

Synthese, Struktur und Reaktionen von 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin-Derivaten

Matthias Drieß, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 13. Oktober 1988

Keywords: Tetracarbonylchromium complexes / 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborine derivatives

Die 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin-Derivate **3a** und **3b** entstehen durch Cyclokondensation aus 1,2-Bis[chlor(dialkylamino)boryl]ethenen **2** und 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphandiid. Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **3b** dokumentiert wie bei 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborol-Derivaten **1** eine erniedrigte Phosphor-Inversionsbarriere. Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** zeigt, daß der C₂B₂P₂-Sechsering im Kristall nicht eben ist und daß die P-Atome pyramidal koordiniert sind. Versuche zur Substitution der Dialkylamino-gruppen an den Boratomen von **3a** und **3b** mit HCl · Et₂O oder *t*BuLi führen zur Spaltung der B–P-Bindungen. Die Umsetzung von **3a** bzw. **3b** mit Cr(CO)₃(MeCN)₃ ergibt keine Tricarbonylchrom-Komplexe, sondern die Tetracarbonylchrom-Komplexe **6a** bzw. **6b**, in denen die Liganden **3a** und **3b** pentahapto gebunden sind.

Synthesis, Structure, and Reactions of 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborine Derivatives

The 1,2,3,6-tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborine derivatives **3a** and **3b** are obtained by cyclocondensation of 1,2-bis[chloro(dialkylamino)boryl]ethenes **2** and 1,2-dipotassium 1,2-di-*tert*-butyldiphosphanediide. As in the case of 2,5-dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborole derivatives **1** the temperature-dependent ¹H-NMR spectra of **3b** exhibit a lowered barrier of inversion at phosphorus. The X-ray structure analysis of **3b** shows, that the six-membered C₂B₂P₂ ring is nonplanar and the P atoms are coordinated pyramidally. Attempts to substitute the dialkylamino groups at the boron atoms of **3a** and **3b** with HCl · Et₂O or *t*BuLi lead to cleavage of the B–P bonds. Reaction between **3a** or **3b** and Cr(CO)₃(MeCN)₃ does not result in the formation of tricarbonylchromium complexes but of tetracarbonylchromium complexes **6a** and **6b** with pentahapto-bonded ligands **3a** and **3b**.

Im Gegensatz zu Triorganophosphanen oder PH₃ besitzen Vertreter des 2,5-Dihydro-1*H*-1,2,5-phosphadiborols **1**¹⁾ erniedrigte Inversionsbarrieren am pyramidal koordinierten λ³-P-Atom infolge von stabilisierenden Bor-Phosphor-π-Wechselwirkungen im Übergangszustand (planar koordiniertes λ³-P-Atom)^{1,2)}. Dieser Befund wird durch ab-initio- und MNDO-MO-Berechnungen gestützt³⁾.

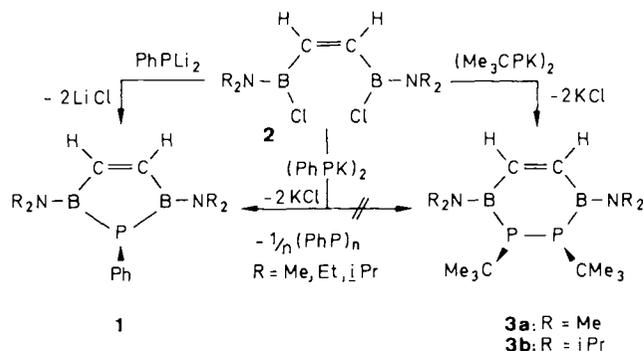
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von BP-Heterocyclen mit dem 1,2-Diborylethen-Inkrement B–CH=CH–B berichten wir nachfolgend über Synthese, Struktur und Reaktionen der ersten 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin-Derivate **3a** und **3b**. Das Dimere von **3** mit Chlorsubstituenten an den Boratomen besitzt ein neuartiges Bor-Phosphor-Kohlenstoff-Käfiggerüst⁴⁾. Monomere 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborine **3**, die zur elektronischen Stabilisierung Dialkylamino-Substituen-

ten an den B-Atomen aufweisen, interessieren wegen ihres potentiell heteroaromatischen Elektronensystems. Sie sind isovalenzelektronisch mit Borazinen⁵⁾, 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diazadiborinen⁶⁾ und dem ersten 1,3,5,2,4,6-Triphosphatriborin-Vertreter⁷⁾.

Darstellung und Eigenschaften von **3a**, **b**

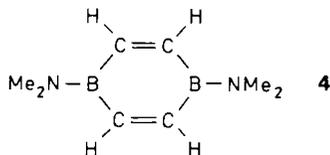
Die Verbindungen **3a** und **3b** sind analog zur Herstellung von **1** durch Cyclokondensation aus **2** und 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphandiid in guten Ausbeuten erhältlich. Für die Bildung von **3a**, **b** ist die sterische Abschirmung der P–P-Bindung durch die sperrigen *tert*-Butylgruppen notwendig, da entsprechende Umsetzungen von **2** mit 1,2-Dikalium-1,2-diphenyldiphosphandiid zu **1** und oligomerem „Phenylphosphor“ (C₆H₅P)_n führen²⁾. **3a** und **3b** sind leuchtend gelb, in aprotischen unpolaren Solventien gut löslich und gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit nur mäßig empfindlich. Sie können ohne Zersetzung auf ca. 160 °C erhitzt werden. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den Massenspektren sowie den Elementaranalysen, die Konstitution der C₂B₂P₂-Derivate wird aus den ¹H-, ¹³C-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren abgeleitet. Im Falle von **3b** liegt eine Röntgenstrukturanalyse als Konstitutionsbeweis vor.

Bei der Darstellung von **3a** entsteht als Nebenprodukt mit bis zu 6% Ausbeute 1,4-Bis(dimethylamino)-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien (**4**), das durch fraktionierende Sublimation aus dem Rohprodukt analysenrein erhalten wird. Andere 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Derivate mit Fluor^{8a)},



Methoxy- und Ferrocenyl-Substituenten^{8b)} am Bor sind schon länger bekannt.

Wir nehmen an, daß die Bildung von **4** über entsprechend substituierte Boriren-Intermediate und deren [3+3]-Cycloaddition verläuft.



NMR-Spektren von **3a**, **b**

¹H-NMR-Spektren: Die δ -Werte der *tert*-Butylprotonen von **3a** (0.71) und **3b** (1.48), die jeweils Triplettssignale zeigen, sind signifikant verschieden. Die Diphosphan-Einheit (*t*BuP)₂ zwischen den Boratomen bedingt chemisch, aber nicht magnetisch, äquivalente olefinische Protonen, die durch ³J(PH)- und ⁴J(PH)-Kopplungen ebenfalls Triplettssignale ergeben. Aufgrund der gehinderten Rotation um die BN-Bindung weisen **3a**, **b** paarweise anisochrone Methylprotonen (**3a**: ein Singulett- und ein Triplettssignal) bzw. Isopropylprotonen (**3b**: zwei Septettssignale für die α -Protonen) der Dialkylaminogruppen auf (Tab. 1).

¹H/¹H-Doppelresonanzexperimente sichern die Zuordnung des tieffeldverlagerten Septettssignals in **3b** ($\delta = 5.52$) zum hochfeldliegenden Dublettsignal (β -Protonen der Isopropylgruppen: $\delta = 1.03$). Die Linienverbreiterung des Resonanzsignals der β -Isopropylprotonen bei $\delta = 1.03$ (+ 24 °C) gegenüber dem anderen Dublettsignal bei $\delta = 1.29$ läßt sich (wie Aufnahmen von temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von **3b** zeigen) auf die Inversion der P-Atome zurückführen.

Tab. 1. $\delta^1\text{H-NMR}$ -Daten und $J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten [Hz] von **3a**, **b**

	=CH	N-CH	NCCH ₃	C(CH ₃) ₃
3a	6.47 (t, 2) ^{a)}	2.48 (t, 6) ^{b)} 2.01 (s, 6)	—	0.71 (t, 18) ^{c)}
3b	7.38 (t, 2) ^{d)}	5.52 (sept, 2) ³ J(HH) = 6.2 3.23 (sept, 2) ³ J(HH) = 6.2	1.03 (d, 12)	1.48 (t, 18) ^{e)}

^{a)} ³J(PH) + ⁴J(PH) = 4.2. — ^{b)} ⁴J(PH) + ⁵J(PH) \approx 0.9. —
^{c)} ³J(PH) + ⁴J(PH) = 12.0. — ^{d)} ³J(PH) = ⁴J(PH) = 5.8. —
^{e)} ³J(PH) + ⁴J(PH) = 12.6.

Wie im Falle von **1** (R = *i*Pr^{1,2)} wird auf Grund der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren eine erniedrigte Inversionsbarriere angenommen. Bei tiefen Temperaturen erzeugt die starre pyramidale Konfiguration beider P-Atome Diastereotopie aller vier Methylgruppen (β -Protonen) einer Diisopropylaminogruppe, während bei höherer Temperatur wegen der raschen P-Inversion im zeitlichen Mittel nur zwei anisochrone Sätze von Methylgruppen beobachtet werden. Die rasche Inversion der P-Atome bei Raumtem-

peratur in Lösung wird vermutlich durch bindende BP- π -Wechselwirkungen im planaren Übergangszustand ermöglicht.

Berechnungen der Orbitalzustände (MNDO-Methode^{3a)} von hypothetischen planaren 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborinen des Typs (HC)₂(BR')₂PH)₂ (R' = NH₂, Cl, Me, H) ergaben, daß die HOMOs in Abhängigkeit vom Bor-Substituenten (NH₂ < Cl < H < Me) zunehmenden $\pi(\text{P}=\text{B})$ -Charakter mit dominierendem P-Orbitalbeitrag besitzen. Diese Abstufung erklärt sich aus dem unterschiedlichen π -Donorvermögen von NH₂ und Cl (NH₂ > Cl) im Gegensatz zu den Substituenten Me und H. Schwächere π -Donoren als die Aminogruppe sollten daher eine zusätzliche Erniedrigung der Phosphorinversionsbarriere im C₂B₂P₂-Ringsystem bewirken und damit eine stärkere BP- π -Wechselwirkung ermöglichen. Die HOMO-Zustände entsprechen im wesentlichen am Phosphor lokalisierten n-Orbitalen. Wie bei acyclischen 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphanen⁹⁾ sind die Konformationen bevorzugt, in denen die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen *anti*-Stellung und die lone-pair-Orbitale *gauche*-Lage einnehmen. Unabhängig von dem Befund, daß die dynamischen Effekte der P-Inversion bei **3a** ¹H-NMR-spektroskopisch nicht beobachtbar sind, ist hier das gleiche Verhalten anzunehmen. Ähnliche dynamische Effekte am Phosphor wurden bei dem monomeren CB₂P₂-Diphosphan-Heterocyclus 3,5-Bis(diisopropylamino)-1,2-diphenyl-1,2,3,5-diphosphadiborolan¹⁰⁾ beobachtet.

¹³C-NMR-Spektren: Die Zuordnung der Resonanzlinien in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **3a** und **3b** geschieht mit Hilfe der ¹³C-off-resonance- und DEPT-NMR-Spektren (Tab. 2). In **3a** finden sich für die Methyl-¹³C-Kerne der *tert*-Butylgruppen ein intensitätsstarkes Triplettssignal [²J(PCC)- und ³J(PC)Kopplungen], wohingegen die quartären C-Atome am Phosphor Singulettssignale ergeben. Nimmt man wie bei Alkenen die Relation $|J(E)| > |J(Z)|$ für die Kopplungskonstanten ³J(PC) an, so läßt sich eine Zuordnung (E) bzw. (Z) der Methyl-C-Atome der NMe₂-Gruppen bezüglich der BN- π -Bindung vornehmen. Für die (E)-Methyl-Gruppe liegt ein Triplettssignal bei $\delta = 44.17$ vor, während die (Z)-isomeren Methyl-C-Atome bei $\delta = 39.75$ ein Singulett ergeben. Die Ring-¹³C-Atome zeigen sowohl für **3a** als auch für **3b** ein ¹¹B-relaxationsverbreitertes Signal, dessen δ -Wert im Vergleich zu den C₂B₂P₂-Verbindungen **1** um etwa 10 ppm verringert ist, d. h. sie sind magnetisch stärker abgeschirmt. Auch bei anderen Sechsringen wird eine größere

Tab. 2. $\delta^{13}\text{C-NMR}$ -Daten und $J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten [Hz] von **3a**, **3b**; in C₆D₆ gegen TMS extern, ¹H-entkoppelt

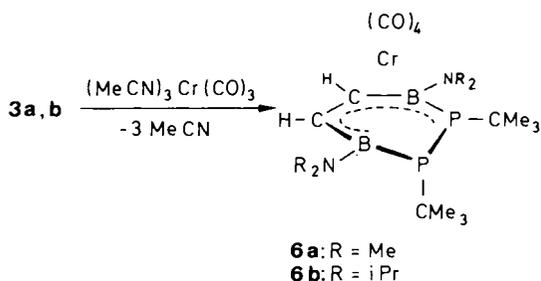
	=CB	NC	NCCH ₃	PC	PCCH ₃
3a	149 (br)	44.17 (t) ^{a)} 39.75 (s)	—	30.01	32.99 (t) ^{b)}
3b	149 (br)	54.05 (t) ^{c)} 46.11 (s)	25 (br) 21.42 (s)	30.00 (s)	33.47 (t) ^{d)}

^{a)} ³J + ⁴J = 27.2. — ^{b)} ²J + ³J = 19.3. — ^{c)} ³J + ⁴J = 37.6. —
^{d)} ²J + ³J = 18.1.

rylethen-Derivat **2** als Ringspaltungsprodukt gefunden werden konnte, weist auf einen unübersichtlichen Reaktionsverlauf mit Spaltung von BC-Bindungen hin.

Die Umsetzungen von **3** mit *t*BuLi wurden bei 0°C in Hexan als Solvens durchgeführt. Nach Zugabe der gesamten *t*BuLi-Menge in Hexan (zwei Äquivalente) wird zunächst eine klare Lösung erhalten, die im ¹¹B-NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta \approx -0.3$ (neben den Eduktpeaks von **3a** bzw. **3b**) zeigt. Aus dieser Lösung scheidet sich innerhalb von 20 Minuten ein orangefarbener Niederschlag ab, der isoliert und zur Charakterisierung mit Me₃SiCl bei -10°C umgesetzt wird. Es entsteht ein öliges Rohprodukt, das laut ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan enthält. Als borhaltige Komponenten der Umsetzungen von **3a** und **3b** mit *t*BuLi werden **5a** (47% Ausbeute) und **5b** (44%) als sauerstoff- und wasserempfindliche Flüssigkeiten isoliert. Die Verbindungen sind massenspektrometrisch und ¹H- sowie ¹¹B-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Umsetzungen zeigen, daß die Spaltung der BP-Bindungen und keine Substitution von NR₂ erfolgt.

Komplexierung von 3a und 3b mit Cr(CO)₃(MeCN)₃: **3a**, **b** sind isoelektronisch mit den π⁶-Liganden 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2,3,6-diazadiborin⁶⁾ und Hexamethyl-1,3,5-borazin⁵⁾, die mit Tris(acetonitril)tricarbylchrom Tricarbylchrom-Komplexe bilden^{6,16)}. Die analogen Umsetzungen von **3a**, **b** ergeben jedoch nicht die Cr(CO)₃-, sondern die Cr(CO)₄-Komplexe **6a** und **6b**, deren Charakterisierung durch Massenspektren, Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren erfolgte.



Erhitzen der orangegelben kristallinen Verbindungen **6a** und **6b** im Vakuum (10⁻³ Torr) ohne Solvens oder in einem hochsiedenden Lösungsmittel (Mesitylen, Diglyme) führt zu nicht charakterisierten Zersetzungsprodukten. Auch durch UV-Bestrahlung im polaren (CH₂Cl₂) wie unpolaren Medium (Pentan) gelingt die Bildung der Cr(CO)₃-Komplexe nicht. In **6a** und **6b** ist das Cr(CO)₄-Fragment pentahapto an die Liganden **3a** und **3b** gebunden. Diese Anordnung geht aus den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren sowie insbesondere aus den $\Delta\delta^{11}\text{B}$ -Daten (**6a**: -8.5, **6b**: -7.5) hervor.

Die relative Hochfeldwanderung der $\delta^{11}\text{B}$ -Signale (**6a**: 32.0; **6b**: 34.0) in den Verbindungen **6a**, **b** signalisiert Bor-Chrom-Wechselwirkungen in den Molekülen. Für (η^6 -Borazin)tricarbylchrom¹⁶⁾ und Tricarbyl(η^6 -1,2,3,6-diazadiborin)chrom-Komplexe⁶⁾ werden vergleichbare Hochfeldverschiebungen der $\delta^{11}\text{B}$ -Signale gefunden.

Im Falle einer Hexahapto-Koordination des Cr(CO)₃-Fragments müssen die beiden *tert*-Butylgruppen *syn*-Stel-

lung einnehmen. Dies würde zu einer erheblichen Abstoßung zwischen den sperrigen *tert*-Butylgruppen führen, was als Ursache für das bisherige Mißlingen der Synthese des Komplextyps Cr(CO)₃ · **3** angesehen wird.

Tab. 5. $\delta^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe **6a**, **b**; in C₆D₆ (+24°C), gegen TMS extern, *J* in Hz

	=CH	NCH	NCCH ₃ (d, 3)	<i>t</i> Bu (d, 9)
6a	4.40 (dd, 1) ³ J _{HH} = 14.6 ³ J _{PH} = 25.0 3.82 (dd, 1) ³ J _{HH} = 14.6, ⁴ J _{PH} = 4.1	2.99 (s, 3) 2.70 (s, 3) 2.64 (s, 3) 2.59 (s, 3)	—	1.19 ³ J _{PH} = 16.7 1.01 ³ J _{PH} = 11.7
6b	4.97 (dd, 1) ³ J _{HH} = 14.0 ³ J _{PH} = 27.0 4.15 (dd, 1) ³ J _{HH} = 14.0 ⁴ J _{PH} = 6.0	4.75 (dsept, 1) ³ J _{HH} = 4.8 ⁴ J _{PH} = 3.6 3.64 (sept, 1) ³ J _{HH} = 6.4 3.31 (dsept, 1) ³ J _{HH} = 7.0 ⁴ J _{PH} = 3.4 3.11 (dsept, 1) ³ J _{HH} = 6.7 ⁴ J _{PH} = 2.4	1.63 1.45 1.30 1.28 1.18 1.10 1.01 0.91	1.26 ³ J _{PH} = 16.2 1.17 ³ J _{PH} = 11

Tab. 6. $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **6a**, **b**; in C₆D₆, *J* in Hz

	NC	NCCH ₃	CCH ₃	CCH ₃
6a ^{a)}	44.39 (d) ³ J _{PC} = 3.7 43.76 (dd) ³ J _{PC} = 25.8 ⁴ J _{PC} = 3.4 38.90 (d) ³ J _{PC} = 4.3 38.72 (d) ³ J _{PC} = 5.7	—	32.95 32.44 32.33 32.20 Zuordnung und <i>J</i> nicht eindeutig	32.97 (dd) ² J _{PC} = 13.8 ³ J _{PC} = 4.1 30.04 (t) ² J _{PC} + ³ J _{PC} = 8.0
6b ^{b)}	56.65 (d) ³ J _{PC} = 6.2 54.64 (d) ³ J _{PC} = 30.2 ⁴ J _{PC} = 5.7 46.25 (d) ³ J _{PC} = 3.5 45.64 (d) ³ J _{PC} = 5.5	24.78 (s) 24.30 (s) 23.77 (s) 22.27 (s) 23.61 (s) 22.34 (s) 21.97 (s) 20.38 (s)	32.38 (dd) ¹ J _{PC} = 21.1 ² J _{PC} = 9.4 31.88 („t“) ¹ J _{PC} + ² J _{PC} = 10.3	33.64 (dd) ² J _{PC} = 11.8 ³ J _{PC} = 3.0 30.30 (t) ² J _{PC} + ³ J _{PC} = 8.5

^{a)} $\delta(\text{BC}) = 86$ (br); $\delta(\text{CO}) = 234.38$ (d), $J_{\text{PC}} = 11.9$; 227.15 (d), $J_{\text{PC}} = 2.6$; 226.59 (dd), $J_{\text{PC}} = 17.6$, $J_{\text{PC}} = 3$; 225.43 (d), $J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz. — ^{b)} $\delta(\text{BC})$ nicht gefunden. $\delta(\text{CO}) = 233.88$ (d), $J_{\text{PC}} = 11.4$; 227.90 (d), $J_{\text{PC}} = 2.6$; 227.10 (dd), $J_{\text{PC}} = 15.5$, $J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz; 223.51 (d), $J_{\text{PC}} = 3.3$.

Tab. 7. $\delta^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **6a**, **b**; in C₆D₆ (+24°C), gegen 85proz. H₃PO₄ extern

6a	P _B = -60.75 (d), P _A = -28.05 (d)	$J(\text{P}_A\text{P}_B) = 278.8$ Hz, $h_{1/2} \approx 150$ Hz
6b	P _B = -46.80 (d), P _A = -27.7 (d)	$J(\text{P}_A\text{P}_B) = 295.8$ Hz, $h_{1/2} \approx 68$ Hz

Die IR-Spektren (Pentan) von **6a** und **6b** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils vier Absorptionsbanden (**6a**: 2011 cm^{-1} , 1942, 1924 und 1902; **6b**: 2013, 1942, 1924 und 1905) entsprechend der zu erwartenden lokalen C_{2v} -Symmetrie des $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragments.

Mit Hilfe der DCI-Massenspektren werden im Unterschied zu den EI-Massenspektren für **6a** und **6b** die Molekülpeaks mit geringer relativer Intensität erkennbar (siehe Exp. Teil). Als Fragmentierungen beobachtet man im oberen Massenbereich überwiegend CO-Abspaltungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren (C_6D_6): Bruker AC 200 (^1H , ^{13}C), Jeol-FX-90 (^{11}B , ^{31}P); Standard: TMS (extern), $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (extern), 85% H_3PO_4 (extern). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 710 B. – Massenspektren: Varian MAT CH7, 70 eV. – Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Als Inertgas wurde N_2 verwendet. – Schmelzpunkte, unkorrigiert: Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli. – Nach Literaturangaben wurden dargestellt: $(\text{CH}_2)_2[\text{B}(\text{NiPr}_2)\text{Cl}]_2$ (**2b**)^{17a)}, $(\text{CH}_2)_2[\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}]_2$ (**2a**)^{17b)}, $(\text{tBuP})_2\text{K}_2 \cdot 0.5 \text{ THF}^{18)}$, $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3^{19)}$.

1,2-Di-tert-butyl-3,6-bis(dimethylamino)-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin (**3a**) und 1,2-Di-tert-butyl-3,6-bis(diisopropylamino)-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin (**3b**): Zur schnell gerührten Suspension von 2.90 g (10 mmol) $(\text{tBuP})_2\text{K}_2 \cdot 0.5 \text{ THF}$ in 50 ml Petrolether (40–60°C) werden bei –30°C langsam 2.02 g (9.8 mmol) **2a** als Lösung in Petrolether getropft. Anschließend wird auf 0°C erwärmt und 2 h gerührt. Die erhaltene grüne Suspension wird über eine G3-Fritte filtriert und die klare hellgelbe Lösung i. Vak. eingeengt. **3a** wird verunreinigt mit dem Organoboran **4** als festes Rohprodukt erhalten. Man sublimiert **4** bei 40°C/5 · 10⁻¹ Torr ab und kristallisiert den Rückstand aus Pentan oder Toluol (–30°C) um. **3a** wird in Form hellgelber Kristalle erhalten: 2.00 g (6.41 mmol, 65.5%), Schmp. 149–150°C. – MS (EI): m/z (%) = 312 (M^+ , 13), 268 ($[\text{M} - \text{NMe}_2]^+$, 8), 255 ($[\text{M} - \text{tBu}]^+$, 40), 223 ($[\text{M} - (\text{PHtBu})]^+$, 18), 57 (tBu^+ , 100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (312.0) Ber. C 53.91 H 10.34 N 8.98 P 19.87
Gef. C 54.05 H 10.40 N 9.00 P 19.80

Die Darstellung von **3b** erfolgt analog. Aus 1.8 g (5.64 mmol) **2b** und 2.0 g (6.88 mmol) $(\text{tBuP})_2\text{K}_2 \cdot 0.5 \text{ THF}$ erhält man **3b** in Form gelber Kristalle: 1.64 g (3.86 mmol, 70%), Schmp. 186–187°C. – MS (EI): m/z (%) = 424 (M^+ , 23), 381 ($[\text{M} - \text{iPr}]^+$, 4), 367 ($[\text{M} - \text{tBu}]^+$, 100), 335 ($[\text{M} - \text{PH} - \text{tBu}]^+$, 34), 311 ($[\text{M} - \text{tBu} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 32), 293 ($[\text{M} - \text{PH} - \text{tBu} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$, 6), 57 (tBu^+ , 66), 43 (iPr^+ , 76).

$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (424.2) Ber. C 62.30 H 11.41 N 6.60 P 14.62
Gef. C 62.07 H 11.30 N 6.39 P 14.46

4 bildet farblose hygroskopische Nadeln, Schmp. 84–86°C, 180 mg (1.11 mmol). – $^1\text{H-NMR}$ (20°C, 90 MHz): δ = 2.33 (s, 12H, NCH_3); 6.46 (s, 4H, =CH). – $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 38.6. – MS (EI): m/z (%) = 162 (M^+ , 100), 118 ($[\text{M} - \text{NMe}_2]^+$, 26), 103 ($[\text{M} - \text{NMe}_2 - \text{Me}]^+$, 8), 81 ($\text{M}^+/2$, 10), 44 (NMe_2^+ , 58).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2$ (161.8) Ber. C 59.38 H 9.97 N 17.31
Gef. C 59.26 H 9.93 N 17.24

(Z)-1,2-Bis[tert-butyl(dimethylamino)boryl]ethen (**5a**) und (Z)-1,2-Bis[tert-butyl(diisopropylamino)boryl]ethen (**5b**): Die Lösung

von 930 mg (2.97 mmol) **3a** in ca. 30 ml Hexan wird bei 0°C mit 380 mg (5.94 mmol) tBuLi (1.35 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach etwa 10 min läßt man die Reaktionsmischung ($^{11}\text{B-NMR}$: δ = –0.3) auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich aus der klaren gelben Lösung ein orangefarbener Niederschlag abscheidet. Nach 2 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet (Di-tert-butylidilithiodiphosphan, 360 mg, 1.89 mmol, 64%). Durch Umsetzung des in THF suspendierten Feststoffs mit Me_3SiCl im Überschuß erhält man 1,2-Di-tert-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan mit ca. 95% Ausbeute (^1H - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch). Das Filtrat wird i. Vak. vom Solvens befreit und bei 73–78°C/10⁻² Torr destilliert. Ausb. 350 mg (1.4 mmol, 47%) **5a** als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (20°C, 90 MHz): δ = 1.75 (s, 18H, tBu), 3.11 (s, 6H, NCH_3), 3.20 (s, 6H, NCH_3), 6.55 (br, 2H, =CH). – $^{11}\text{B-NMR}$: δ = 43.5. – MS (EI): m/z (%) = 250 (M^+ , 100), 193 ($[\text{M} - \text{tBu}]^+$, 38), 57 (tBu^+ , 80).

Analog erhält man **5b** [aus 805 mg (1.9 mmol) **3b** und 243.4 mg (3.8 mmol) tBuLi in Hexan]. Ausb. 300 mg (0.83 mmol, 44%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 103–105°C/10⁻³ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (20°C, 90 MHz): δ = 1.73 (s, 18H, tBu), 1.21 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, NCCH_3), 1.33 (d, 12H, NCCH_3), 3.28 (sept, 2H, NCH), 3.66 (sept, 2H, NCH), 6.48 (br, 2H, =CH). – $^{13}\text{B-NMR}$: δ = 42.8. – MS (EI): m/z (%) = 362 (M^+ , 87), 305 ($[\text{M} - \text{tBu}]^+$, 18), 57 (tBu^+ , 100). – $(\text{tBuP})_2\text{Li}_2$ wird mit 72% Ausb. (260 mg, 1.37 mmol) isoliert.

Tetracarbonyl{2,3,4,5,6- η^5 -[1,2-di-tert-butyl-3,6-bis(dimethylamino)-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin]}chrom (**6a**) und Tetracarbonyl{2,3,4,5,6- η^5 -[1,2-di-tert-butyl-3,6-bis(diisopropylamino)-1,2,3,6-tetrahydro-1,2,3,6-diphosphadiborin]}chrom (**6b**): Die Lösung von 440 mg (1.4 mmol) **3a** in 40 ml Petrolether (40–60°C) wird mit 380 mg (1.47 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelgelbe Lösung wird über eine G3-Fritte filtriert, auf ca. 20 ml Gesamtvolumen eingeengt und bei –30°C zur Kristallisation gestellt. Die ausgefallenen orangegelben Kristalle werden mehrmals aus wenig Petrolether kristallisiert: 587 mg (1.23 mmol, 88%) **6a**, bei 218°C Zersetzung unter Grünfärbung. – MS (DCI, CH_4): m/z (%) = 476 (M^+ , 5), 448 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 4), 392 ($[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$, 2), 364 ($[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$, 10), 308 ($[\text{M} - 4 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 10), 57 (tBu^+ , 100), 52 (Cr^+ , 8).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (476.0) Ber. C 45.42 H 6.78 N 5.89 P 13.01
Gef. C 45.71 H 6.98 N 6.10 P 13.18

6b wird durch analoge Umsetzung von 390 mg (0.92 mmol) **3b** mit 260 mg (1.00 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ mit 87% Ausb. (470 mg, 0.80 mmol) gebildet. Hellgelbe, schuppenförmige Kristalle, ab 168°C Zersetzung (Grünfärbung). – MS (DCI, CH_4): m/z (%) = 588 (M^+ , 3), 560 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 2), 504 ($[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$, 2), 476 ($[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$, 9), 420 ($[\text{M} - 4 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 9), 57 (tBu^+ , 100), 52 (Cr^+ , 8).

$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (588.3) Ber. C 53.09 H 8.23 N 4.76 P 10.54
Gef. C 53.31 H 8.30 N 4.61 P 10.71

Röntgenstrukturanalyse von **3b**²⁰⁾: Der Heterocyclus kristallisiert in der Raumgruppe $P2/c$ mit den Zellparametern $a = 8.928(1)$, $b = 7.478(1)$, $c = 20.840(2)$ Å, $\beta = 101.02(1)^\circ$, $V = 1366$ Å³, $Z = 2$, $d_r = 1.022$ g cm^{-3} . Die Intensitätsmessung wurde mit einem Zweikreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $6^\circ < 2\theta < 60^\circ$, Rotationsachse: b) durchgeführt. Gemessen wurden 3993 Reflexe, von denen 2784 mit $I > 2\sigma$, zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Eine Absorptionskorrektur ($\mu = 1.65$ cm^{-1} , Kristallgröße $0.4 \cdot 0.55 \cdot 0.07$ mm) wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle H-Atome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert wer-

den. Die Verfeinerung (Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop) ergab $R = 0.068$ und $R_w = 0.078$ ($w = 1/\sigma_F^2$). Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76²¹⁾ durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

2a: 109530-94-1 / **2b**: 109530-92-9 / **3a**: 118226-35-0 / **3b**: 118246-91-6 / **4**: 118226-38-3 / **5a**: 118226-36-1 / **5b**: 118226-37-2 / **6a**: 118226-39-4 / **6b**: 118207-72-0 / $(t\text{BuP})_2\text{K}_3$: 66874-44-0 / $(t\text{BuP})_2\text{Li}_3$: 98720-64-0 / $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$: 16800-46-7 / 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan: 55793-25-4

- ¹⁾ M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **99** (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 781.
²⁾ M. Drieß, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1988.
³⁾ ^{3a)} P. Bischof, Universität Heidelberg, MNDO-Programm: W. Thiel, *QCPE* **12** (1980) 379; P. Bischof, G. Friedrich, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 486. — ^{3b)} T. Clark, P. v. R. Schleyer, Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlicht.
⁴⁾ M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 399.
⁵⁾ J. J. Lagowski in: Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Bd. 22, S. 321, Springer-Verlag, Berlin 1975.
⁶⁾ W. Siebert, R. Full, *Angew. Chem.* **88** (1976) 55; W. Siebert, R. Full, H. Schmidt, J. v. Seyerl, M. Halstenberg, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 15.
⁷⁾ H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1270.

- ⁸⁾ ^{8a)} P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4585. — ^{8b)} G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) C36.
⁹⁾ M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschäbunin, J. Halm, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1739; dort weitere Literatur.
¹⁰⁾ H. Fisch, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1986.
¹¹⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.
¹²⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer in: *NMR Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.), Bd. 14, Springer, Berlin 1978.
¹³⁾ D. E. C. Corbridge in: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974.
¹⁴⁾ M. Fehér, R. Fröhlich, K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** (1981) 31.
¹⁵⁾ R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6817.
¹⁶⁾ R. Prinz, H. Werner, *Angew. Chem.* **79** (1967) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 91.
¹⁷⁾ ^{17a)} M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 759. — ^{17b)} M. Hildenbrand, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1985. $(\text{CH})_2(\text{BCl}_2)_2$ wurde mit $\text{Me}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)$ partiell symmetrisch aminiert.
¹⁸⁾ M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446** (1978) 169.
¹⁹⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 433.
²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53448, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
²¹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[280/88]