

Beiträge zur Chemie des Bors, 170¹⁾**Synthese und Struktur eines 1,3,2,4-Diphosphadiboretans***Peter Kölle^a, Heinrich Nöth*^a und Robert T. Paine^b*Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2, undDepartment of Chemistry, University of New Mexico^b,
Albuquerque, New Mexico

Eingegangen am 17. April 1986

Contributions to the Chemistry of Boron, 170¹⁾**Synthesis and Structure of a 1,3,2,4-Diphosphadiboretane**

Dehydrohalogenation of chloro[(1,1-diethylpropyl)phosphino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**1**) produces no compound with a PB double bond but its diphosphadiboretane dimer **3**, whose crystal structure has been determined. The molecule has a crystallographic center of symmetry. Its BP bond lengths (1.916, 1.933 Å) are comparatively long, suggesting weak BP bonds.

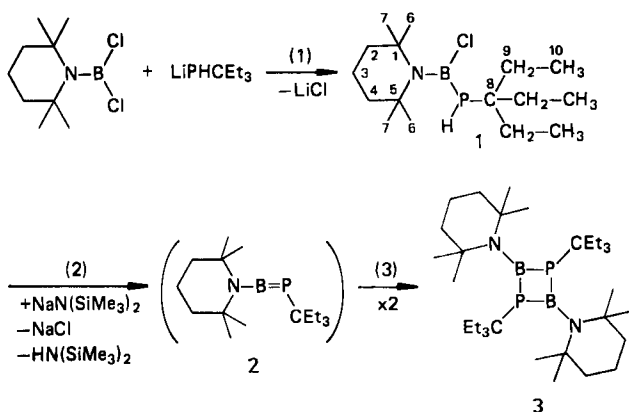
Verbindungen des Bors mit der Koordinationszahl 2 werden durch die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe (tmp-Gruppe) sterisch und elektronisch stabilisiert. Typische Beispiele für diesen kombinierten kinetischen und thermodynamischen Effekt werden durch die Beispiele $\text{tmp}_2\text{B}^{+2}$, $\text{tmpB} \equiv \text{NCMe}_3$ ³⁾ sowie $\text{tmpB} = \text{CR}_2$ ⁴⁾ repräsentiert. Da auch $\text{tmpB} = \text{S}^3$ als reaktive Spezies abgefangen werden konnte, versuchten wir, Boraphosphane vom Typ $\text{tmpB} = \text{PR}$ darzustellen.

Verbindungen mit BP-Doppelbindungen sind unseres Wissens bisher unbekannt. Beschrieben sind jedoch ihre Dimeren, d. h. Derivate des viergliedrigen 1,3,2,4-Diphosphadiboretans⁶⁾. Nach Coates und Livingstone⁷⁾ reagieren PhPH_2 und PhBCl_2 über ein 1:1-Addukt unter HCl-Eliminierung in siedendem Xylol zu $\text{PhHP} - \text{BClPh}$ und letztlich zu $(\text{PhPBPh})_2$. Fritz und Hölderich isolierten $(\text{Me}_3\text{SiPBnMe}_2)_2$ sowie $(\text{Me}_3\text{SiPBPh})_2$ bei der Reaktion von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit Me_2NBCl_2 bzw. PhBCl_2 ⁸⁾. Somit vermag weder die sperrige Me_3Si - noch die Me_2N -Gruppe ein monomeres $\text{RP} = \text{BR}'$ vor einer Dimerisierung kinetisch zu stabilisieren, d. h. man benötigt sterisch noch anspruchsvollere Substituenten.

Wir setzten daher nach Gleichung (1) (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid mit Lithio(1,1-diethylpropyl)phosphan um und erhielten das Monosubstitutionsprodukt **1**. Die HCl-Abspaltung aus **1** erfolgte mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Anstelle des Monomeren **2** erhielten wir jedoch dessen Dimeres **3**. Hierfür spricht das ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P} = -20$), das typisch für ein λ^3 -Phosphan ist, während man für **2** eine ³¹P-chemische Verschiebung bei sehr tiefem Feld in Analogie zu Phosphaethenen⁹⁾ oder Diphosphenen¹⁰⁾ erwartet. Das ¹¹B-Signal bei 66.1 ppm entspricht etwa dem von Bis(phosphino)boran $\text{Et}_2\text{NB}(\text{PEt}_2)_2$ ¹¹⁾ ($\delta^{11}\text{B} = 50.9$). Protonen- und ¹³C-NMR-Spektren von **3** stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution in Einklang, jedoch läßt sich daraus nicht ableiten,

ob die Et_3C -Substituenten am Phosphor *cis*- oder *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Ferner folgt aus den NMR-Daten auch nicht, ob der Diphosphadiboretan-Ring planar oder gewinkelt vorliegt. Aus diesem Grunde wurde die Struktur von **3** bestimmt.



Die Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 1) belegt die Planarität des Ringsystems bei *trans*-Anordnung der P-Substituenten. Das Molekül besitzt, kristallographisch bedingt, C_2 -Symmetrie. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel enthält Tab. 1.

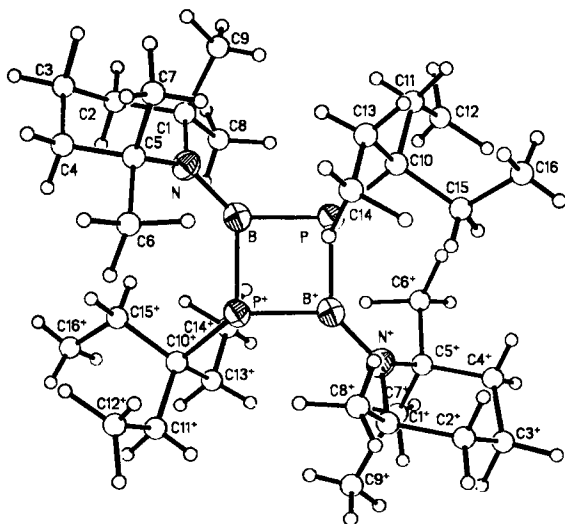


Abb. 1. ORTEP-Plot des 1,3,2,4-Diphosphadiboretans **3**. Schwingungsellipsoide sind mit 50proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die B-, P- und N-Atome mit Schwingungsellipsoiden gezeichnet

Der B_2P_2 -Ring von **3** ist nicht quadratisch, sondern geringfügig rautenförmig verzerrt, denn die beiden ermittelten Ringinnenwinkel unterscheiden sich zwar wenig, aber dennoch signifikant voneinander. Sie liegen in dem für $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{B}-\text{P} = 1.957$,

1.92, 1.92 Å) ermittelten Bereich¹²⁾. Für Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor und Phosphor sollte man aber kürzere Atomabstände erwarten, da bekanntlich die Bindung mit steigender Koordinationszahl länger wird. Vergleichbar mit dem BP-Abstand von **3** sind die BP-Bindungen im Diphosphaboriran-Derivat (tBuP)₂BNEt₂, die mit 1.892(2) und 1.893(2) Å¹³⁾ ermittelt wurden. Somit kann man die in **3** längeren BP-Bindungen (1.916, 1.933 Å) als noch schwächere BP-Bindungen ansehen, so daß die Möglichkeit bestehen könnte, aus **3** bei höheren Temperaturen die monomere Einheit freizusetzen und abzufangen¹⁴⁾.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) von **3**

Bindungslängen			
B—P	1.933(2)	B—N	1.431(2)
B ⁺ —P	1.916 (2)	P—C10	1.914(2)
N—C5	1.507(3)	N—C1	1.519(3)
C—C-Abstände: 1.490(5)–1.549(4)			
Bindungswinkel			
B—P—C10	120.4(1)	P—B—P ⁺	91.1(1)
C10—P—B ⁺	119.9(1)	N—B—P	134.0(2)
B—P—B ⁺	88.9(1)	N—B—P ⁺	134.8(2)
B—N—C1	120.1(2)	P—C10—C13	109.6(1)
C1—N—C5	116.2(1)	P—C10—C15	108.1(1)
B—N—C5	123.6(2)	P—C10—C11	109.1(1)

Tab. 2. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von **3**. Standardabweichungen in Klammern. U_{eq} -Werte in Å² $\times 10^3$

	x	y	z	U_{eq}
P	9217(1)	4529(1)	5929(1)	34(1)
B	8685(3)	3973(2)	4179(2)	32(1)
N	7249(2)	2902(1)	3313(1)	34(1)
C(1)	5302(3)	2563(2)	3361(2)	41(1)
C(2)	4096(3)	2323(3)	2050(2)	69(1)
C(3)	4297(4)	1351(3)	1140(2)	74(1)
C(4)	6272(3)	1832(2)	1111(2)	56(1)
C(5)	7550(3)	2001(2)	2372(2)	41(1)
C(6)	9487(3)	2583(2)	2245(2)	60(1)
C(7)	7296(3)	594(2)	2765(2)	57(1)
C(8)	5120(3)	3793(2)	4014(2)	61(1)
C(9)	4594(4)	1358(3)	4031(3)	72(1)
C(10)	9454(3)	3283(2)	7056(2)	45(1)
C(11)	7724(4)	2754(3)	7523(2)	65(1)
C(12)	7284(4)	3798(3)	8221(3)	84(2)
C(13)	9601(4)	2034(2)	6381(2)	55(1)
C(14)	11300(4)	2274(2)	5960(2)	67(1)
C(15)	11156(4)	4036(2)	8114(2)	61(1)
C(16)	11581(5)	3172(3)	9088(3)	101(2)

Die BN-Bindung in **3** ist für eine Monoaminoboran-Einheit mit 1.431 Å relativ lang¹⁵⁾. Dies ist nicht unerwartet, da die NC1C5-Ebene um 46.5° gegen die B₂P₂-Ebene verdrillt ist und daher keine optimalen Bedingungen für eine starke BN- π -Bindung gegeben sind. Noch stärker verdrillt ist der tmp-Rest im 1,3,2,4-Diazadiboretidin (tmpBN₂CM₃)₂, dem Ring-N-Analogen zu **3**. Dementsprechend wurde dort der vergleichbare Bor-Stickstoff-Abstand mit 1.46 Å gefunden¹⁶⁾.

Das Diphosphadiboretan **3** ist damit das erste strukturell und NMR-spektroskopisch vollständig charakterisierte Derivat dieser Verbindungsklasse¹⁷. Das von Coates und Livingstone⁷) beschriebene (PhBPPh)₂ bedarf der weiteren Absicherung, während die von Fritz und Hölderich dargestellten Verbindungen (Me₃SiPBNMe₂)₂ und (Me₃SiPBPh)₂ massenspektrometrisch sowie ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch eindeutig als Diphosphadiboretane erkannt sind⁸).

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*. Herzlicher Dank gebührt auch der *NATO* für die Bereitstellung eines Stipendiums, das die Zusammenarbeit unserer Forschungsgruppen in Albuquerque und München ermöglicht. Für geschickte experimentelle Mitarbeit danken wir Frau *U. Stara*.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff oder i. Vak. und unter rigiden wasserfreien Bedingungen durchgeführt. ¹¹B-NMR-Spektren dienen zur Kontrolle des Reaktionsablaufs. — Geräte: Jeol FX 90 (¹H), Bruker WP 200 (¹¹B, ¹³C, ³¹P); Varian CH 7 (MS), Syntex-P 3-Diffraktometer, SHELXTL-Programme zur Strukturlösung.

Chloro[(1,1-diethylpropyl)phosphino] (2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1): Zu einer Lösung von 10.8 g (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid (48.7 mmol) in 100 ml Hexan tropfte man unter Rühren in etwa 30 min eine Suspension von 6.73 g Li(H)PC(C₂H₅)₃ (48.7 mmol, dargestellt aus H₂PC(C₂H₅)₃)¹⁸ und LiC₄H₉ in Hexan) in 60 ml Hexan. Nach 14 h wurde das Unlösliche abgetrennt und alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende zitronengelbe Öl erstarrte bei längerem Stehenlassen. Umlösen aus wenig Hexan lieferte 12.8 g **1** (83%) vom Schmp. 55–59°C. — δ¹¹B: 46.1, h_{1/2} 325 Hz; δ³¹P: –88.2, h_{1/2} 65 Hz, J(PH) 230 Hz; δ¹³C: (tmp) 57.1 (C-1,5), 35.9 (C-2,4), 31.8, 31.7 (C-6,7), 14.7 (C-3); (CEt₃) 43.2 (C-8), 30.2 (C-9), 8.9 (C-10).

C₁₆H₃₄BClNP (317.7) Ber. C 60.49 H 10.79 N 4.41 Gef. C 56.29 H 10.26 N 4.56

1,3-Bis(1,1-diethylpropyl)-2,4-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan (3): Eine Lösung von 1.53 g **1** (4.8 mmol) in 40 ml Benzol wurde unter Rühren in 20 min mit einer Lösung von 0.80 g NaN(SiMe₃)₂ in 20 ml Benzol versetzt. Nach 4 d Rühren war die Umsetzung vollständig. Nach Abtrennen des Unlöslichen und Abdensieren der Lösungsmittel i. Vak. (im Kondensat ist ¹H-NMR-spektroskopisch HN(SiMe₃)₂ nachweisbar) wurde der feste Rückstand mit 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.03 g (76%) zitronengelbe Kristalle, Schmp. 169–171°C. — δ¹¹B: 66.1, h_{1/2} 320 Hz; δ³¹P: –20, h_{1/2} 80 Hz; δ¹³C: (tmp) 54.9 (C-1,5), 39.8 (C-2,4), 33.2, 29.8 (C-6,7), 18.0 C3; (CEt₃) 53.1 (C-8), 36.2 (C-9), 9.3 (C-10).

C₃₂H₆₆B₂N₂P₂ (562.5) Ber. C 68.33 H 11.83 N 4.98 Gef. C 66.69 H 11.94 N 5.20

Röntgenstrukturanalyse von 3: C₃₂H₆₆B₂N₂P₂, *M* = 562.45, *a* = 8.186(2), *b* = 10.613(3), *c* = 11.279(3) Å, α = 93.22(2)°, β = 102.81(2)°, γ = 110.75(2)°, *V* = 883.7(4) Å³, *d_r* = 1.06; *Z* = 1, μ = 1.40 cm⁻¹, *F*(000) = 311.96. — Angaben zur Datensammlung: Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.4 mm, Meßgeschwindigkeit 2.6–29.3°/min; Scan/Untergrund 1.6/0.5°; Profile-Fitting-Methode. 2Θ-Bereich 3–50°; keine Absorptionskorrektur, 3493 gemessene Reflexe, davon 142 Kontrollreflexe. Von 3219 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 2699 mit *I* ≥ 2.5σ(*I*) als beobachtet eingestuft. — Strukturlösung: Nach Datenreduktion mit direkten Methoden. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome mit fixiertem *U_i* ≈ 1.2 *U_{eq}*(C) verfeinert. Konvergenz bei *R* = 0.047, *R_w* = 0.051 mit *R_w* = Σ(Δ*F*/√*w*)/Σ|*F_o*|

\sqrt{w} und $1/w = \sigma(F) + 0.00071 (F)^2$. Das Parameter-zu-Reflex-Verhältnis betrug dabei 1:9.96. Tab. 2 enthält die Ortskoordinaten und U_{eq} -Werte der Nichtwasserstoffatome¹⁹⁾.

- ¹⁾ 169. Mitteilung: *H. Nöth, H. Prigge* und *A.-R. Rotsch*, Chem. Ber. **119**, 1361 (1986).
- ²⁾ *H. Nöth, B. Rasthofer* und *S. Weber*, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1058 (1984).
- ³⁾ *H. Nöth* und *S. Weber*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1460 (1983).
- ⁴⁾ *B. Glaser* und *H. Nöth*, Angew. Chem. **97**, 424 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 416 (1985).
- ⁵⁾ *H. Nöth* und *U. Wietelmann*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁶⁾ Außerdem wurde kürzlich über ein 1,2,3,4-Diphosphadiboretan-Derivat berichtet: *M. Baudler* und *M. Hintze*, Z. Anorg. Allg. Chem. **522**, 184 (1985).
- ⁷⁾ *G. E. Coates* und *J. G. Livingstone*, J. Chem. Soc. **1961**, 5053.
- ⁸⁾ *G. Fritz* und *W. Hölderich*, Z. Anorg. Allg. Chem. **431**, 61 (1977).
- ⁹⁾ *R. Appel, F. Knoll* und *I. Ruppert*, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- ¹⁰⁾ *A. H. Cowley, J. E. Kildruff, S. K. Mehrotra, N. C. Norman* und *M. Pakulski*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 528; *G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Majid* und *J.-P. Majoral*, Tetrahedron Lett. **23**, 3567 (1982).
- ¹¹⁾ *W. Becker* und *H. Nöth*, Chem. Ber. **105**, 1962 (1972).
- ¹²⁾ *L. Black* und *R. C. Taylor*, Acta Cryst., Sect. B **31**, 1116 (1975).
- ¹³⁾ *M. Fehér, R. Fröhlich* und *K. F. Tebbe*, Z. Anorg. Allg. Chem. **474**, 31 (1981).
- ¹⁴⁾ Im 15-eV-Massenspektrum besitzt der Molekülpeak eine relative Intensität < 1%. Basispeak ist tmpBPCEt_3^+ . Dies legt nahe, daß **3** bei höherer Temperatur monomerisiert.
- ¹⁵⁾ Dieser Abstand entspricht der BN-Bindung in $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (*G. Schmid, R. Boese* und *D. Bläser*, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 692 (1982)), dessen NC_2 -Ebenen um durchschnittlich 32° gegen die BN_3 -Ebene verdreht sind. Der BN-Bindung wird noch ein gewisser BN- π -Bindungsanteil zugeschrieben. Somit legt der BN-Abstand in **3** ebenfalls noch einen nicht vernachlässigbaren π -Bindungsanteil in der exocyclischen BN-Bindung nahe. Im Vergleich mit einem planaren Monoaminoboran (BN-Bindungslängen 1.36–1.40 Å) ist der für **3** gefundene Abstand aber relativ lang.
- ¹⁶⁾ *H. Nöth, M. Schwartz* und *S. Weber*, Chem. Ber. **118**, 4716 (1985).
- ¹⁷⁾ 1,3,2,4-Diphosphadiboretane mit sperrigen Substituenten haben auch *A. H. Cowley* und Mitarbeiter röntgenographisch charakterisiert. Privatmitteilung, 28.4.1986.
- ¹⁸⁾ *A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt* und *K. Issleib*, Phosphorus Sulfur **17**, 237 (1983).
- ¹⁹⁾ Weitere Daten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51610, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[78/86]