

# Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborole – Herstellung, Charakterisierung und Umwandlungen<sup>1a)</sup>

Roland Köster<sup>a,a</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup>, Gerhard Müller<sup>a,1b)</sup>, Roland Boese<sup>b</sup> und Bernd Wrackmeyer<sup>c</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

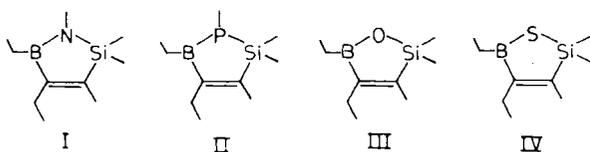
Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>c</sup>,  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 15. Februar 1988

Aus den (*Z*)-2-Boryl-1-silylethen-Derivaten  $\text{ClB}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CRSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  [ $\text{R} = \text{CH}_3$ : **A**;  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ : **B**] erhält man mit  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  die dimeren 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborole  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BC}_2\text{H}_5]_2$  [ $\text{R} = \text{CH}_3$ : (**1a**)<sub>2</sub>;  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ : (**1b**)<sub>2</sub>] mit 70–80% Ausbeute. Festes (**1a**)<sub>2</sub> liegt als *trans*-Isomer mit ( $\text{PB}$ )<sub>2</sub>-Ring vor (Röntgenstrukturanalyse). Aus (**1a**)<sub>2</sub> erhält man mit  $\gamma$ -Picolin ( $\gamma$ -Pic) festes  $\gamma$ -Pic-**1a**, mit Trimethylphosphan (TMP) das leicht dissoziierende TMP-**1a**. Mit Methylentriphenylphosphoran (MTPP) wird aus (**1a**)<sub>2</sub> unter Methylen-Wanderung *trans*-Bis(4,5-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin) (**2a**) (Röntgenstrukturanalyse) gebildet. (**1a**)<sub>2</sub> reagiert mit Trimethylamin-*N*-oxid (TMANO) unter  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P/O}$ -Austausch zu  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)$  (**3a**) und  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OBC}_2\text{H}_5$  (**3'a**), mit  $\gamma$ -Picolin-*N*-oxid (PNO) zu  $\gamma$ -Pic-**3a**. Dabei entstehen jeweils  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$  (**4**, **4'**, **4''**;  $n = 4-6$ ). (**1a**)<sub>2</sub> bildet mit Elektrophilen 1:1-Additionsverbindungen (**1a-AlCl<sub>3</sub>**; **1a-MeI**). Mit  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$  gewinnt man aus (**1a**)<sub>2</sub> unter B/Al-Austausch kristallisiertes  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlC}_2\text{H}_5]_2$  (**5a**)<sub>2</sub>. (**1a**)<sub>2</sub> reagiert mit Methanol unter Ringöffnung in hoher Ausbeute zum (*Z*)-2-Boryl-1-silylethen-Derivat  $\text{CH}_3\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$  (**6a**) und Phenylphosphan (**7**). Mit Acetylaceton erhält man aus (**1a**)<sub>2</sub> unter  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P/O}$ -Austausch ein Gemisch aus **3a** und (*Z/E*)-4-(Phenylphosphino)-3-penten-2-on (**8**). – Die <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-, <sup>31</sup>P-NMR-Daten der dimeren  $\text{C}_2\text{SiPB}$ - und  $\text{C}_2\text{SiPCB}$ -Ringe werden mit denen der einfach ungesättigten  $\text{C}_2\text{SiElB}$ -Cyclen [ $\text{El} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$ ] verglichen.

In vorangegangenen Mitteilungen berichteten wir über einfach ungesättigte, fünfgliedrige  $\text{C}_2\text{SiElB}$ -Ringverbindungen vom Typ **I** ( $\text{El} = \text{N}$ )<sup>2)</sup>, **III** ( $\text{El} = \text{O}$ )<sup>3)</sup> und **IV** ( $\text{El} = \text{S}$ )<sup>4)</sup>, für die wir uns u. a. wegen ihres Modellcharakters als  $\sigma$ - und  $\pi$ -Komplexpартner interessieren.



2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborole des Typs **II** ( $\text{El} = \text{P}$ ) waren bis zu unserer ersten Notiz<sup>2a)</sup> über diese Verbindungs-

## Organosubstituted 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaboroles – Preparation, Characterization, and Transformations<sup>1a)</sup>

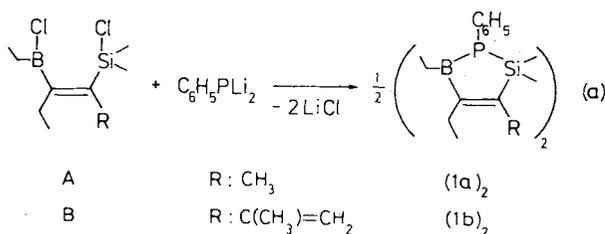
The dimeric 4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaboroles  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$  [ $\text{R} = \text{CH}_3$ : (**1a**)<sub>2</sub>;  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ : (**1b**)<sub>2</sub>] are prepared in yields of 70–80% from the acyclic (*Z*)-2-boryl-1-silylethene derivatives  $\text{ClB}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CRSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  [ $\text{R} = \text{CH}_3$ : **A**;  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ : **B**] with  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ . The solid (**1a**)<sub>2</sub> is the *trans* isomer with a ( $\text{PB}$ )<sub>2</sub> ring (X-ray analysis). (**1a**)<sub>2</sub> forms the solid  $\gamma$ -Pic-**1a** with  $\gamma$ -picoline ( $\gamma$ -Pic), with trimethylphosphane (TMP) the easily dissociating TMP-**1a**. *trans*-Bis(4,5-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin) (**2a**)<sub>2</sub> (X-ray analysis) is obtained by methylene migration from (**1a**)<sub>2</sub> and methylentriphenylphosphorane (MTPP). (**1a**)<sub>2</sub> reacts with trimethylamine *N*-oxide (TMANO) by  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P/O}$ -exchange to form  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BC}_2\text{H}_5$  (**3a**) and  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OBC}_2\text{H}_5$  (**3'a**), whereas (**1a**)<sub>2</sub> and  $\gamma$ -picoline *N*-oxide (PNO) give  $\gamma$ -Pic-**3a** and  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$  (**4**, **4'**, **4''**;  $n = 4-6$ ). (**1a**)<sub>2</sub> and electrophiles react to 1:1 addition compounds (**1a-AlCl<sub>3</sub>**; **1a-MeI**). The crystalline  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$  (**5a**)<sub>2</sub> is prepared by B/Al exchange from (**1a**)<sub>2</sub> and  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ . (**1a**)<sub>2</sub> reacts with methanol by ring opening to give the (*Z*)-2-boryl-1-silylethene derivative  $\text{CH}_3\text{OB}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$  (**6a**) and phenylphosphane (**7**) in high yield. (**1a**)<sub>2</sub> and acetylacetone undergo  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P/O}$  exchange giving a mixture of **3a** and (*Z/E*)-4-(phenylphosphino)-3-penten-2-one (**8**). – The <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-, <sup>31</sup>P-NMR data of the dimeric  $\text{C}_2\text{SiPB}$  and  $\text{C}_2\text{SiPCB}$  rings are compared and discussed together with the data of the unsaturated  $\text{C}_2\text{SiElB}$  rings [ $\text{El} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$ ].

klasse unbekannt. Wir beschreiben jetzt Hexaorgano-Derivate dieser Organobor-Heterocyclen.

## Herstellung der Hexaorgano-2,5-dihydro-1,2,5-phosphasilaborole (**1a**)<sub>2</sub> und (**1b**)<sub>2</sub>

Organobor-Phosphor-Heterocyclen sind im Gegensatz zu den entsprechenden Organobor-Stickstoff-Verbindungen bisher kaum beschrieben worden<sup>5)</sup>. Verbindungen mit der  $\text{B}_2\text{P}$ -Gruppierung lassen sich bekanntlich aus Halogenboranen mit  $\text{Li}_2\text{PAr}$ -Reagenzien<sup>6-8)</sup> herstellen. Wir haben die Dichlor-Verbindungen<sup>3,4)</sup> **A** bzw. **B** mit Dilithiumphenylphosphid in THF bei Raumtemperatur oder in siedendem Benzol nach Gl. (a) umgesetzt und erhielten substituierte

2,5-Dihydro-1,2,5-phosasilaborole als neue Ringverbindungen.

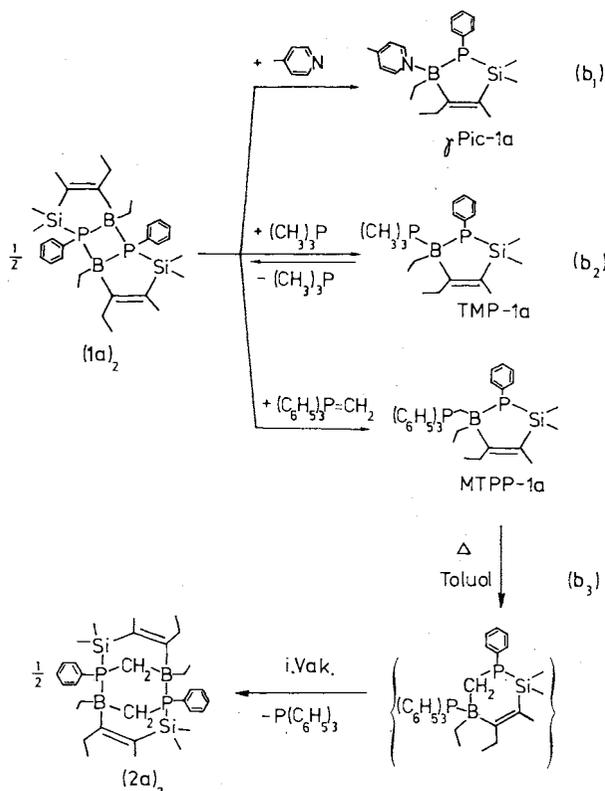


Die aus den Lösungen als feste Dimere mit PB-Koordinationsbindungen anfallenden (1a)<sub>2</sub> und (1b)<sub>2</sub> gewinnt man mit Ausbeuten von 70–80%. Das aus Benzol umkristallisierte feste (1a)<sub>2</sub> liegt in der *trans*-Form vor (Röntgenstrukturanalyse, vgl. Abb. 1). Auch in Lösung ist (1a)<sub>2</sub> aufgrund der NMR-spektroskopischen Befunde (vgl. Tab. 2, 3) einheitlich. Offensichtlich bildet sich kein *cis*-(1a)<sub>2</sub>.

### Reaktionen der Hexaorgano-2,5-dihydro-1,2,5-phosasilaborole

#### (1a)<sub>2</sub> mit Nucleophilen

(1a)<sub>2</sub> geht mit überschüssigem  $\gamma$ -Picolin ( $\gamma$ -Pic) in Toluol bei Raumtemp. in Lösung. Beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert die gelbe, scharf schmelzende 1:1-Additionsverbindung  $\gamma$ -Pic-1a mit hoher Ausbeute aus; vgl. Gl. (b)<sub>1</sub>. Unseres Wissens sind Organobor-Phosphor-Heterocyklen mit am Bor-Atom koordinierter Lewisbase<sup>9</sup> im Gegensatz zu den zahlreichen Lewisbase-Organobor-Stickstoff-Heterocyklen bisher noch nicht beschrieben worden.



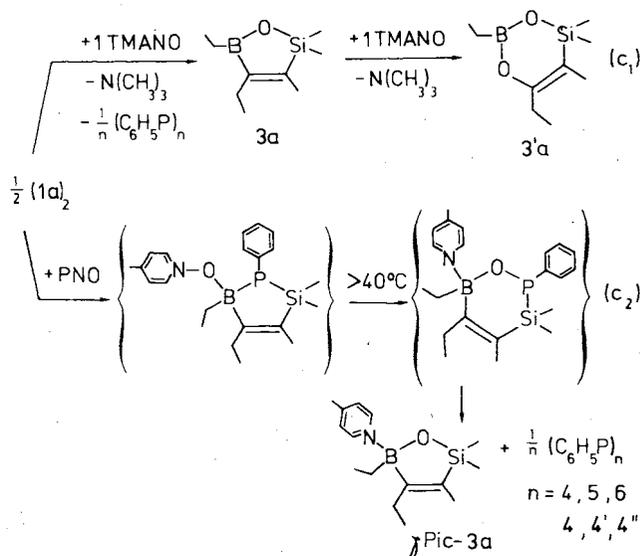
Das dimere (1a)<sub>2</sub> wird auch von Trimethylphosphan (TMP) gespalten. In Toluol erhält man allerdings Lösungen, in denen auch bei einem großen Überschuß an TMP die Additionsverbindung TMP-1a mit (1a)<sub>2</sub> und TMP im Gleichgewicht steht; vgl. Gl. (b)<sub>2</sub>.

TMP-1a gehört zur Verbindungsklasse der Phosphan-Diorgano-phosphino-borane<sup>9</sup>, die bisher ebenfalls nicht bekannt waren.

Aus Methylentriphenylphosphoran (MTPP) und (1a)<sub>2</sub> entsteht in Toluol bei Raumtemp. eine gelbe Lösung, aus der sich mit hoher Ausbeute blaßgelbes, festes MTPP-1a isolieren läßt. Die zwitterionische 1:1-Additionsverbindung ist wie andere Verbindungen dieses Typs<sup>10,11</sup> temperaturempfindlich und wandelt sich in Toluol nach Gl. (b)<sub>3</sub> praktisch quantitativ um: Unter Einschub der exocyclischen Methylengruppe zwischen das Bor- und Phosphor-Atom des Fünfrings bildet sich vermutlich über TPP-2a das farblose, feste, schwerlösliche *trans*-Dimer (2a)<sub>2</sub> (vgl. Röntgenstrukturanalyse, Abb. 2). Aus Toluol kristallisiert die Verbindung als (2a)<sub>2</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> mit 84% Ausbeute aus. Beim Erhitzen auf ca. 120°C im Vakuum kann das Kristall-Toluol von (2a)<sub>2</sub> entfernt werden.

(1a)<sub>2</sub> reagiert mit Trimethylamin-*N*-oxid (TMANO) nach Gl. (c)<sub>1</sub> bzw. mit Picolin-*N*-oxid (PNO) nach Gl. (c)<sub>2</sub><sup>12</sup>. Aus den zwitterionischen (*N*-Oxid-1a)-Additionsverbindungen<sup>13</sup> bildet sich nach Gl. (c)<sub>2</sub> unter O-Wanderung vermutlich zunächst der instabile C<sub>2</sub>SiPOB-Sechsring, aus dem sich unter Eliminierung der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P-Gruppierung pentaalkylsubstituiertes 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol (3a)<sup>3</sup> bildet. Einwirken von 2 mol TMANO auf (1a)<sub>2</sub> bei 80–90°C in Toluol führt nach Austreiben des Trimethylamins zu einem etwa äquimolaren Gemisch aus 3a und dem zweifach oxidierten 3'a (<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-NMR, MS); vgl. Gl. (c)<sub>1</sub>. Mit PNO erhält man dagegen farbloses  $\gamma$ -Pic-3a. 3'a läßt sich aus (1a)<sub>2</sub> mit PNO nicht herstellen. Bekanntlich werden die zweite und dritte BC-Bindung der Triorganoborane von PNO nicht oxidiert<sup>12</sup>.

Aus den bei der *N*-Oxid-Oxidation freigesetzten Phenylphosphor-Fragmenten bilden sich die Cyclooligomeren

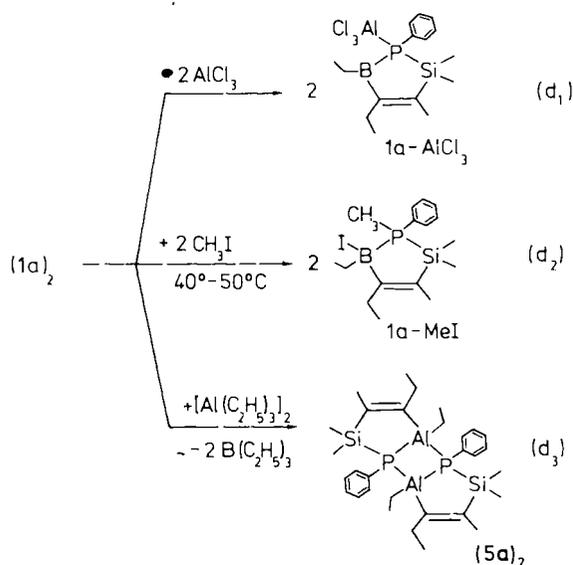


$(C_6H_5P)_n$  <sup>14)</sup> mit  $n = 4$  (**4**), 5 (**4'**) und 6 (**4''**). Dieselben Oligomeren werden auch aus  $(1a)_2$  mit elementarem Schwefel oder Selen gebildet <sup>15)</sup>.

Die farblose Suspension von  $(1a)_2$  in Toluol reagiert mit molekularem Sauerstoff erst bei Raumtemperatur. Dabei werden exotherm 2.2 mol  $O_2$  pro mol **1a** aufgenommen. Die entstehende gelbe Lösung mit <sup>11</sup>B-NMR-Signalen bei 30, 17 und 0 ppm haben wir nicht weiter untersucht.

#### $(1a)_2$ und $(1b)_2$ mit Elektrophilen

$(1a)_2$  reagiert bei  $-30^\circ C$  mit Aluminiumtrichlorid in Toluol nach Gl. (d<sub>1</sub>) unter quantitativer Bildung von farblosem, viskosflüssigem **1a-AlCl<sub>3</sub>**, dessen Struktur aufgrund der NMR-Befunde (vgl. Tab. 2 und 3) den AlCl<sub>3</sub>-Verbindungen mit den entsprechenden C<sub>2</sub>SiNB<sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>SiOB<sup>3-</sup>- oder C<sub>2</sub>SiSB<sup>4-</sup>-Cyclen analog sein sollte.



$(1b)_2$  bildet mit AlCl<sub>3</sub> die Verbindung **1b-AlCl<sub>3</sub>** (vgl. Tab. 3). 1:1-Additionsverbindungen von Diorganobor-Phosphor-Verbindungen mit AlCl<sub>3</sub> waren im Gegensatz zu den zahlreichen R<sub>2</sub>BN-AlCl<sub>3</sub>-Verbindungen <sup>16)</sup> u. W. bisher nicht bekannt.

In siedendem Iodmethan erhält man aus  $(1a)_2$  eine farblose, klare Lösung, aus der nach Gl. (d<sub>2</sub>) nahezu quantitativ farbloses festes **1a-MeI** isoliert werden kann, das zur Verbindungsklasse der Triorganophosphan-Halogen-diorganoborane <sup>17)</sup> gehört.

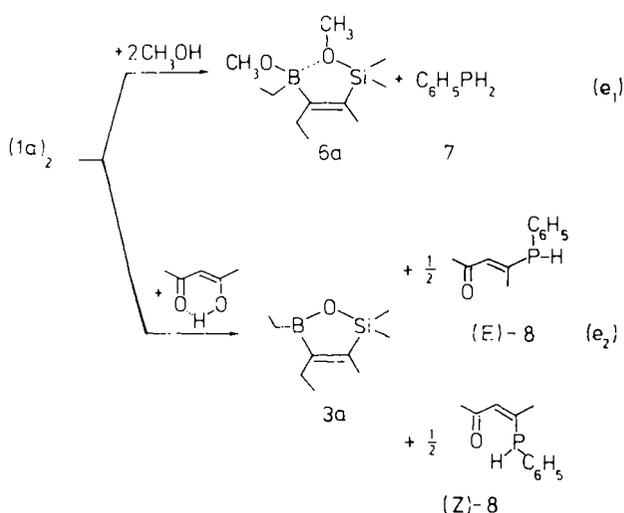
Läßt man auf  $(1a)_2$  in Toluol bei Raumtemp. Triethylaluminium im Überschuß einwirken, so ist in der farblosen Lösung sofort Triethylboran nachweisbar (<sup>11</sup>B-NMR). Aus dem Gemisch kann mit ca. 30% Ausbeute das farblose, feste Dimer  $(5a)_2$  isoliert werden, das sich unter C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>B/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Al-Austausch <sup>18)</sup> nach Gl. (d<sub>3</sub>) gebildet hat.

Der B/Al-Austausch läßt sich <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgen. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale verschiedener Zwischenverbindungen sind zu beobachten. Als Produkt werden vermutlich Dimere und Trimere gebildet. Die isolierte Verbindung  $(5a)_2$  ist offensichtlich das am leichtesten kristallisierende (*trans*?)-Dimer.

$(1a)_2$  reagiert mit metallischem Kalium bei  $-70^\circ C$  in Tetrahydrofuran unter Bildung einer grünweißen Suspension. Beim Erwärmen auf ca.  $-10^\circ C$  wird das Gemisch nahezu farblos. Nach 3 Tagen bei Raumtemp. ist annähernd die doppelte Menge Kalium-Metall pro mol **1a** in Lösung gegangen. Man beobachtet ein breites ( $h_{1/2} = 450$  Hz) <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $-2.9$  ppm sowie vier <sup>31</sup>P-Resonanzen im Bereich von  $-135$  bis  $-250$  ppm.

#### $(1a)_2$ mit protonenhaltigen Verbindungen

Tropft man zu 1 mol  $(1a)_2$  in Toluol ca. 4 mol Methanol, so erhält man eine farblose Lösung, in der nach Erwärmen auf  $60^\circ C$  entsprechend Gl. (e<sub>1</sub>) **6a** <sup>4)</sup> und Phenylphosphan (**7**) NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind. Die P-Si- und P-B-Bindungen von **1a** werden protolytisch somit glatt gespalten.



Anders reagiert  $(1a)_2$  mit Acetylaceton in Toluol bei  $20-70^\circ C$ . Es erfolgt Austausch der Phenylphosphor-Gruppe von **1a** gegen ein Sauerstoff-Atom des Acetylacetons, vermutlich in Analogie zum postulierten Reaktionsverlauf bei der entsprechenden C<sub>2</sub>BNSi-Verbindung <sup>3)</sup>. Man erhält nach Gl. (e<sub>2</sub>) in hohen Ausbeuten das substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **3a** und das bisher unbekannte 4-(Phenylphosphino)-3-penten-2-on (**8**). **8** fällt als (*Z/E*)-Isomerengemisch an, das in kondensierter Phase bei Raumtemperatur nicht stabil ist, im Vakuum aber unzersetzt destilliert werden kann.

### Charakterisierung der Hexaorgano-2,5-dihydro-1,2,5-phosphasilaborole und der Umwandlungsprodukte

#### Massenspektrometrische Messungen

Die in Tab. 1 zusammengestellten Angaben über die Massenspektren bestätigen die Zusammensetzung von **1a**, **1b**, **1a-MeI**, **2a** und  $(5a)_2$ . Die Additionsverbindungen  $\gamma$ -Pic-**1a** und TMP-**1a** lassen sich wegen Dissoziation massenspektrometrisch als solche nicht nachweisen. Bei  $(1a)_2$ ,  $(1b)_2$  und  $(2a)_2$  tritt im Gegensatz zu  $(5a)_2$  keine Molekülmasse auf. Aus einigen Bruchstückmassen kann auf die bevorzug-

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren

Verbindung		Gef. m/z (% rel. Intensität) <sup>a)</sup>		
Nr.	Molmasse	M <sup>+</sup>	Basispeak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
( <u>1a</u> ) <sub>2</sub>	548.4	M/2 (100)	274	259 (B <sub>1</sub> , 8), 246
( <u>1b</u> ) <sub>2</sub>	600.4	M/2 (100)	300	285 (22), 272 (33), 271 (36), 257 (24), 135 (B <sub>0</sub> , 86)
<u>1a</u> -MeI	416.2	n.b.	261	387 (B <sub>1</sub> , 7), 289 (B <sub>1</sub> , 97), 135 (B <sub>0</sub> , 38), 97 (B <sub>0</sub> , 38)
( <u>2a</u> ) <sub>2</sub>	576.6	M/2 (59)	135 (B <sub>0</sub> )	273 (B <sub>1</sub> , 14), 260 (22), 259 (41), 245 (22)
( <u>5a</u> ) <sub>2</sub>	580.8	580 (2)	551	565 (3), 290 (7), 261 (12), 193 (27)

<sup>a)</sup> EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten natürlichen Isotop <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>14</sup>N, <sup>28</sup>Si u. s. w.

ten Abspaltungen von Methyl- und Ethylgruppen aus den Molekülen **1a**, **1b** bzw. **2a** oder (**5a**)<sub>2</sub> geschlossen werden. **4** und **4'** wurden an Hand der Molekülmassen (432, 540) identifiziert.

#### Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Sämtliche <sup>1</sup>H-NMR-Signale der neu hergestellten Verbindungen (vgl. Tab. 2) liegen im Erwartungsbereich und lassen sich mit den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen der

entsprechenden Stickstoff<sup>2)</sup>, Sauerstoff<sup>3)</sup>- oder Schwefel<sup>4)</sup>-Heterocyclen gut korrelieren. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (**1a**)<sub>2</sub> und (**1b**)<sub>2</sub> folgt, daß die Phosphor-Verbindungen auch in Lösung dimer sind. Wie bei den Additionsverbindungen **1a**-AlCl<sub>3</sub> oder  $\gamma$ -Pic-**1a** beobachtet man auch hier zwei Signale für die H-Atome der beiden diastereotopen Methylgruppen am Silicium-Atom.

*NMR-Spektroskopie der Gerüstatome:* In Tab. 3 findet man die <sup>13</sup>C- und Heteroatom-NMR-Daten der dimeren C<sub>2</sub>BPSi-Verbindungen (**1a**)<sub>2</sub>, (**1b**)<sub>2</sub> und ihrer Derivate.

*Chemische Verschiebungen [ $\delta(^{11}\text{B})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{29}\text{Si})$ ,  $\delta(^{31}\text{P})$ ]:* Die <sup>11</sup>B-Resonanzen bei hohem Feld belegen die dimeren Strukturen (**1a**)<sub>2</sub>, (**1b**)<sub>2</sub>, (**2a**)<sub>2</sub> sowie die Adduktbildung am Bor-Atom (**1a**-MeI,  $\gamma$ -Pic-**1a**, TMP-**1a**, MTPP-**1a**) in Lösung. Die Entschirmung der <sup>11</sup>B-Kerne in **1a**-AlCl<sub>3</sub>, **1b**-AlCl<sub>3</sub> ist dagegen nur mit der trigonal planaren Umgebung der Bor-Atome vereinbar<sup>19a,b)</sup>. Auffällig ist die geringe Abschirmung der <sup>11</sup>B-Kerne in den AlCl<sub>3</sub>-Addukten trotz der Nachbarschaft zur C=C-Bindung. In dem AlCl<sub>3</sub>-Addukt eines 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborols (siehe unten) findet man  $\delta(^{11}\text{B})$  bei 60.8 ppm. Da signifikante  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem trigonalen Bor-Atom und den Heteroatomen Stickstoff oder Phosphor in den AlCl<sub>3</sub>-Addukten auszuschließen sind, bleibt nur die Natur der  $\sigma$ -Bindungen als Erklärung für die Entschirmung der <sup>11</sup>B-Kerne in **1a**-AlCl<sub>3</sub> bzw. **1b**-AlCl<sub>3</sub>. Das Ausmaß der Entschirmung hängt mit der magnetfeldinduzierten Mischung von Grund- und angeregten Zuständen zusammen, wobei z. B.  $\sigma \rightarrow \pi^*$ - oder

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (200 MHz) der C<sub>2</sub>SiPB-, C<sub>2</sub>SiPCB- und C<sub>2</sub>SiPAI-Verbindungen (**1**)<sub>2</sub>, (**2a**)<sub>2</sub> und (**5a**)<sub>2</sub> (LM = Lösungsmittel)

Verbindung	LM	$\delta$ <sup>1</sup> H (ppm) [ <sup>n</sup> J <sub>PH</sub> (Hz)]					
		H <sup>ar</sup> (ppm)	H <sup>2'</sup>	H <sup>3'</sup> , H <sup>3''</sup> , H <sup>3'''</sup>	H <sup>4'</sup> , H <sup>4''</sup>	H <sup>5'</sup> , H <sup>5''</sup>	H <sup>x</sup>
( <u>1a</u> ) <sub>2</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.27	0.79 [2.5] 0.20 [1.8]	1.76 [2.9]	1.16 0.64	1.10 0.46	-
( <u>1b</u> ) <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	7.49; 7.1	0.80 [2.5] 0.29 [1.8]	- 4.92; 4.60 1.88	ca. 1.5 0.92	ca. 1.5 0.90	-
<u>1a</u> -AlCl <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.50	0.76 [6.4] 0.31 [4.4]	2.24 [1.3]	2.58 1.10	1.92 1.06	-
<u>1b</u> -AlCl <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.66; 7.54	0.77 [6.4] 0.43 [4.4]	- 5.16; 4.73 1.98	2.7 1.14	2.08; 1.94 1.13	-
<u>1a</u> -MeI	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.40	0.54 [5.7] 0.07 [5.3]	1.85 [1.6]	2.47 1.08	0.6 [br]	2.06 [11.8] (CH <sub>3</sub> P)
$\gamma$ Pic- <u>1a</u>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	7.45; 7.0	0.61 [n.b.] 0.59 [n.b.]	1.51 [n.b.]	2.15 1.02	1.2	8.25; 5.98 (H <sub>ar</sub> ) 2.08 (4-CH <sub>3</sub> )
TMP- <u>1a</u>	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	7.64; 7.1	0.38 [br]	1.92 [n.b.]	1.42; 0.99 1.09	0.8 [br]	0.8 [8.8] (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P
MTPP- <u>1a</u>	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	7.40; 7.0	0.52 [2.4] 0.41 [4.7]	1.95 [n.b.]	2.47; 2.2 1.16	0.96	6.96 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P 2.20 (CH <sub>2</sub> P)
( <u>2a</u> ) <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	7.41; 7.1	0.64 [5.3] -0.19 [4.0]	1.80 [n.b.]	1.7 bis 0.9 0.8	1.7 bis 0.9	1.7 bis 0.9 (CH <sub>2</sub> P)
( <u>5a</u> ) <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	7.44; 7.00	0.64 [2.9] 0.11 [1.8]	1.74 [1.4]	2.31; 1.95 0.98	0.71 [2.0] 1.41	-

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ - und Heteroatom-NMR-Daten der dimeren 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborol-Verbindungen (**1a**)<sub>2</sub>, (**1b**)<sub>2</sub> und deren Abkömmlinge (LM = Lösungsmittel)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{acc}}$ (ppm) (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [ $^n\text{J}^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ (Hz)]							$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) (LM) [ $J_{\text{PSi}}$ (Hz)]	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) (LM)	$\delta \text{X}$ (ppm) (LM)
		$\text{C}^1$ (Ar)	$\text{C}^2$ (LM)	$\text{C}^3$ $\text{C}^3'$	$\text{C}^{3''}$ $\text{C}^{3''}$	$\text{C}^4$ [br] $\text{C}^4''$	$\text{C}^5$ $\text{C}^5''$ [br]	$\text{C}^X$			
<b>(1a)</b> <sub>2</sub>	-1.4 <sup>b)</sup> (C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> )	131.3 [33.6] i	0.6 [6.1]	139.0 [37.6]	-	169	12.6	-	16.1 [33.8] <sup>d)</sup>	-83.8 (C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> )	-
		135.1 [6.1] o	-1.0 [7.1]	14.6	-	25.8 [11.2]	12.1 [24.4]	-	(C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> )		
		128.1 [8.2] m	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-	-	13.3	-	-	-		
		128.3 p									
<b>(1b)</b> <sub>2</sub>	-1.4 <sup>b)</sup> (C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> , 80°C)	130.9 [33.5] i	1.6 [7.0]	150.0 [38.8]	110.6	169	13.0	-	17.5 [31.8] <sup>d)</sup>	-82.0 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 45°C)	-
		135.4 [7.0] o	-0.8 [7.5]	148.2	25.0	27 [10.5]	12.3 [24.1]	-	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		
		128.3 [9.0] m	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-	-	15.0 [24.1]	-	-	-		
		128.6 p									
<b>1a-AlCl<sub>3</sub></b>	81.6 <sup>c)</sup> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	121.9 [36.0] i	-2.0 [5.3]	179.4 [19.3]	-	170	20.4	-	11.6 [29.2]	-108.3 (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -80°C)	109.5 ( <sup>27</sup> Al) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
		135.6 [8.9] o	-2.2 [8.7]	18.3 [3.9]	-	24.2 [5.9]	9.6 [3.3]	-	-		
		130.0 [10.3] m	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-	-	14.1	-	-	-		
		131.0 [2.7] p									
<b>1b-AlCl<sub>3</sub></b>	83.2 <sup>c)</sup> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	121.7 [35.4] i	-1.0 [5.1]	181.1 [19.7]	112.4	168	20.8	-	9.0 [25.1]	-99.0 (C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> , -80°C)	110.0 ( <sup>27</sup> Al) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
		135.7 [7.9] o	-2.0 [8.6]	145.2 [3.9]	23.5	25.7 [5.1]	9.5 [3.4]	-	-		
		130.5 [9.8] m		-	-	15.5	-	-	-		
		131.2 [3.9] p							-107.0 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 20°C)		
<b>1a-MeI*</b>	0.8 <sup>c)</sup> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	124.9 [42.0] i	-4.8 [4.4]	134.7 [28.9]	-	174.2	14.9	5.3 [37.1]	8.4 [51.6]	-58.9 (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-
		131.5 [7.1] o	-4.3 [9.3]	15.2 [6.5]	-	25.3 [10.4]	13.7 [n.b.]	CH <sub>3</sub> P	-		
		129.2 [9.3] m		-	-	13.5 [5.5]	-	-	-		
		130.4 [2.7] p							-		
<b>γ-Pic-1a</b>	7.1 <sup>b)</sup> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	143.0 [28.4] i	0.7 [br]	145.0 [6.1]	-	167.6	15.1	146.1 o	11.2 [17.3]	-112.4 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-
		134.9 [13.8] o		15.6	-	24.8 [1.8]	11.5 [7.2]	125.2 m	-		
		127.5 [5.8] m		-	-	14.3	-	150.3 p	-		
		124.7 p						20.5 CH <sub>3</sub>	-		
<b>TMP-1a</b>	-6.9 <sup>b)</sup> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	140.9 [25.9] i	1.3 [24.0]	143.1 [8.3]	-	166.2	10.0	16.3	16.3 [14.3]	-149.1 [ $J_{\text{PP}} = 155.6$ ]	-
		135.9 [14.9] o	-0.8 [n.b.]	15.2 [1.5]	-	26.3 [2.3]	12.5 [4.2]	-	-		
		127.3 [4.0] m	(C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> )	-	-	14.3 [n.b.]	-	-	-		
		125.4 [n.b.] p							-11.2 (PMe <sub>3</sub> ) (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -50°C)		
<b>(2a)</b> <sub>2</sub>	-9.5 <sup>b)</sup> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	133.6 [22.4] i	-1.6 [11.0]	132.0 [19.8]	-	171	15.6	7.2 [br]	-10.9 [37.3] <sup>d)</sup>	-64.9 (C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> )	-
		131.3 [7.7] o	-1.8 [3.5]	17.2	-	27.4	11.2	(CH <sub>2</sub> P)	-		
		128.7 [8.3] m	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-	-	14.0 [3.0]	-	-	-		
		128.9 [2.3] p							-		
<b>(5a)</b> <sub>2</sub>	-	e)	0.2 [5.0]	147.2 [18.5]	-	175.4	3.6	-	12.0	-150.3 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	n.b. ( <sup>27</sup> Al)
			1.4 [10.9]	14.8 [n.b.]	-	27.9	10.2	f)			

a) Halbhöhenbreite  $h_{1/2} = 50-150$  Hz. - b)  $h_{1/2} = 150-300$  Hz. - c)  $h_{1/2} > 300$  Hz. - d)  $\sum^1 J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) + ^n J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ ;  $n = 3, 4$ . - e)  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen überlappen mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Signalen und Signalen von anderen Oligomeren. - f) Eventuell Trimer (**5a**)<sub>3</sub> mit  $\delta^{29}\text{Si} = 11.0$  [20.4]; weitere Verbindung mit  $\delta^{29}\text{Si} = 8.8$  [4.8].

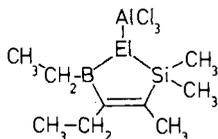
\* Die Lösungen enthalten ca. 3-5% eines weiteren Isomers, dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale nicht eindeutig zugeordnet werden können;  $\delta^{29}\text{Si} = 7.1$  [56.0].

$\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge mit geringer Energiedifferenz zu berücksichtigen sind. Unter diesem Gesichtspunkt wird Ladung aus einer B-P- $\sigma$ -Bindung unter dem Einfluß des äußeren Magnetfeldes leichter zirkulieren als Ladung aus einer B-N- $\sigma$ -Bindung.

Die  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind mit den Strukturvorschlägen völlig in Einklang. Danach bleibt die einheitliche Struktur der Dimeren (**1a**)<sub>2</sub> und (**2a**)<sub>2</sub> auch in Lösung erhalten. Im Fall von (**1b**)<sub>2</sub> wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei ca. 90°C die Koaleszenz der  $^{13}\text{C}(\text{SiCH}_3)$ -Resonanzen beobachtet. Das dynamische Verhalten ist mit einem B-P-Bindungsbruch zu erklären. Für diesen Prozeß läßt sich ein Wert  $\Delta G_{\text{Koal.}}^\ddagger =$

$75 \pm 2$  kJ/mol abschätzen<sup>19c)</sup>. In  $\gamma$ -Pic-**1a** zeigen die breiten  $^{13}\text{C}(\text{SiCH}_3)$ -Resonanzen raschen Austausch an der koordinativen N-B-Bindung an, ebenso an der koordinativen P-B-Bindung in TMP-**1a**. Die unterschiedliche Umgebung der  $^{13}\text{C}(\text{SiCH}_3)$ -Kerne bleibt jedoch in TMP-**1a** erhalten, d.h. die Konfiguration am Phosphor-Atom P(1) ändert sich nicht. Konfigurationsstabil (hinsichtlich der NMR-Zeitskala) in Lösung sind auch die Addukte MTPP-**1a** sowie **1a-AlCl<sub>3</sub>** und **1b-AlCl<sub>3</sub>**. Da in **1a-AlCl<sub>3</sub>** bzw. **1b-AlCl<sub>3</sub>** trigonal planar umgebene Bor-Atome vorliegen, ist die Frage nach B-C(pp) $\pi$ -Wechselwirkungen von Interesse. Diese sollten sich in den  $\delta(^{13}\text{C}^3)$ -Werten zu erkennen geben. Der Vergleich

der  $\delta(^{13}\text{C}^3)$ - mit den  $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten von 2,5-Dihydro-1,2,5-elementsilaborol- $\text{AlCl}_3$ -Addukten<sup>2b,3,4)</sup> zeigt die nahezu parallele Änderung der  $\delta(^{13}\text{C}^3)$ - und  $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte (vgl. Tab. 4).



Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ - und Heteroatom-NMR-Signallagen in Abhängigkeit von der Elementgruppierung in den 2,5-Dihydro-1,2,5-elementsilaborol- $\text{AlCl}_3$ -Additionsverbindungen

El	Lit.- Zitat	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C}^3)$	$\delta(^{13}\text{C}^4)$	$\delta(^{29}\text{Si})$
O	3)	55.5	164.5	156.3	47.4
$\text{CH}_3\text{N}$	2b)	60.8	164.8	163.3	25.5
S	4)	76.2	173.2	162.4	34.5
$\text{PC}_6\text{H}_5$	<u>1a</u>	81.6	179.4	170.0	11.6

Die Besprechung der  $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte hat bereits gezeigt, daß den Eigenschaften des  $\sigma$ -Bindungsgerüsts für die Änderung der magnetischen Abschirmung große Bedeutung zukommt. Dies gilt natürlich auch für die Abschirmung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne. Sicherlich ist z. B. ein wesentlicher Teil der Änderungen der  $\delta(^{13}\text{C}^4)$ -Werte allein auf den Einfluß der  $\text{B}-\text{C}^4$ - $\sigma$ -Bindung zurückzuführen.

Für die  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte findet man die größten Unterschiede zwischen Fünfring [z. B. (**1a**)<sub>2</sub>,  $\delta = +16.1$ ] und Sechsring [(**2a**)<sub>2</sub>,  $\delta = -10.9$ ]. Die übrigen  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte liegen in einem engen Bereich und sind wenig indikativ für die Bindungssituation am Bor- oder Phosphor-Atom. Wie aus den oben gezeigten  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Daten der  $\text{AlCl}_3$ -Addukte folgt, verhalten sich die  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte im Trend (die Abschirmung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne nimmt zu gemäß  $\text{El} = \text{O} < \text{S} < \text{NCH}_3 < \text{PC}_6\text{H}_5$ ) entgegengesetzt zu den  $\delta(^{13}\text{C}^3,4)$ - und zu den  $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten.

Die  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte finden sich im Erwartungsbereich<sup>20a)</sup>, wenn elektropositive Elemente an das Phosphor-Atom mit der Koordinationszahl 3 oder 4 gebunden sind. Für die Mehrzahl der Daten gibt es in der Literatur bisher keine Vergleichswerte. Alle  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen sind signifikant verbreitert infolge partiell relaxierter skalarer Kopplungen  $^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B})$ , im Fall der  $\text{AlCl}_3$ -Addukte zusätzlich durch  $^1J(^{31}\text{P}^{27}\text{Al})$  sowie aufgrund der bereits angesprochenen dynamischen Prozesse.

Die nach Eliminierung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$  und anschließender Cyclooligomerisation entstehenden  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$  (**4**, **4'**, **4''** mit  $n = 4-6$ ) konnten auch mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Literaturangaben<sup>21)</sup> identifiziert werden.

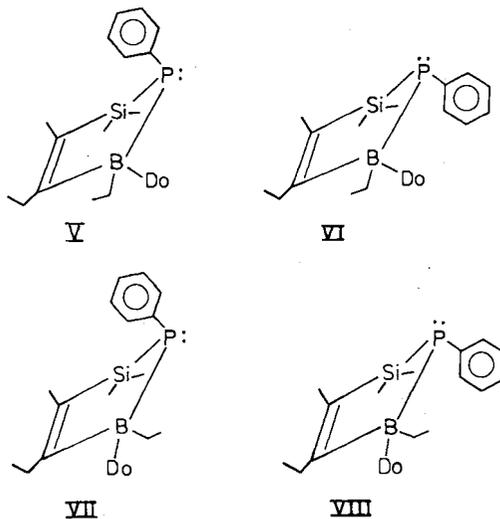
Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der aus (**1a**)<sub>2</sub> und  $(\text{AlEt}_3)_2$  in Toluol entstehenden Gemische liegen im Bereich von  $-126$  bis ca.  $-171$  ppm und sind damit alle stärker abgeschirmt als das P-Atom von (**1a**)<sub>2</sub> ( $\delta(^{31}\text{P}) = -83.5$  ppm). Einzelsignale treten

bei ca.  $-130$ , ca.  $-139$ , ca.  $-151$ , ca.  $-162$  und ca.  $-171$  ppm auf.

Unmittelbar nach dem Vermischen von (**1a**)<sub>2</sub> und  $(\text{AlEt}_3)_2$  bei ca.  $20^\circ\text{C}$  verschwindet die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von (**1a**)<sub>2</sub> ( $-83.5$  ppm). Man beobachtet zwei scharfe, intensive  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ( $-130.5$ ,  $-131.0$ ) sowie vier weniger intensive Signale (ca.  $-138$ ,  $-139.5$ ,  $-153.6$ ,  $-161.9$ ). Nach Aufnahmen in Pentan und anschließender Filtration läßt sich reines, kristallisiertes (**5a**)<sub>2</sub> ( $\delta(^{31}\text{P}) = -150.3$ ) isolieren.

### Kopplungskonstanten

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Kopplungskonstanten unter Beteiligung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns. Die Kopplungskonstanten  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  für das Phosphor-Atom P(1) mit der Koordinationszahl 3 (**TMP-1a**,  $\gamma$ -**Pic-1a**, **MTPP-1a**) ändern sich bekanntlich mit der Stellung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns relativ zur angenommenen Orientierung des „lone pair“ am Phosphor-Atom P(1)<sup>21b)</sup>. Die vorhandenen Daten sind jedoch nicht ausreichend, um zwischen den verschiedenen Möglichkeiten V bis VIII zu unterscheiden.



Man erwartet z. B. große positive Werte für  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ , wenn der  $^{13}\text{C}$ -Kern *syn* zu der gedachten Orientierung des „lone pair“ steht und kleine positive oder negative  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Werte bei *anti*-Stellung<sup>20b)</sup>. So findet man z. B. für **TMP-1a** einen großen  $|^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})|$ -Wert (24 Hz) nur für eine der beiden  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **TMP-1a** bei  $-50^\circ\text{C}$  ergibt einen großen  $|^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})|$ -Wert (155.6 Hz), der jedoch mangels Vergleichsmaterial schwierig einzuordnen ist. Kopplungskonstanten  $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  hängen ebenfalls von der Orientierung des „lone pair“ ab. Änderungen und Größen sind jedoch schwierig vorhersagbar<sup>20b)</sup>, insbesondere wenn die Kopplung noch über Heteroatome (wie Si oder B) vermittelt wird.

In Silylphosphanen sind vermutlich alle  $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) > 0^{20c)}$  [d. h. die reduzierte Kopplungskonstante  $^1K(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) < 0$ ;  $^1K = 4\pi^2/h \cdot ^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) \cdot (\gamma_{31}\text{P}\gamma_{29}\text{Si})^{-1}$ ]. Es ist denkbar, daß sich beim Übergang zum  $^{31}\text{P}$ -Kern mit der Koordinationszahl  $\text{KZ} = 4$  – ebenso wie für  $^1K(^{31}\text{P}^{13}\text{C})^{20b)}$  – das Vorzeichen von  $^1K(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$  ändert. Ein solcher Wechsel des Vorzeichens (vgl. Tab. 5) würde den Trend der  $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ -Werte erklären [vermutete Vorzeichen in ( )].

Mit zunehmendem elektronegativer Charakter der Substituenten am  $^{31}\text{P}$ -Kern nimmt der Wert für  $|^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})|$  zu.

Diese Tendenz ist beim  $^{31}\text{P}$ -Kern mit der Koordinationszahl 4 ebenfalls für viele  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Werte zu beobachten<sup>20b)</sup>. Die vorstehende Aufstellung zeigt Unregelmäßigkeiten, vergleicht man den Verlauf der  $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ - und  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}_{\text{Ph}})$ -Werte. Diese können auf die weitgehend starre Struktur des Rings einerseits und Änderungen der exocyclischen Bindungswinkel am Phosphor (induziert durch unterschiedliche Substituenten) andererseits zurückgeführt werden.

Tab. 5. Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$  und  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}_{\text{Ph}})$  [Hz] von der Koordinationszahl (KZ<sub>P</sub>) und der Umgebung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns

Verbindung	$^{31}\text{P}$ -Atom		Kopplungskonstante	
	KZ <sub>P</sub>	Umgebung von P	$^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ [Hz]	$^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}_{\text{Ph}})$ [Hz]
$\gamma$ -Pic- <u>1a</u>	3	Ph, B, Si	(+) 17.3	(-) 28.4
TMP- <u>1a</u>	3	Ph, B, Si	(+) 14.3	(-) 25.9
( <u>5a</u> ) <sub>2</sub>	4	Ph, Al, Al, Si	(-) 21.2	n.b.
<u>1a</u> -AlCl <sub>3</sub>	4	Ph, B, Al, Si	(-) 29.2	(+) 36.0
( <u>1a</u> ) <sub>2</sub>	4	Ph, B, B, Si	(-) 33.8	(+) 33.6
( <u>2a</u> ) <sub>2</sub>	4	Ph, CH <sub>3</sub> , B, Si	(-) 37.3	(+) 22.4
<u>1a</u> -MeI	4	Ph, CH <sub>3</sub> , B, Si	(-) 51.6	(+) 42.0

## Röntgenstrukturanalysen

### a) Dimeres 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborol (1a)<sub>2</sub>

Die experimentellen Angaben zur Molekülstruktur (vgl. Abb. 1) des aus Benzol kristallisierten (1a)<sub>2</sub><sup>22)</sup> findet man in Tab. 6<sup>23)</sup>.

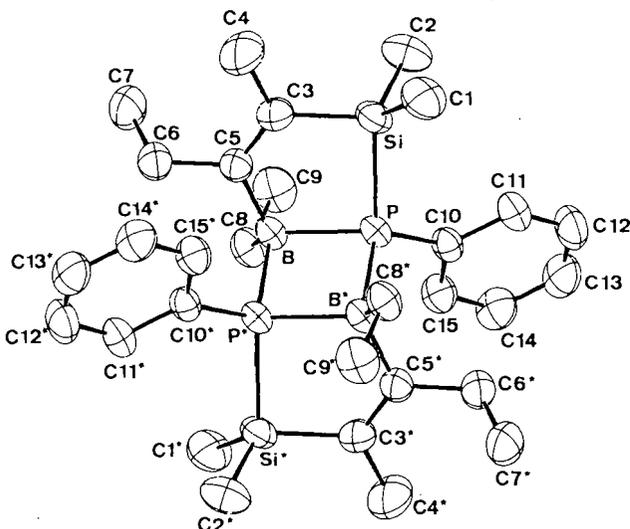


Abb. 1. Struktur von *trans*-Bis(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol) [(1a)<sub>2</sub>] im Kristall (ORTEP, die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder, ohne H-Atome)

Ausgewählte Abstände und Winkel in (1a)<sub>2</sub> sind in Tab. 7, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter in Tab. 8 zusammengestellt.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die sich aus Herstellung und spektroskopischen Daten von (1a)<sub>2</sub> ergebende Molekülzusammensetzung.

Tab. 6. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von (1a)<sub>2</sub> und (2a)<sub>2</sub>

Daten	( <u>1a</u> ) <sub>2</sub>	( <u>2a</u> ) <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (+C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
Molmasse	548.46	576.6 (+ 92.1)
Kristalldaten		
Größe [mm]	0.22 x 0.50 x 0.54	0.42 x 0.42 x 0.38
System	triklin	triklin
Farbe	farblos	farblos
Zelldimensionen		
Achsen [Å]	<i>a</i> 9.200(1) <i>b</i> 9.710(1) <i>c</i> 11.879(1)	9.508(2) 10.492(2) 11.532(2)
Winkel [°]	$\alpha$ 60.513(3) $\beta$ 63.358(3) $\gamma$ 73.580(3)	107.75(1) 105.01(1) 101.86(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	822.94	1006.4(3)
Ber. Dichte [gcm <sup>-3</sup> ]	1.107	1.1033
Raumgruppe (Nr. Int. Tables)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)
Z	1	1
Diffraktometer	Enraf-Nonius-CAD-4	Nicolet R3
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	20.26	1.9
$\lambda$ [Å]	1.54178	0.71069
Meßtemperatur [°C]	21	20
Datensammlung	$\omega$ - 2 $\theta$	$\omega$ -scan
F(000)	296	362
Anzahl der Reflexe		
gemessen	3420	4524
unabhängig	3420	2878
beobachtet	3075 [ $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$ ]	2695 [ $F_0 \geq 2.5 \sigma(F_0)$ ]
$\sin \theta / \lambda_{\text{max}}$	0.63	0.60
Verfeinerte Parameter	259	216
Strukturlösung	Direkte Methode	Direkte Methode
Rechner	VAX 780	Nova 3/12 (DGN)
Programmsystem	SHELX-84 <sup>23)</sup>	SHELXTL <sup>25)</sup>
<i>R</i>	0.046	0.042
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.065	0.051
max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.53	0.29

Tab. 7. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von (1a)<sub>2</sub><sup>a)</sup> (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

Bindungsabstände (Å)	Winkel (°)
P - B 2.028(3)	B* - P - B 91.9(1)
P - B* 2.054(3)	P* - B - P 88.1(1)
P - Si 2.242(1)	B - P - Si 94.2(1)
Si - C3 1.856(3)	B* - P - Si 121.1(1)
C3 - C5 1.357(4)	C3 - Si - P 94.7(1)
C5 - B 1.616(3)	C5 - C3 - Si 117.8(2)
C5 - C6 1.524(4)	B - C5 - C3 123.4(2)
C6 - C7 1.527(5)	C5 - B - P 105.4(2)
C8 - B 1.610(4)	P* - B - C5 104.7(2)
C8 - C9 1.533(4)	B* - P - C10 114.0(1)
	B - P - C10 122.5(1)
	C10 - P - Si 111.1(1)
	C3 - Si - C2 111.2(2)
	C3 - Si - C1 114.3(2)
	C2 - Si - C1 108.8(2)
	C2 - Si - P 111.4(2)
	C1 - Si - P 115.9(1)
	C5 - C3 - C4 123.8(3)
	C4 - C3 - Si 118.3(3)
	C6 - C5 - C3 120.5(2)
	B - C5 - C6 116.0(2)
	B - C8 - C9 113.3(2)
	C8 - B - C5 117.8(2)
	P* - B - C8 116.2(2)
	C8 - B - P 120.0(2)

a) Numerierung und Kennzeichnung der Atome nach Abb. 1.

Tab. 8. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) mit Standardabweichungen in Klammern und thermische Parameter ( $\times 10^3 \text{Å}^2$ ) von  $(1a)_2$ <sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ <sup>*)</sup>
P	4617(1)	50(1)	6277(1)	36
Si	6371(1)	-1389(1)	7359(1)	47
C1	8014(4)	-292(4)	7005(4)	71
C2	5276(5)	-2421(5)	9290(3)	79
C3	7094(3)	-2794(3)	6547(3)	52
C4	8666(6)	-3842(5)	6619(7)	90
C5	6158(3)	-2867(2)	5965(2)	43
C6	6574(3)	-4121(3)	5428(3)	53
C7	6029(5)	-5746(3)	6592(3)	73
C8	2895(3)	-2399(3)	6353(2)	48
C9	2187(4)	-3304(4)	7943(3)	66
C10	2803(2)	775(2)	7392(2)	40
C11	2932(3)	1313(3)	8235(2)	50
C12	1565(4)	2013(3)	8984(3)	64
C13	78(4)	2166(3)	8906(3)	63
C14	-67(3)	1637(3)	8084(3)	60
C15	1282(3)	938(3)	7331(2)	49
B	4580(3)	-1654(3)	5777(2)	38

a) Numerierung und Kennzeichnung der Atome nach Abb. 1.

$$*) U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

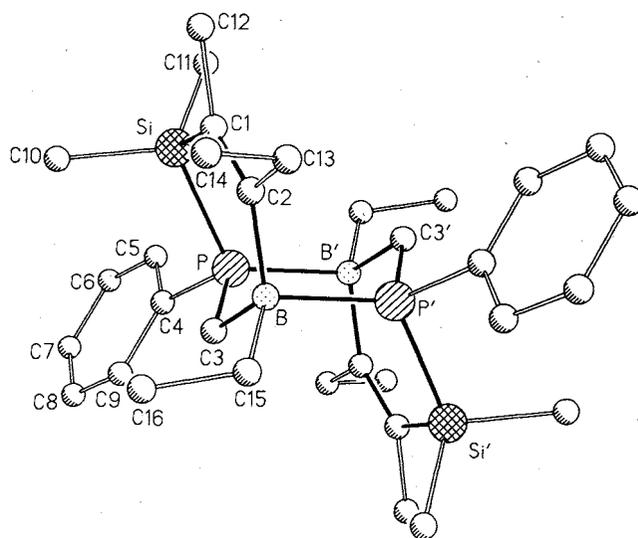
Nach Abb. 1 liegt  $1a$  im festen Zustand als zentrosymmetrisches Dimer  $trans-(1a)_2$  mit Inversionszentrum in der Mitte des  $(BP)_2$ -Vierrings vor. Dies dürfte im wesentlichen auch für das gelöste  $(1a)_2$  gelten. Offensichtlich ist  $1a$  nicht sperrig genug, um als Monomer existenzfähig zu sein. Die Substituenten in  $1a$  verhindern andererseits aber eine Trimerisierung, die für einfache Phosphinoborane die Regel ist<sup>5)</sup>. Das durch die Dimerisierung entstandene Gerüst kondensierter Vier- und Fünfringe ist erwartungsgemäß nicht planar. Die fünfgliedrigen 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborole bilden vielmehr einen Winkel von  $112.7^\circ$  mit dem strikt planaren  $(PB)_2$ -Vierring, dessen Winkel nur wenig von  $90^\circ$  abweichen (Tab. 7). Die verschiedenen P–B-Abstände unterscheiden sich geringfügig, wobei die durch die Dimerisierung gebildeten P–B-Bindungen (P–B\*/P\*–B) im Vierring etwas länger als die in den  $C_2SiPB$ -Ringen sind. Sämtliche P–B-Abstände sind bemerkenswerterweise jedoch länger als in einfachen Phosphan-Boranen<sup>24a)</sup> bzw. in tri- oder tetrameren Phosphinoboranen<sup>24b)</sup> mit sterisch nicht anspruchsvollen Substituenten. Dies ist vermutlich auf die Einbettung in den einfach ungesättigten Fünfring bzw. auf eine relativ große Sperrigkeit der 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphasilaborole zurückzuführen.

#### b) Dimeres 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5-phosphasilaborin $(2a)_2$

Experimentelle Angaben zur Molekülstruktur (vgl. Abb. 2) des aus Toluol kristallisierten  $(2a)_2$  mit einem Molekül Toluol pro  $(2a)_2$ <sup>22)</sup> findet man in Tab. 6<sup>25)</sup>.

Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in  $(2a)_2$  sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturparameter von  $(2a)_2$  enthält Tab. 10.

Die Röntgenstrukturanalyse von  $(2a)_2$  entscheidet über Zusammensetzung und Bindungsbeziehungen des unter  $CH_2$ -Wanderung erhaltenen Moleküls. Der zentrale  $(PCB)_2$ -Sechsring, in dem alle Atome vierfach koordiniert sind, liegt

Abb. 2. Röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von  $trans$ -Bis(4,5-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin)  $[(2a)_2]$ Tab. 9. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von  $(2a)_2$ <sup>a)</sup>

Bindungsabstände (Å)			Winkel ( $^\circ$ )	
			P - C3 - B	115.4(1)
			C3 - B - P'	103.3(1)
			C3 - P - B'	109.6(1)
			Si - P - C4	105.0(1)
P - B'	2.248(3)		C4 - P - B'	114.5(1)
P - C3	1.799(2)		C3 - B - C2	117.6(2)
B - C3	1.645(2)		B - C2 - C1	126.7(2)
P - Si	2.248(1)		C2 - C1 - Si	126.4(2)
Si - C1	1.850(2)		C1 - Si - P	105.7(1)
C1 - C2	1.347(4)		Si - P - B'	120.0(1)
B - C2	1.634(3)		C1 - C2 - C13	117.9(2)
P - C4	1.817(1)		C15 - B - P'	109.7(2)
Si - C10	1.853(3)		C2 - B - P'	103.5(1)
Si - C11	1.868(4)		C3 - P - C4	109.0(1)
C1 - C12	1.538(3)		C2 - C1 - C12	122.9(2)
C2 - C13	1.536(3)		C3 - B - C15	108.1(2)
B - C15	1.626(4)		Si - C1 - C12	110.7(2)
C13 - C14	1.523(4)		C10 - Si - C11	108.2(2)
C15 - C16	1.523(4)		P - Si - C10	107.8(1)
			P - Si - C11	111.3(1)

a) Numerierung und Kennzeichnung der Atome nach Abb. 2.

in Sesselform um das Inversionszentrum in der Mitte des Ringes vor. Die beiden jeweils an Phosphor- und Bor-Atom axial gebundenen C=C–Si-Gruppierungen in den beiden  $C_2SiPCB$ -Sechsringen sind mit Torsionswinkeln B–C2–C1–Si =  $0.2^\circ$  bzw. P–Si–C1–C2 =  $17.4^\circ$  leicht gewellt und  $trans$ -ständig zum zentralen  $(PCB)_2$ -Gerüst angeordnet. Die P-gebundenen Phenylringe sind bei einem Interplanarwinkel von  $13.0^\circ$  nahezu koplanar mit der P–C3–B-Ebene und bilden zur  $(BP)_2$ -Ebene einen Interplanarwinkel von  $60.9^\circ$ .

#### Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon durchge-

Tab. 10. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und Temperaturparameter ( $\times 10^3 \text{\AA}^2$ ) mit Standardabweichungen in Klammern von  $(2\sigma)^2$ <sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	U(eq)
P	6623(1)	1240(1)	210(1)	33(1)*
Si	6783(1)	437(1)	-1780(1)	43(1)*
B	5260(2)	-1751(2)	-436(2)	38(1)*
C(1)	5487(2)	-1396(2)	-2582(2)	51(1)*
C(2)	4929(2)	-2202(2)	-1991(2)	44(1)*
C(3)	6677(2)	-316(2)	553(2)	36(1)*
C(5)	8756(1)	3824(1)	913(1)	51(1)*
C(6)	10119	4915	1667	66(1)*
C(7)	11151	4806	2712	77(1)*
C(8)	10820	3606	3003	84(1)*
C(9)	9457	2515	2249	58(1)*
C(4)	8425	2624	1203	39(1)*
C(10)	8804(3)	529(3)	-1582(3)	71(1)*
C(11)	6230(3)	1549(3)	-2703(3)	74(1)*
C(12)	5136(4)	-1927(3)	-4057(2)	90(2)*
C(13)	3839(3)	-3695(2)	-2846(3)	66(1)*
C(14)	4661(4)	-4773(3)	-3225(3)	96(2)*
C(15)	5451(2)	-3008(2)	80(3)	56(1)*
C(16)	6997(3)	-3256(3)	207(4)	85(2)*
C(22)	-1257(9)	-614(9)	4275(8)	75(4)**
C(23)	-1348	754	4605	107(4)**
C(24)	-72	1888	5481	141(6)**
C(25)	1294	1654	6028	134(6)**
C(26)	1385	287	5699	113(6)**
C(21)	110	-847	4823	79(3)**
C(27)	173(20)	-2242(19)	4417(18)	132(6)**
C(32)	-1386(8)	107(10)	4423(10)	157(9)**
C(33)	-824	1569	5041	90(3)**
C(34)	687	2216	5887	132(6)**
C(35)	1635	1401	6117	122(5)**
C(36)	1073	-61	5499	76(4)**
C(31)	-437	-708	4652	94(4)**
C(37)	-795(27)	-2242(24)	3997(22)	155(7)**

<sup>a)</sup> Numerierung der Atome nach Abb. 2.

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

\*\* Atompositionen als starre Gruppen verfeinert.

führt. Die Bestimmungen der C-, H-, Al-, B-, I-, N-, P- und Si-Werte erfolgten bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090 in Verbindung mit einer Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsschluss. — IR: Perkin-Elmer 297. — Massenspektren<sup>26)</sup>: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 zur Bestimmung der Molmassen und Zerfallspektren flüssiger und fester Verbindungen bzw. Verbindungsgemische; EI-MS-Gasanalysen mti CEC-103. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>27)</sup>: Bruker AM 200. — <sup>11</sup>B-NMR-Spektren<sup>27)</sup>: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32.1 MHz), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub> extern. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (25.2 MHz)<sup>27)</sup>, Bruker WP 200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz)<sup>27)</sup>. — <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren<sup>27)</sup>: Bruker WH 400 (104.3 MHz), Al(acac)<sub>3</sub> extern. — <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (39.8 MHz), TMS extern. — <sup>31</sup>P-NMR-Spektren<sup>27)</sup>: Bruker WP 80 FT (32.4 MHz).

Edukte: A<sup>3)</sup>, B<sup>3)</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO (wasserfrei)<sup>15)</sup>, Trimethylphosphan (TMP)<sup>28)</sup> und Methylen-triphenylphosphoran (MTPP)<sup>29)</sup> sind nach Literaturvorschrift hergestellt worden. — Bezogen wurden Methyljodid (Schuchardt), AlCl<sub>3</sub> (Riedel de Haën), [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Schering), Kalium-Metall (Degussa), Sauerstoff-Gas (Messer-Griesheim),  $\gamma$ -Picolin (Fluka),  $\gamma$ -Picolin-N-oxid (Weyl).

Sämtliche Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon auf.

*Dilithiumphenylphosphid*: Aus 19.46 g (177 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub> in 180 ml Hexan und 216 ml 1.655 M (358 mmol) *n*-BuLi-Lösung in Hexan erhält man nach Abfiltrieren, wiederholtem Waschen mit

Hexan und Trocknen i. Vak. 20.5 g (95%) intensiv gelbes Produkt (Gef. 11.01% Li, 25.16% P).

#### Herstellung der Verbindungen (1a)<sub>2</sub> und (1b)<sub>2</sub>

*Dimeres (P-B)<sup>2</sup>-4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol [(1a)<sub>2</sub>]* aus A mit Dilithiumphenylphosphid

In Tetrahydrofuran: 1.20 g (5.0 mmol) A in 10 ml THF tropft man in 10 min zu 0.64 g (5.0 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PLi<sub>2</sub> in 30 ml THF. Die Temperatur steigt auf 30°C an, die dunkelgelbe Suspension wird hellgelb. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. entfernt man THF i. Vak., nimmt in Toluol auf und filtriert von 0.47 g (109%) verunreinigtem LiCl ab. Nach Einengen des Filtrats erhält man 1.1 g (80%) farbloses kristallines (1a)<sub>2</sub> mit Schmp. 215°C; DSC: 214.5°C. — IR (KBr): 1543 cm<sup>-1</sup> (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (548.4)

Ber. C 65.72 H 8.83 B 3.94 P 11.29 Si 10.25

Gef. C 65.89 H 9.26 B 3.74 P 10.91 Si 10.09

Molmasse 435 (kryoskop. in Benzol)

In Benzol: 19.6 g (83 mmol) A tropft man in 1 h bei 50–60°C zu 10.06 g (83 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PLi<sub>2</sub> in ca. 200 ml Benzol. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß extrahiert man die Suspension mit einer Fritte. Beim Erkalten der Extraktionslösung kristallisieren 12.31 g (54%) farbloses (1a)<sub>2</sub> mit Schmp. 215°C. Nach teilweisem Einengen der Mutterlauge und anschließender Kristallisation erhält man weitere 2.54 g (11%) (1a)<sub>2</sub> mit Schmp. 215°C.

*Dimeres (P-B)<sup>2</sup>-4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol [(1b)<sub>2</sub>]*: 19.95 g (76 mmol) B tropft man in 45 min bei ca. 60°C zu 9.23 g (76 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PLi<sub>2</sub> in 180 ml Benzol. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß extrahiert man die Suspension über eine Fritte. Aus der Lösung kristallisieren beim Abkühlen 13.64 g (60%) farbloses (1b)<sub>2</sub> mit Schmp. 228–230°C (DSC: 229°C). Nach Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 2.18 g (10%) (1b)<sub>2</sub> mit Schmp. 228–230°C; Gesamtausbe. ca. 70%. — IR (KBr): 1620, 1540 cm<sup>-1</sup> (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (600.4)

Ber. C 68.01 H 8.73 B 3.60 P 10.31 Si 9.36

Gef. C 68.25 H 8.95 B 3.59 P 10.11 Si 9.18

#### Reaktionen von (1a)<sub>2</sub> und (1b)<sub>2</sub> mit Nucleophilen

Mit Lewisbasen (1:1-Additionsverbindungen)

*4-Methylpyridin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol) ( $\gamma$ -Pic-1a)*: 215.4 mg (2.3 mmol)  $\gamma$ -Picolin in 2 ml Toluol gibt man zu 549.4 mg (1.0 mmol) (1a)<sub>2</sub> in 3 ml Toluol. Die anfangs farblose Suspension wird sofort intensiv gelb, nach wenigen min Rühren bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Kristallisation bei ca. –78°C liefert gelbes  $\gamma$ -Pic-1a mit Schmp. 136–139°C (Zers.). — NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 3. — EI-MS (70 eV):  $m/z$  93 (M<sup>+</sup>,  $\gamma$ -Pic), 274 (M<sup>+</sup>, 1a).

C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>BNPSi (367.4)

Ber. C 68.64 H 8.49 B 2.94 N 3.81 P 8.44 Si 7.65

Gef. C 68.39 H 8.56 B 2.80 N 3.99 P 8.60 Si 7.60

*4-Methylpyridin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol) ( $\gamma$ -Pic-1b)*: 0.51 g (5.5 mmol)  $\gamma$ -Picolin gibt man rasch zu 1.02 g (1.7 mmol) (1b)<sub>2</sub> in 5 ml Toluol. Unter spontaner Gelbfärbung erhält man nach Erwärmen auf 30–40°C eine klare, gelbe Lösung ( $\delta^{11}\text{B} = 6.4$ ), aus der das Lösungsmittel bei 0.001 Torr entfernt wird. Es verbleibt ein hochviskoses Gemisch aus (<sup>1</sup>H-NMR)  $\gamma$ -Pic-1b ( $\delta^{11}\text{B} = 7.9$ ) und (1b)<sub>2</sub> (sh: ca. 0 ppm).

*Trimethylphosphan-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol)* (TMP-1a): 153.1 mg (2.0 mmol) TMP in 2 ml Toluol gibt man zur farblosen Suspension von 504 mg (0.92 mmol) (1a)<sub>2</sub> in 3 ml Toluol. Die farblose Lösung wird nach 2 h Rühren bei 20°C/0.001 Torr eingengt. Es verbleibt weißes, festes TMP-1a mit Erweichungspunkt >120°C und klarer Schmelze >190°C, aus der beim Abkühlen farbloses (1a)<sub>2</sub> auskristallisiert. — EI-MS (70 eV): *m/z* 274 (M<sup>+</sup>, 1a). — NMR-Daten s. Tab. 2 und 3.

Bemerkung: TMP-1a enthält bei der geschilderten Aufarbeitung 10–20% (1a)<sub>2</sub> (<sup>31</sup>P-NMR). Selbst in Gegenwart von TMP im Überschub ist das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von TMP in TMP-1a (–17 ppm) intensitätsschwach neben dem stark verbreiterten <sup>31</sup>P-NMR-Signal für TMP (–62). Erst bei –50°C in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> treten die zwei <sup>31</sup>P-NMR-Signale für TMP-1a (–11.2, –149.1) als Dubletts auf.

Mit Methylentriphenylphosphoran [Herstellung von (2a)<sub>2</sub>]

*Methylentriphenylphosphoran-1a* (MTPP-1a): 5.64 g (20.4 mmol) MTPP in 25 ml Toluol und die farblose Suspension von 5.60 g (10.2 mmol) (1a)<sub>2</sub> in 60 ml Toluol werden vereinigt. Die gelbe, schwach trübe Lösung wird nach 2 h Rühren bei Raumtemp. filtriert (wenig Schwebstoffe), bei 14 Torr eingengt und bei 0.001 Torr getrocknet. Man erhält 9.98 g (89%) blaßgelbes, festes MTPP-1a [ $\delta^{11}\text{B}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = –5.4;  $\delta^{31}\text{P}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = –125, 28 mit *J*<sub>PP</sub> = 22.3 Hz], das sich in Lösung langsam bereits bei Raumtemp. und in festem Zustand >116°C exotherm (DSC) in (2a)<sub>2</sub> umwandelt. — <sup>1</sup>H-NMR-Daten von MTPP-1a und (2a)<sub>2</sub> s. Tab. 2.

C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>BP<sub>2</sub>Si (550.5)

Ber. C 74.19 H 7.50 B 1.96 P 11.24 Si 5.10

Gef. C 74.44 H 7.72 B 2.08 P 11.68 Si 5.07

*Dimeres (P–B)<sup>2</sup>-4,5-Diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborin [(2a)<sub>2</sub>]* aus MTPP-1a: Die intensiv gelbe Lösung von 6.4 g (11.6 mmol) MTPP-1a in 30 ml Toluol wird beim Sieden rasch farblos. Nach 3 h Rückflußerhitzen engt man bei 14 Torr ein, sublimiert vom festen Rückstand bei 90°C/0.001 Torr 2.80 g (92%) TPP vom Schmp. 76°C ab und kristallisiert den Rückstand aus heißem Toluol. Nach Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen mit Toluol und Trocknen bei 0.001 Torr erhält man 3.30 g (84%) farbloses (2a)<sub>2</sub> · 1C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> vom Schmp. 258–259°C; DSC: 262°C (Zers.). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C<sub>39</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (668.7)

Ber. C 70.05 H 9.05 B 3.23 P 9.27 Si 8.40

Gef. C 69.68 H 9.55 B 3.28 P 9.21 Si 8.30

Beim 3stdg. Erhitzen auf 120–130°C/0.001 Torr erhält man Toluol-freies (2a)<sub>2</sub>; vgl. DSC: 262°C.

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (576.6)

Ber. C 66.66 H 9.09 B 3.75 P 10.75 Si 9.75

Gef. C 66.42 H 8.88 B 3.95 P 10.91 Si 9.80

Mit N-Oxiden [Bildung von 3a, 3'a, 4, 4', 4'']

*4-Methylpyridin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol) [ $\gamma$ -Pic-3a] und Nachweis der (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub>-Verbindungen (n = 4–6: 4, 4', 4'') aus (1a)<sub>2</sub> mit 4-Picolin-N-oxid (PNO):* Zur Suspension aus 1.38 g (2.5 mmol) (1a)<sub>2</sub> in 25 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. in 25 min 0.55 g (5.0 mmol) festes PNO. Die Temperatur steigt auf 35°C an, es entsteht eine gelbe Lösung, von der man nach 3 h Rühren bei 60°C das Lösungsmittel bei 14 Torr entfernt. Nach Sublimieren bei 30–40°C/0.001 Torr erhält man 1.20 g (86%) farbloses  $\gamma$ -Pic-3a<sup>3)</sup> mit Schmp. 59–60°C. — NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 3. — Als Rückstand verbleiben 0.69 g Gemisch aus 4, 4' und 4''. — MS: *m/z* 432 (M<sup>+</sup>, 4), 540 (M<sup>+</sup>, 4'). — <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>21)</sup>:  $\delta$  = –4.0 (ca. 71% 4'), –22.6 (ca. 4% 4''), –48.3 (ca. 25% 4).

*Nachweis von 3a, 3'a, 4 und 4' aus (1a)<sub>2</sub> mit Trimethylamin-N-oxid (TMANO):* Beim Zufügen von 0.42 g (5.6 mmol) TMANO zur Lösung von 1.52 g (2.8 mmol) (1a)<sub>2</sub> in 20 ml Toluol bei 80–90°C wird sofort Trimethylamin frei. In ca. 3.5 h entstehen 5.02 mmol (90%) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N (aufgefangen in 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Toluols bei 14 Torr destillieren 0.44 g Gemisch von 3a/3'a (ca. 1:1; <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-NMR) mit Sdp. 25–30°C/0.001 Torr. — MS: *m/z* 182 (M<sup>+</sup> von 3a); 198 (M<sup>+</sup> von 3'a). — <sup>1</sup>H-NMR<sup>3)</sup>: ca. 57% 3'a, ca. 43% 3a. — <sup>11</sup>B-NMR<sup>3)</sup>: ca. 60% 3'a ( $\delta$  = 31.3); ca. 40% 3a ( $\delta$  = 50.6). — Als Rückstand verbleiben 0.99 g gelbweißes, festes Gemisch aus 4 und 4'. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)<sup>21)</sup>:  $\delta$  = –4.1 (37% 4'); –83.2 [63% (1a)<sub>2</sub>]; –48.8 (Spür 4).

*(1a)<sub>2</sub> mit molekularem Sauerstoff:* Beim Rühren von 1.32 g (2.41 mmol) (1a)<sub>2</sub> in 25 ml Toluol ist bei –78°C unter O<sub>2</sub> keine Reaktion zu beobachten. Etwa bei Raumtemp. setzt zügige O<sub>2</sub>-Aufnahme ein, wobei unter Temperaturanstieg (bis ca. 60°C) nach 5 min 65 ml, nach 10 min 195 ml und nach 20 min 237 ml O<sub>2</sub> (2.2 mmol O<sub>2</sub> pro 1a) aufgenommen sind. Aus der farblosen Suspension wird eine gelbe Lösung. — <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta$  = 30.2 (ca. 60%), 16.7 (ca. 20%), 0.0 (ca. 20%).

Reaktionen von (1)<sub>2</sub> mit Elektrophilen

Mit Aluminiumtrichlorid (1:1-Additionsverbindungen)

**1a-AlCl<sub>3</sub>:** 0.49 g (3.7 mmol) AlCl<sub>3</sub> gibt man bei –30°C zu 1.01 g (1.8 mmol) größtenteils gelöstem (1a)<sub>2</sub> in 60 ml Toluol und läßt 2 h rühren. Nach Erwärmen auf 20°C beläßt man weitere 2 h unter Rühren und engt die schwach trübe Lösung bei 20°C/0.001 Torr ein. Man erhält 1.42 g (97%) farbloses, hochviskoses 1a-AlCl<sub>3</sub>. — NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 3.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>AlBCl<sub>3</sub>PSi (407.6)

Ber. C 44.21 H 5.94 Al 6.62 B 2.65 P 7.61 Si 6.89

Gef. C 44.39 H 6.04 Al 6.71 B 2.44 P 7.39 Si 6.71

**1b-AlCl<sub>3</sub>:** Bei Raumtemp. gibt man 0.61 g (4.6 mmol) AlCl<sub>3</sub> portionsweise zur Suspension von 1.38 g (2.30 mmol) (1b)<sub>2</sub> in 30 ml Toluol. Nach ca. 1 h Rühren bildet sich eine blaßgelbe Lösung, aus der nach weiteren 2 h Toluol bei 0.001 Torr entfernt wird. Man erhält 1.95 g blaßgelbes, hochviskoses 1b-AlCl<sub>3</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>AlBCl<sub>3</sub>PSi (433.5) Ber. C 47.10 H 6.04 Al 6.22

Gef. C 47.15 H 6.01 Al 6.30

Mit Triethylaluminium [Herstellung von (5a)<sub>2</sub>]

*Dimeres 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaluminumol (5a)<sub>2</sub> aus (1a)<sub>2</sub> und Triethylaluminium:* 1.27 g (11.1 mmol) Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 5 ml Toluol tropft man in 10 min zu 2.44 g (4.5 mmol) (1a)<sub>2</sub>. Die farblose Lösung wird nach 6 h Rühren bei Raumtemp. (nach 1 h <sup>11</sup>B-NMR: ein Signal bei 86.6 ppm) bei 0.001 Torr/20°C eingengt. Man erhält 2.66 g farblosen, viskosen Rückstand [<sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = –130.5 und –131.0 (79%); –139.5 (6%); –153.6 (8%); –161.9 (4%)], der in wenig Pentan aufgenommen wird. Durch Filtrieren trennt man 0.24 g (9%) farbloses (5a)<sub>2</sub> mit Schmp. ca. 135–141°C (Zers., trübe) ab. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

Aus dem Filtrat kristallisieren bei ca. –78°C weitere 0.25 g unreinigtes (5a)<sub>2</sub> mit Schmp. ca. 141–151°C (Zers.) [<sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = –151.8 (77%); –171.5 (23%)]. Aus der Mutterlauge fällt nach Einengen i. Vak. ein trüber, hochviskoser Rückstand an [<sup>31</sup>P-NMR: Zahlreiche Signale bei –130 bis –172 ppm].

Mit Iodmethan (Herstellung von 1a-MeI)

*4,5-Diethyl-2,5-dihydro-5-iodo-1,2,2,3-tetramethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphoniasilaboratol (1a-MeI) aus (1a)<sub>2</sub> und Iodmethan:* 2.24 g (4.1 mmol) (1a)<sub>2</sub> in ca. 20 ml Iodmethan erhitzt man 12 h unter Rückfluß (ca. 45°C). Aus der zwischenzeitlich farblosen klaren Lösung fällt

wenig feiner Niederschlag aus, von dem abfiltriert wird. Man engt i. Vak. ein und erhält 3.31 g (97%) farbloses **1a**-MeI vom Schmp. 101–105°C (DSC: 101°C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

$C_6H_7BIPSi$  (416.2)

Ber. C 46.18 H 6.54 B 2.59 I 30.49 P 7.45 Si 6.75

Gef. C 46.16 H 6.42 B 2.68 I 30.43 P 7.48 Si 6.68

(**1a**)<sub>2</sub> mit metallischem Kalium: Zur klaren Lösung aus 0.97 g (1.77 mmol) (**1a**)<sub>2</sub> ( $\delta^{31}P = -83.8$ ) in 25 ml THF gibt man bei  $-70^\circ C$  154.6 mg (3.95 mmol) feinverteiltes metallisches Kalium. Nach 1 h Rühren bei ca.  $-70^\circ C$  bildet sich eine grünweiße Suspension. Bei  $-30^\circ C$  erhält man eine gelbweiße Suspension, bei  $-10^\circ C$  eine klare gelbe Suspension mit nicht umgesetztem Kalium-Metall, das nach 3 d Rühren bei Raumtemp. vollständig verschwindet. Man gibt weitere 140.3 mg (3.59 mmol) Kalium-Metall zu, rührt weitere 3 d bei Raumtemp. und hebert von 55.4 mg (1.42 mmol) nicht umgesetztem Kalium ab. Danach sind 1.73 K pro **1a** verbraucht worden. Die auf ca. 3 ml eingeengte gelbbraune Lösung hat ein  $^{11}B$ -NMR-Signal [ $\delta^{11}B = -2.9$  ( $h_{1/2} = 450$  Hz)] und vier  $^{31}P$ -NMR-Signale [ $\delta^{31}P = -135.2$  (br, ca. 20%),  $-213.5$  (ca. 22%),  $-239.4$  (ca. 33%),  $-250.2$  (ca. 25%)].

### Reaktionen von (**1a**)<sub>2</sub> mit hydroxylhaltigen Verbindungen

a) Mit Methanol: (*Z*)-3-(Ethylmethoxyboryl)-2-(methoxydimethylsilyl)-2-penten (**6a**) und Phenylphosphan (**7**): 0.69 g (21.6 mmol) Methanol in 5 ml Toluol pipettiert man rasch zu 2.96 g (5.4 mmol) (**1a**)<sub>2</sub> in 30 ml Toluol. Unter Temperaturanstieg auf ca.  $30^\circ C$  bildet sich eine farblose Lösung, die 3 h bei  $60^\circ C$  gerührt und anschließend i. Vak. (12 Torr) eingeengt wird. Man erhält 3.44 g farbloses Gemisch von **6a** ( $\delta^1H$ ,  $^{11}B$ -NMR<sup>4)</sup>) und **7**:  $\delta^1H(PH) = 4.05$  [ $J_{PH} = 200.2$  Hz];  $\delta^{31}P$  (CDCl<sub>3</sub>) =  $-122.7$ ; vgl. Lit.<sup>30)</sup>

b) Mit Acetylaceton: 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol (**3a**) und (*Z/E*)-4-(Phenylphosphino)-3-penten-2-on (**8**): Man tropft eine Lösung von 1.14 g (11.4 mmol) Acetylaceton in 10 ml Toluol während ca. 10 min zu 3.1 g (5.65 mmol) (**1a**)<sub>2</sub> in

25 ml Toluol. Aus der farblosen Suspension bildet sich unter Temperaturanstieg auf ca.  $30^\circ C$  eine gelbe Lösung, aus der man nach ca. 3 h Rühren bei etwa  $70^\circ C$  Toluol (ca. 12 Torr) entfernt (Bad  $\leq 40^\circ C$ ). Man erhält 1.92 g (94%) reines (GC;  $^1H$ ,  $^{11}B$ -NMR) **3a**<sup>3)</sup> und 2.08 g (96%) gelbes, schwach viskoses **8** [(*Z/E*)-Verhältnis ca. 1:1]. **8**: IR (Hexan): 2280 cm<sup>-1</sup> (PH), 1685 (CO), 1585, 1560 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C–C). — MS:  $m/z$  (%) = 192 (M<sup>+</sup>, 100), 191 (99), 176 (11), 115 (27), 43 (65). —  $^1H$ ,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Daten vgl. Tab. 11.

Bemerkung: **8** läßt sich vom restlichen **3a** nur schwer trennen, zumal die Verbindung im kondensierten Zustand bei Raumtemp. nur kurze Zeit unverändert haltbar ist; (*Z*)- und (*E*)-**8** wandeln sich (unterschiedlich rasch) in viskose Oligomere (?) um.

### CAS-Registry-Nummern

**1a**-AlCl<sub>3</sub>: 114130-55-1 / **1a**-MeI: 114155-44-1 / MTPP-**1a**: 114130-53-9 /  $\gamma$ -Pic-**1a**: 114130-50-6 / TMP-**1a**: 114130-52-8 / (**1a**)<sub>2</sub>: 114130-48-2 / **1b**-AlCl<sub>3</sub>: 114130-56-2 /  $\gamma$ -Pic-**1b**: 114130-51-7 / (**1b**)<sub>2</sub>: 114130-49-3 / (**2a**)<sub>2</sub>: 114130-54-0 / (**2a**)<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 114182-21-7 / **3a**: 88636-30-0 /  $\gamma$ -Pic-**3a**: 111849-43-5 / **3'a**: 88636-32-2 / **4**: 1104-52-5 / **4'**: 3376-52-1 / **4''**: 4552-71-0 / (**5a**)<sub>2</sub>: 114130-57-3 / **6a**: 111869-86-4 / (*E*)-**8**: 114130-47-1 / (*Z*)-**8**: 114130-46-0 / **A**: 107098-30-6 / **B**: 111869-84-2 / PNO: 1003-67-4 / TMANO: 1184-78-7 / TMP: 594-09-2 / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub>: 638-21-1 / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PLi<sub>2</sub>: 13595-56-7 / (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>: 3487-44-3 /  $\gamma$ -Picolin: 108-89-4 / Acetylaceton: 123-54-6

<sup>1)</sup> <sup>a)</sup> 83. Mitteilung über Borverbindungen; 82. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1137. — <sup>b)</sup> Jetzige Adresse: Chem. Institut der TU München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching.

<sup>2)</sup> <sup>a)</sup> R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 972. — <sup>b)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669. — <sup>c)</sup> R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 907, dort S. 910.

<sup>3)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.

<sup>4)</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 709.

<sup>5)</sup> R. Köster, Organobor-Phosphor- und -Arsen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 386ff., Thieme, Stuttgart 1983.

<sup>6)</sup> H. Nöth, W. Schrägle, *Chem. Ber.* **97** (1964) 2374.

<sup>7)</sup> <sup>a)</sup> A. M. Arif, A. II. Cowley, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 889. — <sup>b)</sup> H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1270.

<sup>8)</sup> <sup>a)</sup> M. Drieß, W. Siebert, *X. Int. Conf. Phosphorus Chem.*, Bonn 1986. — <sup>b)</sup> M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **99** (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 781. — <sup>c)</sup> W. Siebert, *VI. Int. Meeting on Boron Chemistry* (IME BORON), Abstracts S. 18, Bechyne bei Tabor, CSSR, Juni 1987.

<sup>9)</sup> Die Verbindungsklassen N-Base–R<sub>2</sub>BP und R<sub>3</sub>P–R<sub>2</sub>BP waren bisher unbekannt; vgl. R. Köster, Lewisbase-Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 679, Thieme, Stuttgart 1983.

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> Vgl. Lit.<sup>9)</sup>, S. 470. — <sup>10b)</sup> R. Köster, Zwitterionische Organobor(4)-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. XIII/3b, (R. Köster, Ed.), S. 709, Thieme, Stuttgart 1983. — <sup>10c)</sup> R. Köster, Anionische Organobor(4)-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b, (R. Köster, Ed.), S. 749, Thieme, Stuttgart 1983.

<sup>11)</sup> F. Sattler, W. Schuhmann, Universität Karlsruhe, 1982.

<sup>12)</sup> R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **704** (1967) 70.

<sup>13)</sup> Vgl. Lit.<sup>10b)</sup>, S. 723f.

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> K. Sasse, Cyclopolyposphine, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII, 190f., Thieme, Stuttgart 1963. — <sup>14b)</sup> H. Heydt, M. Regitz, Di- und Polyphosphane und deren Derivate, in *Methoden der Organischen Chemie*

Tab. 11.  $^1H$ -NMR-Daten von (*Z*)- und (*E*)-4-(Phenylphosphino)-3-penten-2-on [(*Z/E*)-**8**]

Verbindung	$\delta^1H$ (ppm) 200 MHz [ $^1J_{PH}$ (Hz)] [ $\{^1J_{HH_p}$ (Hz) <sup>a)</sup> ]					
	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>P</sup>	H <sup>5</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
( <i>Z</i> )- <b>8</b> <sup>b)</sup>	2.00 [1.4]	—	6.7 [13.1] {1.5}	5.35 [250.5]	2.28 [10.0] {1.5}	7.6; 7.45
( <i>E</i> )- <b>8</b> <sup>c)</sup> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.15	—	6.36 [10.3] {1.2}	4.87 [223.3]	1.97 [5.9] {1.5}	7.38
Verbindung	$\delta^{13}C$ (ppm) 75.4 MHz [ $^1J_{PC}$ ( $\pm 0.5$ Hz)] [ $\{^1J_{CH}$ ( $\pm 1.2$ Hz) <sup>d)</sup> ]					
	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
( <i>Z</i> )- <b>8</b>	30.5 [n.b.] {127}	197.08 [n.b.]	131.4 [8.8] {156}	158.8 [32.5]	26.4 [1.6] {129}	134.0 [7.2] i 135.6 [17.1] {160}o 128.7 [6.6] {161}m 129.1 [n.b.] {161}p
( <i>E</i> )- <b>8</b> <sup>c)</sup> (CDCl <sub>3</sub> )	31.7 [0.9] {127}	197.12 [8.6]	131.5 [14.9] {156}	155.9 [21.3]	20.1 [15.6] {129}	131.9 [9.2] i 135.8 [17.3] {160}o 129.2 [7.1] {161}m 129.9 [n.b.] {162}p

<sup>a)</sup> Zuordnung mit Hilfe von NOE-Experiment. — <sup>b)</sup>  $\delta^{31}P$  [ $\{^1H\}$ ] 32.4 MHz =  $-35.0$ . — <sup>c)</sup>  $\delta^{31}P$  [ $\{^1H\}$ ] 32.4 MHz =  $-26.8$ . — <sup>d)</sup> Gemessen im (*Z/E*)-**8**-Gemisch von ca. 2:1; Zuordnung durch Vergleich mit  $^{13}C$ -NMR-Daten von (*E*)-3-Penten-2-on und 4-Methyl-3-penten-2-on; vgl. *Org. Magn. Reson.* **11** (1978) 197.

- (Houben-Weyl), 4. Aufl., E 1 (M. Regitz, Ed.), S. 225ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>15)</sup> R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, Manuskript über 2,5-Dihydro-1,2,5-selenasilaborole in Vorbereitung.
- <sup>16)</sup> RBP- $\text{AlCl}_3$ -Verbindungen wurden bisher nicht beschrieben; RBN- $\text{AlCl}_3$ -Verbindungen s. Lit.<sup>16a)</sup>, vgl. Lit.<sup>2)</sup>, S. 679. — <sup>16b)</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. (R. Köster, Ed.), S. 493, 498, 502, 506, 511, Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>17)</sup> Vgl. Lit.<sup>9)</sup>, S. 518f.
- <sup>18)</sup> R. Köster, Aliphatische Triorganoborane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 36, 105, 109, 114, Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> Vgl. Lit.<sup>16b)</sup> sowie dort S. 399–400. — <sup>19b)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978. — <sup>19c)</sup> J. Sanelström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, S. 96, Academic Press, New York 1982.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> J. C. Tebby in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.), S. 1–60, VCH Publishers, Deerfield Beach 1987. — <sup>20b)</sup> L. D. Quin in Lit.<sup>20a)</sup>, S. 391–421. — <sup>20c)</sup> J. G. Verkade in Lit.<sup>20a)</sup>, S. 446.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 558. — <sup>21b)</sup> M. Baudler, G. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 9.
- <sup>22)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **(1a)**<sub>2</sub> und **(2a)**<sub>2</sub> können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52867 **(1a)**<sub>2</sub> bzw. CSD 52954 **(2a)**<sub>2</sub>, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>23)</sup> Prerelease-Version von SHELXS-86: G. M. Sheldrick in *Cystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Eds.), S. 175, Oxford University Press, Oxford 1985.
- <sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> P. S. Bryan, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 553;  $d_{\text{PB}} = 1.901 \text{ \AA}$  in  $\text{TMP-BH}_3$ . — <sup>24b)</sup> W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 199;  $d_{\text{PB}} = 1.935 \text{ \AA}$  in  $[(\text{CH}_3)_2\text{P-BH}_2]_3$ .
- <sup>25)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes *Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Universität Göttingen 1981.
- <sup>26)</sup> MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- <sup>27)</sup> NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- <sup>28)</sup> W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4** (1974) 149.
- <sup>29)</sup> H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1084.
- <sup>30)</sup> D. G. Gorenstein, *Phosphorus-31 NMR, Principles and Applications*, S. 552, Academic Press Inc., Orlando Florida, USA 1984. [33/88]