

## Synthese und Struktur neuer borhaltiger Phosphorheterocyklen auf der Basis von Phosphor-Yliden und Phosphan-boranen<sup>1)</sup>

Hubert Schmidbaur\*, Hans-Joachim Füller, Gerhard Müller und Albin Frank

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 29. August 1978

Die durch Lithierung von Bis(trimethylphosphan)boronium-bromid,  $[(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$  (**1**), und Dimethyl(methylen)[(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphoran,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$  (**4**), zugänglichen Lithiumsalze **2** und **5** reagieren mit Triethylamin-chlorboran zu den neuen borhaltigen Phosphorheterocyklen  $\text{X}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{BH}_2$ , **3a**:  $\text{X} = \text{BH}_2$ , **6**:  $\text{X} = \text{N}$ . Aus **2** und Bromdimethylboran wird  $\text{H}_2\text{B}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ , **3b**, erhalten. Diese Ringssysteme mit alternierenden Formalladungen werden durch Massen-, IR- und  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren charakterisiert. – Die von **6** angefertigte Röntgenbeugungsanalyse ergab für das Molekül eine Sesselkonformation mit einer nicht kristallographisch bedingten Spiegelebene durch B und N. Die PN-Abstände sind äquidistant und belegen eine delokalisierte Ladungsverteilung über diesen kationischen Teil des Sechsrings, dem die negativ geladene Boranatgruppe gegenübersteht.

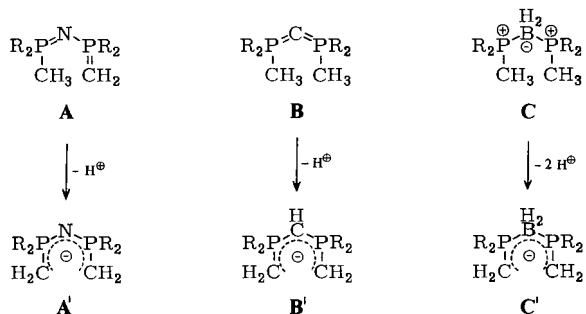
### Synthesis and Structure of New Boron-containing Phosphorus Heterocycles Based on Phosphorus Ylides and Phospane-boranes<sup>1)</sup>

Through lithiation of bis(trimethylphosphane)boronium bromide,  $[(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$  (**1**), and dimethyl(methylene)[(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphorane,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$  (**4**), the lithium salts **2** and **5** are obtained, which react with triethylamine-chloroborane to form the new boron-containing phosphorus heterocycles  $\text{X}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{BH}_2$ , **3a**:  $\text{X} = \text{BH}_2$ , **6**:  $\text{X} = \text{N}$ . From **2** and bromodimethylborane  $\text{H}_2\text{B}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ , **3b**, is generated. These ring systems with alternating formal charges were characterized by their mass, IR, and  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra. – An X-ray analysis carried out for **6** showed the molecule to have a chair conformation with a noncrystallographic mirror plane through B and N. The PN bonds are equidistant and prove a delocalized charge distribution in this cationic part of the six-membered ring which is supplemented by the negative boranate group.

Von Methylen(phosphoranylidenamino)phosphoranen A, Carbodiphosphoranen B und Bis(phosphan)boronium-Salzen C leiten sich Anionen A', B' und C' ab, die gegenüber Metallen aus Haupt- und Nebengruppen ein außerordentlich großes Komplexbildungsvermögen zeigen. Von zahlreichen Metallen wurden derartige Koordinationsverbindungen dargestellt und an ausgewählten Beispielen spektroskopisch und röntgenographisch untersucht<sup>2-6)</sup>.

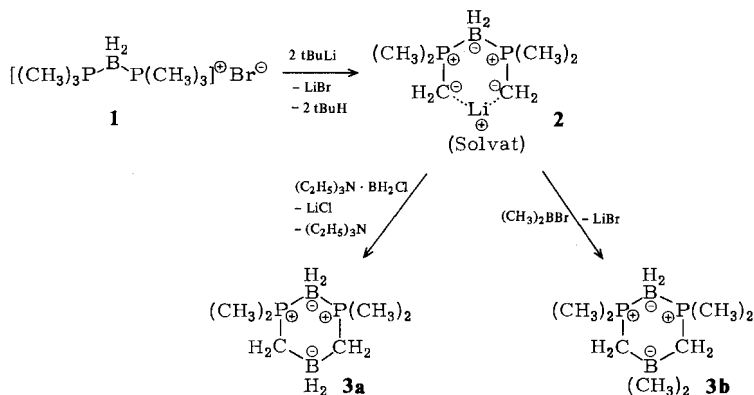
Demgegenüber wurde die Wechselwirkung dieser Ligandensysteme mit Nichtmetallen bisher noch kaum berücksichtigt. Parallel zu Arbeiten über entsprechende Silicium-

derivate wurden deshalb nun systematische Studien über einige *Bor*-verbindungen dieses Typs begonnen, über deren erste Resultate hier berichtet wird.



### I. Synthese cyclischer [Boranatobis(dimethylphosphonium-methylid)]-boranate (**3a, b**)

Formel **C'** läßt erkennen, daß die Einführung eines positiv geladenen Strukturelementes  $\text{BR}_2^+$  zwischen den beiden carbanionischen Zentren einen Heterocyclus ergeben sollte, in dem dem alternierend geladenen Phosphanboran-System von **C** eine anionische Dialkylboranat-Funktion gegenübersteht. Zur Darstellung solcher bisher nicht bekannter „quadrupolarer“ Ringe kann von den mehrfach vorherbeschriebenen Bis(trimethylphosphan)boronium-bromiden (**1**) ausgegangen werden, deren stark ausgeprägte CH-Acidität aber synthetisch noch nicht genutzt worden war<sup>7)</sup>. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium liefert, wie schon erwähnt<sup>6)</sup>, eine lithiierte Vorstufe (**2**), die mit einem Äquivalent Monohalogenboran unter Ringschluß weiterreagiert. Mit Triethylamin-chlorboran<sup>8)</sup> oder Bromdimethylboran<sup>9)</sup> entstehen auf diese Weise das Grundglied der homologen Reihe (**3a**) und die Dimethylverbindung (**3b**).

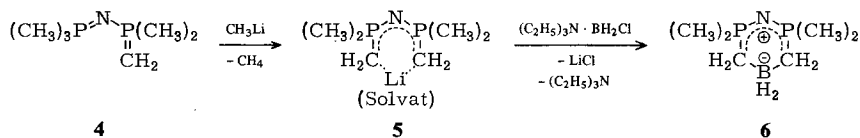


Dieses Syntheseverfahren ergibt die Produkte nach Sublimation in sehr reiner Form, doch betragen die Ausbeuten aus noch nicht bekannten Gründen in der Regel nur 10–20%. Der Rest verbleibt in unlöslichen und nicht flüchtigen Rückständen.

Die beiden Verbindungen **3a, b** sind farblose, kristalline Substanzen, die sich überraschenderweise als völlig luft- und feuchtigkeitsstabil erweisen. Die *Differentialkalorimetrie* zeigt, daß sie kongruent und ohne Zersetzung reversibel schmelzbar sind. Die Löslichkeit in den meisten organischen Solventien ist gut.

## II. Darstellung des analogen [Nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)]-boranats (**6**)

Zur Synthese eines Heterocyclus des gleichen Typs, in dem aber zwischen den Phosphoratomen die BH<sub>2</sub>-Gruppe durch das isoelektronische N-Atom ersetzt ist, kann analog vom Lithierungsprodukt **5**<sup>3)</sup> des Doppelylids (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=N–P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> (**4**)<sup>2)</sup> ausgegangen werden, das mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·BH<sub>2</sub>Cl unter Ringschluß zu **6** reagiert.



Hier betragen die Ausbeuten über beide Stufen noch 74%. Das ebenfalls farblose, sublimierbare, luft- und feuchtigkeitsstabile Material schmilzt unzersetzt bei 378 K (105°C, DSC).

## III. Spektroskopische Charakterisierung der Heterocyklen

Zur Sicherung der Summenformel dienten neben den Elementaranalysen jeweils die *Massenspektren*, die sowohl für **3a, b** als auch für **6** eindeutig die Molekül-Ionen M<sup>+</sup> mit der erwarteten Isotopenverteilung ergaben. Daneben sind die durch Methylabspaltung resultierenden Ionen besonders markant, die bei **3b** sogar mit größter Intensität auftreten. Bei **3a** kommt es auch zur Doppelionisation.

In den *IR-Spektren* sind für **3a, b** die BH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen der Phosphanboran-Einheit bei 2410 und 2360 cm<sup>-1</sup> kennzeichnend, die schon bei analogen Metallkomplexen beobachtet worden sind<sup>6)</sup>. **3a** zeigt zusätzlich weitere νBH<sub>2</sub>-Banden bei 2280 und 2220 cm<sup>-1</sup>, welche der CBH<sub>2</sub>C-Gruppe zuzuschreiben sind. Die Gerüstschwingungen der übrigen Struktureinheiten sind nicht weiter spezifisch und bestätigen lediglich die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-Einheiten. Für **6** ist ν(PNP) bei 1195 cm<sup>-1</sup> charakteristisch<sup>3)</sup>, während ν(BH<sub>2</sub>) bei 2280, 2250, 2220 und 2195 cm<sup>-1</sup> registriert wird.

Die <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren ergeben für die Phosphanborane 1:1:1:1-Quartettssignale, denen <sup>1</sup>J(PB) zu 89.52 (**3a**) und 88.4 Hz (**3b**) direkt zu entnehmen ist. **6** zeigt ein leicht verbreitertes Singulett.

Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren ergeben für **3a** getrennte Signale für die beiden BH<sub>2</sub>-Gruppen, von denen PBH<sub>2</sub>P wegen zufälliger Entartung von <sup>1</sup>J(PB) und <sup>1</sup>J(PH) als virtuelles Quintett auftritt. Im {<sup>1</sup>H}-Experiment verbleibt die erwartete reine Triplett-

struktur. Die  $CBH_2C$ -Einheit gibt dagegen Anlaß zu einem tt-Signal, aus dem unter hoher Auflösung  $^1J(BH)$  und  $^2J(PCB)$  ablesbar sind.

Bei **3b** ist  $^2J(PB)$  nicht aufgelöst, doch **6** ergibt die gleiche tt-Struktur wie **3a**, und die  $\{^1H\}$ -Aufnahme zeigt lediglich das Triplett mit  $^2J(PB)$ .

Sowohl  $^{13}C$ - als auch  $^1H$ -NMR-Spektren sind weit weniger diagnostisch, da das Quadrupolmoment der Borkerne erhebliche Signalverbreiterungen verursacht. Lediglich die Linien der  $CH_3$ -Gruppen bleiben davon unbeeinträchtigt. Ihre  $AXX'$ - bzw.  $A_6XX'A'_6$ -Spinsysteme wurden mehrfach vorbeschrieben und abgebildet<sup>2-4)</sup>. Die  $CH_2$ -Gruppen ergeben nur breite Signale.

Sämtliche spektroskopischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturformeln und bestätigen insbesondere jeweils die Äquivalenz der beiden  $(CH_3)_2PCH_2$ -Hälften. Daraus muß z. B. auch für **6** auf eine Elektronendelokalisation innerhalb der PNP-Einheit geschlossen werden, die eine Unterscheidung von P=N- und P-N-Struktureinheiten nicht zuläßt. Eine Röntgenstrukturanalyse von **6** sollte diese Aussage anschaulich belegen und Details der Ringkonformation sowie der Atomabstände und Valenzwinkel ergeben.

#### IV. Kristall- und Molekülstruktur von [Nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)]-boranat (**6**)

Die Datensammlung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan;  $\Delta\omega = 1^\circ$ ;  $0.9 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $2\theta \leq 48^\circ$ ). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur ergaben sich 1261 unabhängige ( $F_o \geq 4.8 \sigma$ ) Strukturfaktoren, auf denen die Strukturlösung (Schweratomtechnik) beruht. Die Verfeinerung aller Atomlage- und (außer H-Atome) Temperaturparameter (anisotrop) mit voller Matrix erbrachte einen Übereinstimmungsfaktor von  $R_1 = 0.066$ .

*Kristalldaten:*  $C_6H_{18}BNP_2$ , Molmasse = 176.7, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.09 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $a = 928.1$ ,  $b = 988.6$ ,  $c = 1225.8$  pm;  $\beta = 107.3^\circ$ ;  $V = 1073.7 \times 10^6 \text{ pm}^3$ .

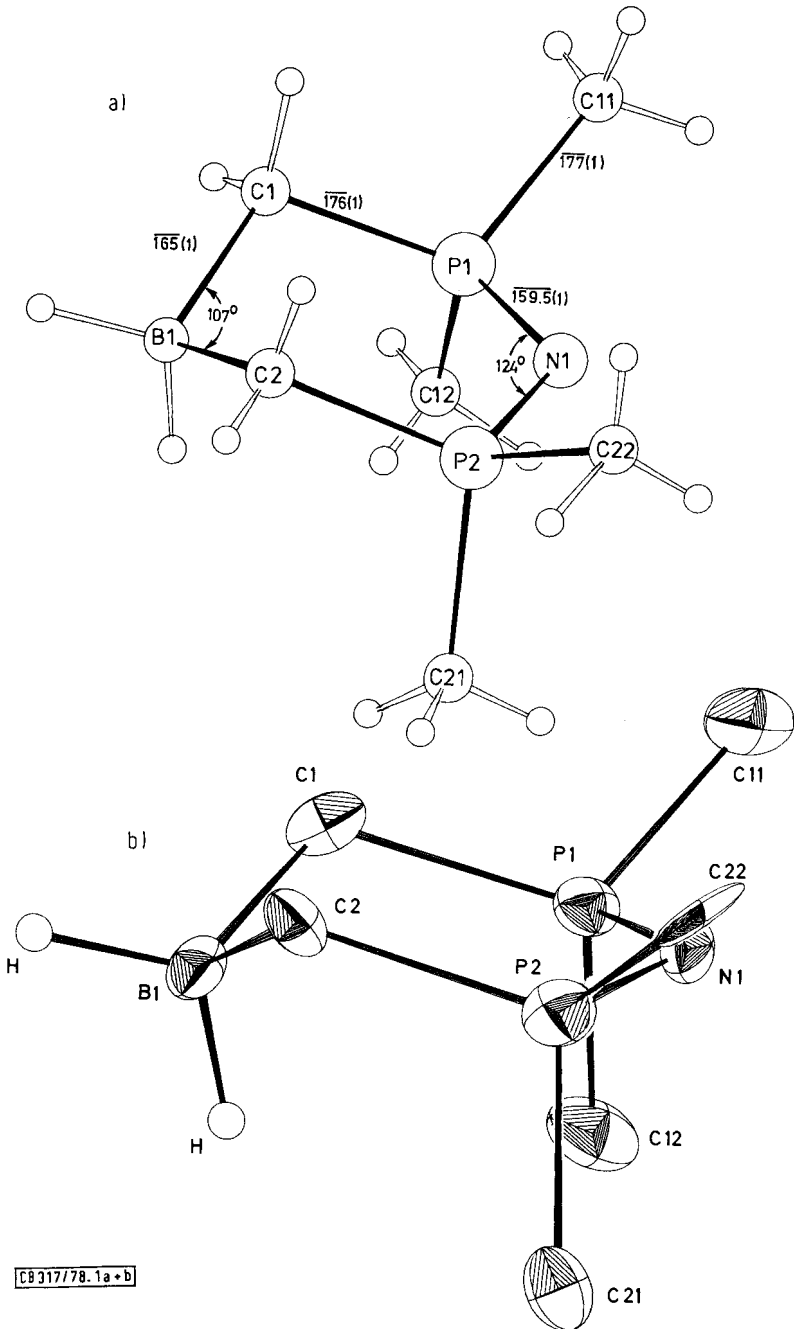
Die Abbildung zeigt eine Ansicht des Molekülaufbaus, die Tabelle enthält eine Liste der Lageparameter sowie eine Abstands- und Winkeltabelle.

##### Strukturbeschreibung

Die Verbindung besitzt eine idealisierte – nicht kristallographisch bedingte – Spiegelebene, die senkrecht zur Ringebene, durch die Atome B1 und N1 verläuft. Das Ringgerüst liegt in *Sesselkonformation* vor. Die Atome C1, C2, P1 und P2 liegen innerhalb 0.5 pm in einer Ebene, mit der die Ebenen P1, N1, P2 und C1, B1, C2 Winkel von  $24^\circ$  bzw.  $59^\circ$  einschließen. Eine analoge Geometrie wird auch in Borato-methanido- und Nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)-Komplexen von Ga, Au und Ni beobachtet, die sich aus der hier zu besprechenden Verbindung durch formalen Ersatz der  $BH_2$ -Gruppierung durch ein  $MR_2$ -Fragment ableiten lassen<sup>3-6)</sup>.

Die B-, C- und P-Atome sind nahezu ideal tetraedrisch konfiguriert.

Entsprechend der intramolekularen Ladungsverteilung (innerer Dipol: B formal negativ, P–N–P positiv) sind die B–C-Abstände gegenüber dem berechneten Einfachbindungsabstand ( $156 \text{ pm}$ )<sup>10)</sup> mit  $165 \text{ pm}$  deutlich aufgeweitet, die P–C-Abstände, wie für Phosphoniumverbindungen üblich, mit  $176(1) \text{ pm}$  (P– $CH_2$ ) bzw.  $177.9(9) \text{ pm}$  (P– $CH_3$ ) gegenüber  $187 \text{ pm}$  in  $P(CH_3)_3$  verkürzt<sup>11)</sup>. Die Betrachtung einzelner Bin-

Abb.: Molekülstruktur von  $\text{H}_2\text{B}[\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}$  (6)

Tab.: Lageparameter der Atome im Kristall des Heterocyclus 6, sowie Atomabstände und Bindungswinkel<sup>a)</sup>

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>
P1	0.3024 (2)	0.1497 (2)	0.2123 (1)	
P2	0.0081 (2)	0.2244 (2)	0.0806 (1)	
N1	0.1308 (5)	0.1157 (5)	0.1461 (4)	
C1	0.326 (1)	0.317 (1)	0.260 (1)	
C2	0.050 (1)	0.390 (1)	0.137 (1)	
B1	0.230 (1)	0.421 (1)	0.160 (1)	
C11	0.363 (1)	0.031 (1)	0.325 (1)	
C12	0.422 (1)	0.123 (1)	0.125 (1)	
C21	-0.008 (1)	0.228 (1)	-0.067 (1)	
C22	-0.173 (1)	0.166 (1)	0.085 (1)	
H1	0.25 (1)	0.40 (1)	0.08 (1)	4.0 (0)
H2	0.251 (6)	0.524 (6)	0.183 (5)	4.0 (0)
H12	0.38 (1)	0.34 (1)	0.27 (1)	4.0 (0)
H11	0.29 (1)	0.33 (1)	0.33 (1)	4.0 (0)
H21	0.02 (1)	0.40 (1)	0.19 (1)	4.0 (0)
H22	-0.01 (1)	0.44 (1)	0.09 (1)	4.0 (0)
H121	0.39 (1)	0.17 (1)	0.06 (1)	4.0 (0)
H111	0.44 (1)	0.05 (1)	0.36 (1)	4.0 (0)
H211	-0.06 (1)	0.28 (1)	-0.11 (1)	4.0 (0)
H221	-0.18 (1)	0.16 (1)	0.14 (1)	4.0 (0)
H122	0.40 (1)	0.04 (1)	0.08 (1)	4.0 (0)
H123	0.48 (1)	0.13 (1)	0.15 (1)	4.0 (0)
H112	0.33 (1)	-0.05 (1)	0.30 (1)	4.0 (0)
H113	0.31 (1)	0.03 (1)	0.37 (1)	4.0 (0)
H212	-0.03 (1)	0.15 (1)	-0.09 (1)	4.0 (0)
H213	0.078 (7)	0.266 (6)	-0.083 (5)	4.0 (0)
H222	-0.20 (1)	0.09 (1)	0.06 (1)	4.0 (0)
H223	-0.271 (7)	0.235 (6)	0.035 (5)	4.0 (0)

Atom	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
P1	2.5 (1)	3.2 (1)	3.2 (1)	0.2 (1)	0.4 (1)	0.5 (1)
P2	3.7 (1)	4.0 (1)	4.5 (1)	-0.0 (1)	0.9 (1)	0.2 (1)
N1	2.6 (2)	2.1 (2)	4.9 (3)	-0.0 (2)	-0.0 (2)	0.3 (2)
C1	3.0 (3)	4.5 (4)	4.1 (3)	-0.6 (3)	0.5 (3)	-0.1 (3)
C2	3.5 (3)	2.9 (3)	2.9 (3)	0.6 (2)	0.8 (2)	0.2 (2)
B1	3.1 (3)	2.6 (3)	4.0 (4)	-0.5 (3)	0.6 (3)	-0.3 (3)
C11	3.9 (4)	5.8 (5)	5.2 (5)	0.5 (4)	1.1 (3)	1.9 (4)
C12	3.9 (4)	6.1 (5)	4.6 (5)	0.9 (4)	0.6 (4)	0.7 (4)
C21	5.1 (4)	3.4 (3)	3.9 (4)	0.3 (3)	0.8 (3)	-0.4 (3)
C22	3.2 (3)	5.6 (5)	5.4 (5)	-1.7 (3)	1.1 (3)	0.5 (4)

Abstände in pm			Winkel in Grad	
B1-C1	165	(1)	C1-B1-C2	107.9 (6)
B1-C2	164	(1)	B1-C1-P2	110.5 (6)
B1-H1	101	(5)	B1-C2-P2	109.4 (5)
B1-H2	106	(6)	P1-N1-P2	124.6 (3)
P1-C1	174	(1)	C2-P2-N1	112.6 (7)
P1-N1	159.3	(5)		
P1-C12	177.7	(9)		
P1-C11	177.5	(9)		
P2-C2	177.3	(7)		
P2-N1	159.7	(5)		
P2-C21	177.5	(8)		
P2-C22	179.3	(9)		

<sup>a)</sup> Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

dungslängen (Tab.) zeigt, daß innerhalb dreier Standardabweichungen beide Bindungsarten nicht signifikant differieren. Mit 159.5(5) pm entspricht der gefundene P–N-Abstand vergleichbaren Werten<sup>12)</sup>, bzw. der erwähnten Nickelverbindung<sup>3)</sup>. Auch der P–N–P-Winkel von 124.6(3)° fügt sich gut in diese Reihe ein.

## V. Diskussion

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der neuen Ringverbindungen zeigen übereinstimmend, daß der Zusammenschluß von BR<sub>2</sub>-Gruppen (R = H, Alkyl) einerseits mit den isosteren [CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N- oder [CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>-Gruppen andererseits zu besonders beständigen Molekülen führt. Die formal alternierende Ladungsverteilung reduziert die Hydrid- und Carbanionaktivität der BH<sub>2</sub>- bzw. B(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen erheblich, obwohl ihre strukturellen Voraussetzungen keine nennenswerten Abweichungen von der Normalgeometrie erkennen lassen. Hierzu trägt die hohe Flexibilität der Phosphonitril-Gruppe vermutlich nicht unerheblich bei. Dieser stabilisierende Einfluß von Phosphonitril- und Phosphanboran-Einheiten sollte auch an anderen Verbindungstypen mit Vorteil genutzt werden können. Mit dem fehlenden isosteren *Methanido*-System sind wir beschäftigt.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*. Herrn Dr. B. Wrackmeyer, Universität München, danken wir für die sorgfältige Aufnahme der <sup>11</sup>B-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines und Geräte:* Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff vorgenommen, Lösungsmittel und Apparaturen waren entsprechend vorbehandelt.

MS: Varian Atlas CH 4. – IR: Perkin-Elmer 577. – NMR: Varian EM 360, Jcol C – 60 HL, Bruker HFX 90. – DSC: Perkin-Elmer DSC 2.

[*Boranatobis(dimethylphosphonium-methylid)*]-boranat, (1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diphosphonia-2,5-diboratacyclohexan) (**3a**): Zu 2.45 g (10 mmol) Bis(trimethylphosphan)boronium-bromid (**1**), suspendiert in 50 ml Tetrahydrofuran (THF), tropft man unter Rühren bei –25°C eine Pentan-Lösung von 20 mmol *tert*-Butyllithium. Anschließend wird das THF abgezogen, der Rückstand in 80 ml Benzol aufgenommen und vom LiBr abfiltriert. Zu der so erhaltenen klaren Lösung von **2** werden 1.5 g (10 mmol) Triethylamin-chlorboran gegeben und 6 h unter Rückfluß erhitzt, der LiCl-Niederschlag abfiltriert und vom Filtrat das Solvens abgezogen. Bei 60–70°C/10<sup>–2</sup> Torr sublimieren aus dem Rückstand 0.20 g (11%) **3a**, und es verbleibt ein zähes, farbloses Material. Farblose Kristalle, Schmp. 357 K (85°C, DSC). Luft- und feuchtigkeitsstabil. Gut löslich in Benzol, Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>.

MS (70 eV, 120°C): *m/e* = 176, M<sup>+</sup> (<sup>11</sup>B); 175, (M – H)<sup>+</sup> (100%); 161, (M – CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 146, (M – 2CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (jeweils mit H-ärmeren Massenzahlen); 87.5, (M – H)<sup>2+</sup>; 86.5, (M – 3H)<sup>2+</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (Benzol, TMS ext., 30°C): δCH<sub>3</sub>P = 1.11 („d“, *N* = 10.8 Hz); δCH<sub>2</sub>P = 0.81 („d“, sehr breit, nicht aufgelöst); δH<sub>2</sub>B nicht beobachtet (>2 ppm verbreitert); {<sup>31</sup>P}: s, br. s. – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ext., 30°C): δPBP = –33.8 („quint“, <sup>1</sup>J(BH) = 93, <sup>1</sup>J(PB) = 88.7); δCBC = –24.2 (tt, <sup>1</sup>J(BH) = 87.6, <sup>2</sup>J(PCB) = 4.0); {<sup>1</sup>H}: t; t. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ber., 30°C): δCH<sub>3</sub>P = 13.17 (AXX', „J(PC)“ = 46.39); δCH<sub>2</sub>P sehr stark verbreitert und verdeckt. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., 30°C): δP = –5.19 (q, <sup>1</sup>J(PB) = 89.52, <sup>2</sup>J(PCB) nicht aufgelöst, s. o.).

C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (175.8) Ber. C 40.99 H 11.47 Gef. C 41.35 H 11.55

[*Boranatobis(dimethylphosphonium-methylid)*]-dimethylboranat, (1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3-diphosphonia-2,5-diboratacyclohexan) (**3b**): Es wird wie oben verfahren und anschließend zum Lithierungsprodukt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  1.20 g (10 mmol) Bromdimethylboran in etwas THF zugegeben. Nach 10 h Rühren bei  $20^{\circ}\text{C}$  wird das THF abgezogen und das Produkt bei  $100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr sublimiert. Ausb. 0.30 g (15%). Es verbleibt ein zäher farbloser Rückstand. Resublimation bei  $40^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr. Schmp. 331 K ( $59^{\circ}\text{C}$ , DSC). Farblose, luft-, licht- und feuchtigkeitsstabile Kristalle; in organischen Solventien gut löslich.

MS (70 eV,  $150^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e = 205$ , (M + H)<sup>+</sup>; 204, M<sup>+</sup>; 203, (M - H)<sup>+</sup>; 189, (M - CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 174, (M - 2CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; 159, (M - 3CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (jeweils mit H-ärmeren Ionen). - <sup>1</sup>H-NMR (s.o.):  $\delta$  CH<sub>3</sub>P = 0.9 („d“,  $N = 10.9$ );  $\delta$  CH<sub>2</sub> nicht aufgelöst;  $\delta$  CH<sub>3</sub>B = 0.1 (breit);  $\delta$  BH<sub>2</sub> nicht lokalisiert. - <sup>11</sup>B-NMR (s.o.):  $\delta$  PBP = -34.4 („quint“,  $^1J(\text{BH}) = 93$ ;  $^1J(\text{PB}) = 88.2$ );  $\delta$  CBC = -16.6 (br. s.). - <sup>13</sup>C-NMR (s.o.):  $\delta$  CH<sub>3</sub>P = 14.89 (AXX', „ $J(\text{PC})$ “ = 41.5);  $\delta$  CH<sub>3</sub>B = 19.15 (br. s.);  $\delta$  CH<sub>2</sub>P nicht lokalisiert. - <sup>31</sup>P-NMR (s.o.):  $\delta$  P = -6.82 (q,  $^1J(\text{PB}) = 88.4$ ).

C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (203.9) Ber. C 47.14 H 11.87 Gef. C 46.58 H 11.63

[*Nitridobis(dimethylphosphonium-methylid)*]-boranat, (2,2,6,6-Tetramethyl-1-aza-2λ<sup>5</sup>-phospho-6-phosphonia-4-boratacyclohexan) (**6**): 2.0 g (12.1 mmol) Dimethyl(methylen)[(trimethylphosphoranyliden)amino]phosphoran (**4**) werden in 20 ml THF gelöst und bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit der äquimolaren Menge Methylolithium in Ether metalliert. Nach beendeter Methanentwicklung entfernt man das Lösungsmittel und suspendiert den Rückstand in 20 ml Benzol. Diese Suspension wird mit einer benzolischen Lösung von 1.8 g (12.0 mmol) Triethylamin-chlorboran versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend vom LiCl filtriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Mehrmalige Sublimation des Rückstands bei  $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  Torr ergibt 1.58 g (74%) reines **6**. Farblose, luftbeständige Kristalle, Schmp. 378 K ( $105^{\circ}\text{C}$ , DSC).

MS (70 eV,  $120^{\circ}\text{C}$ ):  $m/e = 177$  (100%), M<sup>+</sup>; 162, (M - CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.):  $\delta$  CH<sub>3</sub>P = 1.06 („d“,  $N = 12.3$ );  $\{^{31}\text{P}\}$ : s;  $\delta$  CH<sub>2</sub> = 0.84 (br. m);  $\delta$  BH<sub>2</sub> nicht lokalisiert. - <sup>11</sup>B-NMR (s.o.):  $\delta$  B = 27.0 (tt,  $^1J(\text{BH}) = 91$ ;  $^2J(\text{PCB}) = 7.32$ );  $\{^1\text{H}\}$ : t. - <sup>31</sup>P-NMR (s.o.):  $\delta$  P = 22.8 (s).

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>BNP<sub>2</sub> (177.0) Ber. C 40.72 H 10.25 Gef. C 41.08 H 10.44

## Literatur

- 1) Doppel-Ylide, VII. Mitteil.; VI. Mitteil.: H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 510 (1979).
- 2) H. Schmidbaur und H.-J. Füller, Chem. Ber. **110**, 3528 (1977).
- 3) H. Schmidbaur, H.-J. Füller, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3536 (1977).
- 4) H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977).
- 5) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H.-J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, Isr. J. Chem. **15**, 149 (1976/77).
- 6) H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert und O. Orama, Angew. Chem. **90**, 126 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 126 (1978).
- 7) Diplomarbeit G. Müller, Techn. Univ. München 1977.
- 8) H. Nöth und H. Beyer, Chem. Ber. **93**, 2251 (1960).
- 9) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- 10) Interatomic Distances, Spec. Publ. Chem. Soc., P. Sutton, Herausg., London 1965.
- 11) H. D. Springball und L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc. **60**, 996 (1938).
- 12) Zitate<sup>11-18</sup> in Lit.<sup>3</sup>.