten Trends.

Umsetzung von $(RO)_2P(:O)OR^1$ [$R = Me, ^iPr$; $R^1 = 2$ -Trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlor-phenyl] mit Bortrifluorid-Etherat

Die Umsetzung von $(RO)_2P(:O)OR^1$ mit Bortrifluorid-Etherat sollte zeigen, ob der stark elektronenziehende Tetrachlorphenyl-Rest Auswirkungen auf die Bildung und spektroskopischen Konsequenzen der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung hat. Es wurde folgende Reaktion beobachtet (Gleichung (5)):

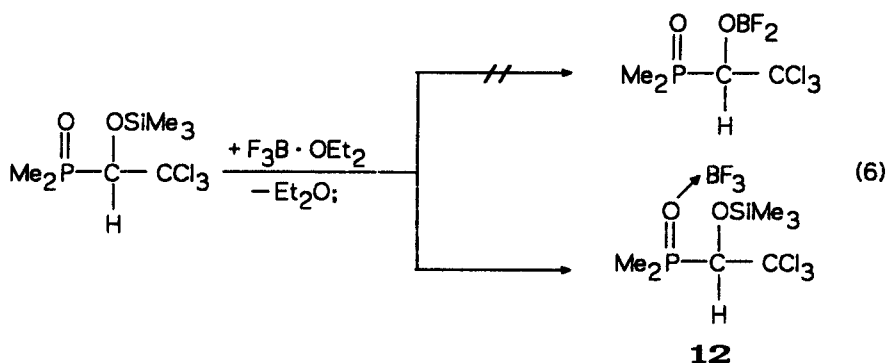


Die Verbindungen **10** und **11** fielen als Feststoffe an, die 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch untersucht wurden. Verbindung **11** wurde zusätzlich ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Das 1H -NMR-Spektrum von **11** zeigt für die Resonanzen der iso-Propyl-Gruppe, ähnlich wie für **9**, ein undifferenziertes Multiplett. Die Gründe entsprechen denen, die für **6**, **7** und **9** angegeben wurden.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **11** zeigt ein breites Signal bei -0.66 ppm und liegt damit im typischen Bereich für λ^4-B (Lit.⁸).

Die $\delta(P)$ -Werte der Verbindungen **10** und **11** zeigen, ebenso wie die von **8** und **9**, keine Tieffeldverschiebung, wie im Falle der anderen Komplexe. Die ^{31}P -Resonanzen entsprechen denen der Edukte,⁷ jedoch werden sie durch ^{19}F -Kopplung in Triplets mit der Kopplungskonstante $^3J(PF)$ aufgespalten. Der Wert dieser Kopplungskonstanten ist ungefähr so groß wie der im Falle von **8** und **9** (Tabelle II).

Die Umsetzung von [(1-Trimethylsiloxy-1-trichlormethyl)methyl]dimethylphosphinoxid mit Bortrifluorid-Etherat sollte zeigen, ob ähnlich wie bei den oben beschriebenen Reaktionen, die Si—O-Bindung gespalten wird und ein Fünfring mit intramolekularer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung gebildet wird. Es wurde folgende Umsetzung beobachtet (Gleichung (6)):



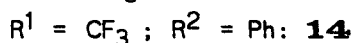
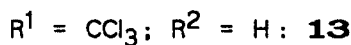
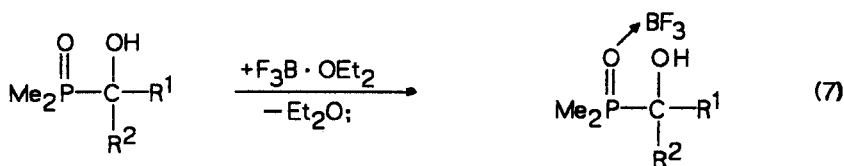
Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde ein dunkelbraun gefärbtes Öl isoliert, das ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. ^1H -NMR-spektroskopisch wurde beobachtet, daß die Me_3Si -Gruppe nicht abgespalten wurde. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte ein breites Signal bei $\delta(\text{F}) -144.30$. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte ein Quartett bei $\delta(\text{P}) 74.79$ mit der Kopplungskonstanten $^3\text{J}(\text{PF}) = 6.01$ Hz. Die Größe dieser Kopplungskonstante lag in derselben Größenordnung wie für die anderen Komplexe mit Alkyl- oder Aryl-Gruppen am Phosphoratom.

Dieses überraschende Ergebnis zeigt, daß die Bildung eines 1:1-Komplexes zwischen dem Edukt und BF_3 gegenüber der Si—O-Bindungsspaltung bevorzugt ist. Verbindung **12** konnte durch Kristallisation aus den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht gereinigt werden. Erwärmung der Substanz führte zur Bildung von unbekannten Zersetzungsprodukten.

Umsetzung von Hydroxylgruppenhaltigen Phosphoryl-Verbindungen mit Bortrifluorid-Etherat

Wie oben gezeigt wurde, reagieren die trimethylsilylierten λ^4 -Phosphoryl-Verbindungen mit Bortrifluorid-Etherat unter Abspaltung von Me_3SiF und Bildung einer intramolekularen Donator-Akzeptor-Bindung. Es erschien interessant zu untersuchen, welche Auswirkung eine freie Hydroxyl-Gruppe auf den Reaktionsverlauf hat. Es sollte untersucht werden, ob es zu einer Abspaltung von Fluorwasserstoff kommt und damit dasselbe Ergebnis wie in den oben diskutierten Fällen erhalten wird, oder ob sich das Bortrifluorid selektiv an eines der angebotenen Sauerstoffatome anlagert.

Die Umsetzung der entsprechenden Hydroxyl-Verbindung mit $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ sollte zeigen, ob sich eine zu **12** analoge Verbindung darstellen läßt (Gleichung (7)):

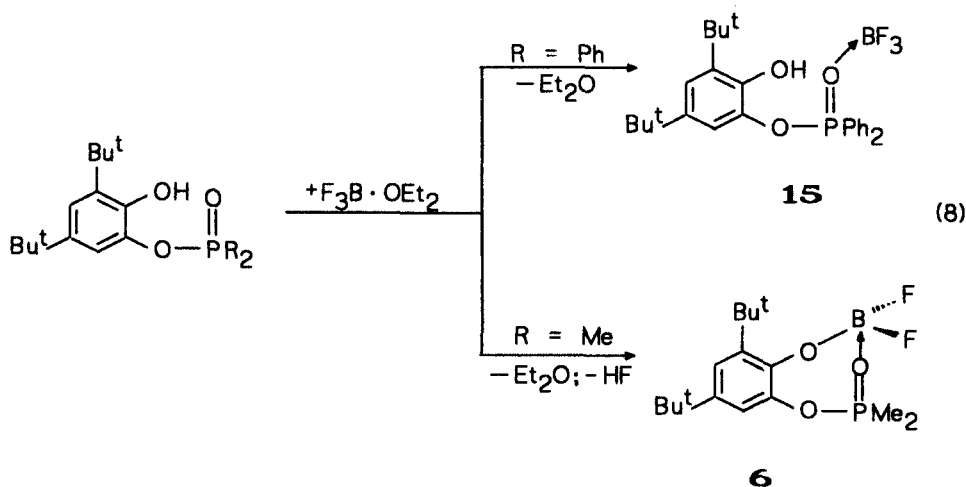


Das Reaktionsprodukt **13** fiel als braun gefärbtes Öl an, das aus keinem der gängigen organischen Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht werden konnte. Verbindung **13** wurde ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Massenspektrum und Elementaranalyse der Verbindung ergaben keine befriedigenden Ergebnisse. Jedoch konnte die Identität der Verbindung durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden.

Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wurde bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{OH})(\text{Ph})\text{CF}_3$ mit Bortrifluorid-Etherat beobachtet (Gleichung (7)). Die stark elektronenziehende Trifluormethyl-Gruppe hat keine Auswirkung auf die Ausbildung der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung, die Hydroxyl-Gruppe greift das Bortrifluorid nicht nucleophil an.

Verbindung **14** ist ein Feststoff, der ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurde.

Die Umsetzung des Diphenylphosphinsäure-2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenylesters mit Bortrifluorid-Etherat sollte zeigen, welche Auswirkung drei verschiedene Donator-Zentren im Molekül haben. Bedingt durch die geometrische Anordnung der Phosphoryl- und der Hydroxyl-Gruppe könnte die Bildung von Verbindung **7** unter HF-Abspaltung bevorzugt sein. Die Umsetzung nach Gleichung (8) ergab jedoch folgendes Ergebnis:



Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes zeigte die ausschließliche Bildung von **15** an. Verbindung **15** besaß eine große Kristallisationstendenz, so daß eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. **15** wurde weiter durch ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 15

Die Geometrie am λ^4 -Phosphor (Abbildung I) ist verzerrt tetraedrisch; die entsprechenden Winkel liegen in einem Intervall von $103.1(1)^\circ$ für O2-P-C21 bis $114.9(1)^\circ$ für O1-P-O2. Der Phosphor-Sauerstoff-Bindungsabstand P-O1 deutet mit $151.7(2)$

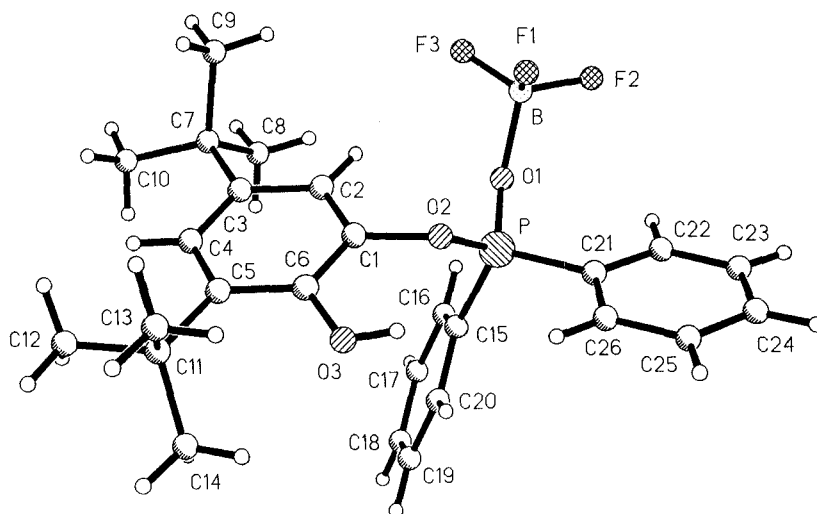


ABBILDUNG 1 Das Molekül von Verbindung **15** im Kristall; Radien sind willkürlich.

TABELLE III

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) für Verbindung **15**

P-O(1)	151.7 (2)	P-O(2)	158.0 (2)
P-C(15)	177.8 (3)	P-C(21)	177.0 (3)
B-F(1)	138.9 (4)	B-F(2)	136.6 (4)
B-F(3)	135.2 (4)	B-O(1)	152.8 (3)
O(2)-C(1)	142.5 (3)	O(2)...H(3a)	223.6 (4)
O(3)-C(6)	136.9 (3)		
O(1)-P-O(2)	114.9(1)	O(1)-P-C(15)	106.1(1)
O(2)-P-C(15)	108.1(1)	O(1)-P-C(21)	111.4(1)
O(2)-P-C(21)	103.1(1)	C(15)-P-C(21)	113.6(1)
F(1)-B-F(2)	110.2(2)	F(1)-B-F(3)	111.4(3)
F(2)-B-F(3)	113.2(2)	F(1)-B-O(1)	107.6(2)
F(2)-B-O(1)	107.3(2)	F(3)-B-O(1)	106.8(2)
P-O(1)-B	132.1(2)	P-O(2)-C(1)	120.3(2)
O(2)-C(1)-C(6)	116.1(2)	O(3)-C(6)-C(1)	120.9(2)
O(3)-C(6)-C(5)	120.2(2)	P-C(15)-C(16)	120.7(2)
P-C(15)-C(20)	119.6(2)	P-C(21)-C(22)	118.8(2)
P-C(21)-C(26)	121.9(2)		

pm auf eine deutliche Erniedrigung des Bindungsgrades durch die über O1 koordinierende Bortrifluoridgruppe unter 2 hin. Der Bor-Sauerstoff-Bindungsabstand B-O1 entspricht mit 152.8(3) pm dem einer koordinativen Bor-Sauerstoff-Wechselwirkung, ist jedoch größer als im Falle einer kovalenten Bindung des dreifach koordinierten Bors. Entsprechend ist die Koordinationsgeometrie am Boratom nicht mehr trigonal-planar; der Abstand des Boratoms von der Ebene der Fluorliganden läßt mit 40.5 pm Pyramidalität erkennen. Das Wasserstoffatom der Hy-

droxylfunktion bildet eine schwache intramolekulare Wasserstoffbrücke mit O2 aus, mit O3 . . . O2 271.9, H3a . . . O2 224 pm, O3-H3a . . . O2 116°.

Um die Gründe für die ausschließliche Bildung von **15** zu untersuchen, wurde der analoge Dimethylphosphinsäureester mit BF₃-Etherat umgesetzt. Die Methyl-Gruppen am Phosphoratom haben einen geringeren Raumbedarf als die Phenyl-Gruppen, so daß sterische Einflüsse auf die Bildung eines bestimmten Produktes leicht zu erkennen sein sollten.

Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde ausschließlich die Bildung von **6** beobachtet. Offenbar ist die Bildung des 1:1-Komplexes **15** auf die sterisch anspruchsvolleren Phenyl-Gruppen zurückzuführen.

Die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **13**–**15** entsprechen ungefähr denen ihrer Edukte.⁷ Auffallend ist, daß die Resonanzen der tert-Butyl-Gruppen in **15** als Singulets erscheinen. Im cyclischen Komplex **7** werden die Resonanzen dieser Gruppen dagegen in unstrukturierte Multipletts aufgespalten. Die Resonanzen der BF₃-Gruppe im ¹⁹F-NMR-Spektrum erscheinen als stark verbreiterte Signale, was auf unaufgelöste Kopplungen zu ¹¹B zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtungen wurden auch schon von anderen Autoren an Komplexen zwischen Phosphoryl-Verbindungen und Bortrifluorid gemacht.^{11–13} Die δ(P)-Werte zeigen für alle drei Verbindungen eine Tieffeldverschiebung. Die Resonanzsignale werden in Quartetts mit der Kopplungskonstante ³J(PF) aufgespalten. Die Größe dieser Kopplungskonstante variiert nicht sehr stark (Tabelle IV).

TABELLE IV

¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **12**–**15** in CDCl₃

Nr.	³¹ P δ (P); J	¹⁹ F δ (F)	¹ H δ (H); J
12	74.79 (q) ³ J(PF)= 6.01 Hz	-144.30	0.33 [s, Me ₃ Si]; 1.97 [d, Me(A), ² J(PH) = 13.06 Hz]; 2.17 [d, Me(B), ² J(PH) = 13.74 Hz]; 5.03 [d, CH, ² J(PH) = 8.76 Hz]
13	73.24 (q) ³ J(PF)= 6.10 Hz	-144.22	1.93 [d, Me(A), ² J(PH) = 13.45 Hz]; 2.14 [d, Me(B), ² J(PH) = 13.68 Hz]; 5.10 [d, CH, ² J(PH) = 7.34 Hz]; 8.05 [br, HO]
14	75.03 (q) ³ J(PF)= 5.95 Hz	-145.82 (CF ₃)	1.26 [d, Me(A), ² J(PH) = 13.83 Hz]; 1.72 [d, Me(B), ² J(PH) = 13.44 Hz]; 5.80 [br, HO]; 7.07–7.36 [m, Ph]
15 ^a	54.05 (q) ³ J(PF)= 6.98 Hz	-148.09	0.95 [s, Me ₃ C(A)]; 1.34 [s, Me ₃ C (B)]; 7.12–7.77 [m, Ph ₂ P, Ph]

a. in CD₃CN; δ-Werte in ppm; d = Dublett; q = Quartett; m = Multipllett

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden¹⁴ getrocknet. -NMR: Bruker AC-200 (¹H: 200 MHz; ¹¹B: 64 MHz; ¹⁹F: 188 MHz; ³¹P: 81 MHz). Als Standard dienten CDCl₃ (¹H, intern), BF₃·Et₂O (¹¹B, extern), CFCl₃ (¹⁹F, extern) und 85% H₃PO₄ (³¹P, extern). Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. -Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung "Massenspektrometrie" der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%) angegeben. -Elementaranalysen: Firma Beller (Mikroanalytisches Laboratorium, Göttingen) und Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Mit "im Vakuum" ohne weitere Druckangabe ist ein Druck von 0.1 mm Hg gemeint.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: Ph₂C=C(OSiMe₃)P(O)R₂ [R = Me₂N, OMe, OPh]⁶; Me(Ph)C=C(OSiMe₃)P(O)R₂ [R = Me, Ph]⁶; 2-Me₃SiO-3,5-Bu₂C₆H₃OP(O)R₂ [R = Me, Ph]⁷; 9-OP(O)(OR)₂-10-Me₃SiOC₁₄H₈ [R = Me, ⁱPr]⁷; 2-Me₃SiOC₆Cl₄OP(O)OR₂ [R = Me, ⁱPr]⁷; Me₂P(O)C(OSiMe₃)(H)CCl₃¹⁵; Me₂P(O)C(OH)(H)CCl₃¹⁶; Me₂P(O)C(OH)(Ph)CF₃¹⁵; 2-HO-3,5-Bu₂C₆H₃OP(O)Ph₂.⁷

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der α-Trimethylsiloxy-Phosphorverbindungen, 2-Trimethylsiloxyphenyl-Phosphor- und Phosphinsäureester mit Bortrifluorid-Etherat. Es wurde eine Lösung der Phosphorverbindung vorgelegt und das Bortrifluorid-Etherat zugetropft. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand umkristallisiert. NMR-Daten in den Tabellen I und II.

Komplex 1. Ph₂C=C(OSiMe₃)P(O)(NMe₂)₂ (0.78 g; 1.98 mmol) in 10 ml Dichlormethan; 0.27 g (1.98 mmol) F₃B·OEt₂ innerhalb von 5 min zugetropft; 12 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Dichlormethan.

Ausb.: 0.59 g (79.7%); Schmp.: 188°C.

C₁₈H₂₂BF₂N₂O₂P (378.11): Ber. C 57.17 H 5.86 N 7.40

Gef. C 56.79 H 6.06 N 7.48

Massenspektrum: m/z (%) = 378 (44) [M]⁺; 194 (100) [M-BF₂-(Me₂N)₂PO]⁺; 164 (68) [M-BF₂-(Me₂N)₂PO-CO-2H]⁺; 49 (28) [BF₂]⁺; 44 (40) [NMe₂]⁺.

Komplex 2. Ph₂C=C(OSiMe₃)P(O)(OMe)₂ (1.42 g; 3.77 mmol) in 10 ml Dichlormethan; 0.54 g (3.77 mmol) F₃B·OEt₂ innerhalb von 5 min zugetropft; 2 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether/Acetonitril (3:1).

Ausb.: 0.87 g (65.9%); Schmp.: 111°C.

C₁₆H₁₆BF₂O₄P (352.04): Ber. C 54.58 H 4.58 P 8.79

Gef. C 54.51 H 4.64 P 8.55

Massenspektrum: m/z (%) = 352 (<2) [M]⁺; 276 (17) [M-BF₂-CO + H]⁺; 167 (100) [M-BF₂-(MeO)₂PO-CO + H]⁺; 49 (5) [BF₂]⁺.

Komplex 3. Ph₂C=C(OSiMe₃)P(O)(OPh)₂ (3.96 g; 7.91 mmol) in 40 ml Dichlormethan; 1.12 g (7.91 mmol) F₃B·OEt₂ innerhalb von 5 min zugetropft; 1 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Toluol/Dichlormethan (3:1).

Ausb.: 2.10 g (55.8%); Schmp.: 48°C.

C₂₆H₂₀BF₂O₄P (476.18): Ber. C 65.57 H 4.23 P 6.50

Gef. C 65.54 H 5.56 P 6.68

Massenspektrum: m/z (%) = 234 (17) [(PhO)₂POH]⁺; 194 (58) [Ph₂C=C=O]⁺; 165 (100) [M-BF₂-CO-(PhO)₂PO-2H]⁺; 77 (20) [Ph]⁺.

Komplex 4. Me(Ph)C=C(OSiMe₃)P(O)Me₂ (0.90 g; 3.18 mmol) in 10 ml Dichlormethan; 0.45 g (3.18 mmol) F₃B·OEt₂ innerhalb von 5 min zugetropft; 1 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether.

Ausb.: 0.71 g (86.5%); Schmp.: 107°C.

C₁₁H₁₄BF₂O₂P (257.98): Ber. C 51.20 H 5.47 P 12.00

Gef. C 50.53 H 5.48 P 11.88

Massenspektrum: m/z (%) = 258 (<2) [M]⁺; 132 (37) [M-BF₂-Me₂PO]⁺; 105 (100) [M-BF₂-Me₂PO-CO+H]⁺; 49 (8) [BF₂]⁺.

Komplex 5. $\text{Me(Ph)C}\equiv\text{C(OSiMe}_3\text{)P(}\cdot\text{O)Ph}_2$ (3.41 g; 8.38 mmol) in 20 ml Dichlormethan; 1.18 g (8.38 mmol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ innerhalb von 5 min zugetropft; 2 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether/Dichlormethan (2:1).

Ausb.: 2.35 g (73.4%); Schmp.: 122°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{O}_2\text{P}$ (382.12): Ber. C 66.00 H 4.74 P 8.10

Gef. C 66.20 H 4.85 P 8.04

Massenspektrum: m/z (%) = 201 (5) $[\text{Ph}_2\text{PO}]^+$; 105 (100) $[\text{MeCPh} + \text{H}]^+$; 77 (25) $[\text{Ph}]^+$; 49 (12) $[\text{BF}_2]^+$.

Komplex 6. Dimethylphosphinsäure-2-trimethylsiloxy-3,5-di-*tert*-butylphenylester (2.18 g; 5.88 mmol) in 10 ml Dichlormethan; 0.83 g (5.88 mmol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ innerhalb von 5 min zugetropft; 2 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether/Dichlormethan (2:1).

Ausb.: 1.89 g (93.1%); Schmp.: 131°C.

^{11}B -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 64.2 MHz): δ -0.66 [br].

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BF}_2\text{O}_3\text{P}$ (346.13): Ber. C 55.51 H 7.57 P 8.94

Gef. C 55.33 H 7.64 P 8.73

Massenspektrum: m/z (%) = 346 (<2) $[\text{M}]^+$; 298 (38) $[\text{M}-\text{BF}_2 + \text{H}]^+$; 283 (100) $[\text{M}-\text{BF}_2-\text{Me}]^+$; 77 (17) $[\text{Me}_2\text{PO}]^+$; 57 (10) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

Komplex 7. Diphenylphosphinsäure-2-trimethylsiloxy-3,5-di-*tert*-butylphenylester (2.50 g; 5.05 mmol) in 20 ml Dichlormethan; 0.71 g (5.05 mmol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ innerhalb von 5 min zugetropft, 1 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether/Dichlormethan (1:1).

Ausb.: 1.95 g (82.3%); Schmp.: 95°C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BF}_2\text{O}_3\text{P}$ (470.26): Ber. C 66.40 H 6.43 P 6.58

Gef. C 66.40 H 6.61 P 6.53

^{11}B -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 64.2 MHz): δ -0.45 [br].

Massenspektrum: m/z (%) = 422 (92) $[\text{M}-\text{BF}_2 + \text{H}]^+$; 407 (100) $[\text{M}-\text{BF}_2-\text{Me} + \text{H}]^+$; 201 (73) $[\text{Ph}_2\text{PO}]^+$; 57 (30) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

Komplex 8. Phosphorsäure-dimethyl-9-(10-trimethylsiloxy)phenanthrylester (3.00 g; 7.68 mmol) in 20 ml Diethylether; 1.05 g (7.68 mmol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ innerhalb von 5 min zugetropft; 3 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether.

Ausb.: 1.75 g (62.2%); Schmp.: 77°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BF}_2\text{O}_5\text{P}$ (366.03): Ber. C 52.49 H 3.85 P 8.46

Gef. C 52.56 H 3.83 P 8.41

Massenspektrum: m/z (%) = 318 (2) $[\text{M}-\text{BF}_2 + \text{H}]^+$; 286 (55) $[\text{M}-\text{BF}_2-\text{MeO}]^+$; 208 (8) $[\text{M}-\text{BF}_2-(\text{MeO})_2\text{PO}]^+$; 180 (30) $[\text{M}-\text{BF}_2-(\text{MeO})_2\text{PO}-\text{CO}]^+$; 49 (100) $[\text{BF}_2]^+$.

Komplex 9. Phosphorsäure-diisopropyl-9-(10-trimethylsiloxy)phenanthrylester (2.38 g; 5 mmol) in 15 ml Dichlormethan; 0.75 g (5 mmol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ innerhalb von 5 min zugetropft; 2 h bei Raumtemperatur gerührt; das Produkt konnte durch Kristallisation nicht gereinigt werden.

Komplex 10. Phosphorsäure-dimethyl-(2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester (2.30 g; 5.37 mmol) in 20 ml Dichlormethan; 0.76 g (5.37 mmol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ innerhalb von 5 min zugetropft; 2 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether.

Ausb.: 1.35 g (62.5%); Schmp.: 83°C.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{BCl}_4\text{F}_2\text{O}_3\text{P}$ (403.68): Ber. C 23.80 H 1.49 Cl 35.12

Gef. C 23.69 H 1.57 Cl 34.85

Massenspektrum: m/z (%) = 356 (96) $[\text{M}-\text{BF}_2 + \text{H}]^+$; 322 (100) $[\text{M}-\text{BF}_2-\text{MeO}]^+$; 109 (38) $[(\text{MeO})_2\text{PO}]^+$.

Komplex 11. Phosphorsäure-diisopropyl-(2-trimethylsiloxy-3,4,5,6-tetrachlorphenyl)ester (2.40 g; 4.95 mmol) in 40 ml Petrolether (30/40); 0.70 g (4.95 mmol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ innerhalb von 10 min zugetropft; 2 h bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus Diethylether.

Ausb.: 1.45 g (72.8%); Schmp.: 88°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BCl}_4\text{F}_2\text{O}_3\text{P}$ (459.79): Ber. C 31.34 H 3.06 Cl 30.84

Gef. C 31.49 H 3.18 Cl 30.74

^{11}B -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 64.2 MHz): δ -0.67 [br].

Massenspektrum: m/z (%) = 458 (<2) $[\text{M}]^+$; 409 (7) $[\text{M}-\text{BF}_2]^+$; 353 (10) $[\text{M}-\text{BF}_2-\text{OC}_3\text{H}_7]^+$; 59 (6) $[\text{OC}_3\text{H}_7]^+$; 49 (50) $[\text{BF}_2]^+$.

Umsetzung von [(1-Trimethylsiloxy-1-trichlormethyl)methyl]dimethylphosphinoxid mit Bortrifluorid-Etherat; Bildung des 1:1 Komplexes 12. Einer Suspension von 1.90 g (6.38 mmol) des Phosphinoxids in 20 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 5 min 0.90 g (6.38 mmol) $F_3B \cdot OEt_2$ zugesetzt. Die Lösung klarte dabei auf. Anschließend wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Dabei verblieb ein öliges Rückstand, der aus den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 200.1 MHz): δ 0.33 [s, Me_3Si]; δ 1.97 [d, $Me(A)$, $^3J(PH) = 13.08$ Hz]; δ 2.17 [d, $Me(B)$, $^3J(PH) = 13.74$ Hz]; 5.03 [d, CH , $^3J(PH) = 8.76$ Hz]. ^{19}F -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 188.3 MHz): δ -144.30 [br]. ^{31}P -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 81.0 MHz): 74.79 [quart, $^3J(PF) = 6.01$ Hz].

Umsetzung von [(1-Hydroxy-1-trichlormethyl)methyl]dimethylphosphinoxid mit Bortrifluorid-Etherat; Bildung des 1:1 Komplexes 13. [(1-Hydroxy-1-trichlormethyl)methyl]dimethylphosphinoxid (2.05 g; 9.13 mmol) wurde in 30 ml Dichlormethan suspendiert und innerhalb von 10 min 1.29 g (9.13 mmol) Bortrifluorid-Etherat zugetropft. Die Lösung klarte dabei auf. Es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel abkondensiert. Es verblieb ein Öl, das aus den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Eine Elementaranalyse lieferte kein befriedigendes Ergebnis.
NMR-Daten in Tabelle IV.

Umsetzung von [(1-Hydroxy-1-phenyl-2,2,2-trifluoro)ethyl]dimethylphosphinoxid mit Bortrifluorid-Etherat, Darstellung des 1:1 Komplexes 14. Eine Suspension von 4.46 g (17 mmol) des Phosphinoxids in 40 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 5 min mit 2.49 g (17 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Die Reaktionsmischung klarte dabei auf. Anschließend wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan/Acetonitril (1:1) umkristallisiert. Ausb.: 4.81 g (88.6%).

Schmp.: 64–66°C.

$C_{10}H_{12}BF_6O_2P$ (319.91): Ber. C 37.54 H 3.78 P 9.68
Gef. C 38.37 H 4.08 P 9.26

NMR-Daten in Tabelle III.

Massenspektrum: m/z (%) = 252 (4) $[M-BF_3]^+$; 183 (7) $[M-BF_3-CF_3]^+$; 78 (34) $[Me_2POH]^+$; 77 (28) $[Ph]^+$; 69 (100) $[CF_3]^+$.

Umsetzung von Diphenylphosphinsäure-2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenylester mit Bortrifluorid-Etherat; Darstellung des 1:1 Komplexes 15. Eine Suspension von 1.80 g (4.26 mmol) des Phosphinsäureesters in 40 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 5 min mit 0.60 g (4.26 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Die Reaktionsmischung klarte beim Zutropfen des Etherats auf. Es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Es verblieb ein Feststoff, der aus einer Mischung von 15 ml Diethylether und 5 ml Dichlormethan umkristallisiert wurde. Ausb.: 1.87 g (89.5%).

Schmp.: 154°C (Zers.).

$C_{26}H_{31}BF_3O_3P$ (490.26): Ber. C 63.69 H 6.37 P 6.31
Gef. C 64.13 H 6.35 P 6.22

^{11}B -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 64.2 MHz): δ 0.53 [br].

NMR-Daten in Tabelle III.

Massenspektrum: m/z (%) = 470 (20) $[M-HF]^+$; 450 (34) $[M-2HF]^+$; 435 (57) $[M-2HF-Me]^+$; 408 (100) $[M-BF_3-Me+H]^+$; 201 (24) $[Ph_2PO]^+$; 57 (8) $[C_4H_9]^+$.

Röntgenstrukturbestimmung von Verbindung 15.

Kristalldaten: $C_{26}H_{31}BF_3O_3P$, $M = 490.3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1513.4(4)$, $b = 1027.8(3)$, $c = 1701.1(4)$ pm, $\beta = 101.76(2)^\circ$, $U = 2.591$ nm³, $Z = 4$, $D_X = 1.257$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K_\alpha) = 71.069$ pm, $\mu = 0.15$ mm⁻¹, $F(000) = 1032$, $T = 178$ K.

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma ca. $0.5 \times 0.3 \times 0.3$ mm wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Type R3 mit LT2-Tiefemperaturzusatz). Bis $2\theta_{max} 50^\circ$ wurden 6400 Reflexe gemessen, von denen 4569 unabhängig und 3098 signifikant ($F > 4\sigma(F)$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 49 Reflexen im Bereich $2\theta 20$ – 23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem "Siemens SHELXTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R -Wert 0.044 (wR 0.050) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$. 325 Parameter: S 1.5; max Δ/σ 0.002; max. $\Delta\rho$ 0.38×10^{-6} e pm⁻³. Atomkoordinaten sind in Tabelle V zusammengestellt. Weitere Einzelheiten

TABELLE V
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope
Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung **15**

	x	y	z	U(eq)
P	6069.5(4)	6844.2(7)	4463.5(4)	279(2)
B	5231(2)	5815(3)	2986(2)	356(11)
F(1)	4784(1)	5036(2)	3446.1(9)	466(6)
F(2)	4638(1)	6646(2)	2523(1)	596(7)
F(3)	5711(1)	5092(2)	2557(1)	614(7)
O(1)	5911(1)	6645(2)	3561.7(9)	308(6)
O(2)	6175(1)	5550(2)	4975.2(9)	297(6)
O(3)	7014(1)	4814(2)	6477(1)	384(7)
C(1)	6978(2)	4794(2)	5062(2)	278(8)
C(2)	7319(2)	4449(3)	4401(2)	336(9)
C(3)	8117(2)	3751(3)	4507(2)	364(10)
C(4)	8528(2)	3406(3)	5292(2)	351(9)
C(5)	8181(2)	3717(3)	5966(2)	303(9)
C(6)	7377(2)	4435(3)	5839(1)	282(9)
C(7)	8513(2)	3371(3)	3778(2)	491(12)
C(8)	8518(3)	4551(4)	3239(2)	787(17)
C(9)	7881(3)	2371(4)	3267(2)	754(17)
C(10)	9435(3)	2798(7)	4021(2)	1238(26)
C(11)	8658(2)	3315(3)	6817(2)	370(9)
C(12)	9524(2)	2540(3)	6810(2)	527(12)
C(13)	8036(2)	2436(3)	7195(2)	587(13)
C(14)	8926(2)	4524(3)	7334(2)	534(12)
C(15)	7093(2)	7737(3)	4729(2)	314(9)
C(16)	7532(2)	8195(3)	4141(2)	396(10)
C(17)	8321(2)	8904(3)	4357(2)	508(12)
C(18)	8671(2)	9154(3)	5156(2)	565(13)
C(19)	8247(2)	8680(3)	5746(2)	521(12)
C(20)	7460(2)	7979(3)	5534(2)	400(10)
C(21)	5137(2)	7620(3)	4746(2)	279(8)
C(22)	4577(2)	8403(3)	4185(2)	403(10)
C(23)	3858(2)	9032(3)	4395(2)	465(11)
C(24)	3677(2)	8892(3)	5149(2)	399(10)
C(25)	4234(2)	8134(3)	5711(2)	397(10)
C(26)	4964(2)	7498(3)	5512(2)	354(9)

zur Röntgenstrukturanalyse (vollständige Bindungslängen und -winkel, H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD 57070 angefordert werden.

Umsetzung von Dimethylphosphinsäure-2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenylester mit Bortrifluorid-Etherat; Bildung des Komplexes 6. Eine Suspension von 3.90 g (9.13 mmol) des Phosphinsäureesters in 40 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 10 min mit 1.85 g (9.13 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Die Reaktionsmischung klarte dabei auf. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der ölige Rückstand wurde aus einer Mischung von je 10 ml Diethylether und Dichlormethan umkristallisiert. Es wurden 3.81 g (84.8%) **6** isoliert.

DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe. Herrn Dr. T. Kaukorat sind wir für seine Hilfe bei der Anfertigung dieses Manuskripts verbunden.

LITERATUR

1. R. Köster, in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band 13/3b; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, S. 424ff (1983).
2. N. N. Greenwood und R. L. Martin, *Quart. Rev.*, **8**, 1 (1954).
3. N. N. Greenwood, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Vol. 1, S. 665ff; Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1973).
4. J. Enri und B. Györi, in *Comprehensive Coordination Chemistry*; Hrsg. G. Wilkinson; Vol. 3, S. 81ff; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1987).
5. D. R. Armstrong und P. G. Perkins, *J. Chem. Soc. A*, 1218 (1967).
6. M. Well und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **72**, 189 (1992).
7. M. Well, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **71**, 143 (1992).
8. H. Nöth und B. Wrackmeyer, in *NMR. Basic Principles and Progress*; Edits.; P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Band 14; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
9. P. C. Myhre, J. W. Edmonds und J. D. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2459 (1966).
10. J. Hilton und L. H. Sutcliffe, *Prog. Nucl. Mag. Reson. Spectr.*, **10**, 27 (1975).
11. L. Elegant, M. Azzaro, R. Mankowski-Favelier und G. Mavel, *Org. Magn. Res.*, **1**, 471 (1969).
12. R. Bravo, M. Durand und J. P. Laurent, *Org. Magn. Res.*, **5**, 357 (1973).
13. M. J. Bula, J. S. Hartman und C. V. Raman, *Can. J. Chem.*, **53**, 326 (1975).
14. D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edn.; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1988).
15. M. Well und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **72**, 171 (1992).
16. H. J. Kleiner, *Liebigs Ann. Chem.*, 751 (1974).