

Notiz / Note

Reaktion von Decaboran mit dem Phosphaalkin PCtBu

Franc Meyer, Peter Paetzold* und Ulli Englert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen

Eingegangen am 16. August 1993

Key Words: Decaborane / 1-Phosphabutin, 3,3-dimethyl- / Bis(decaboranyl)methane

Reaction of Decaborane with the Phosphaalkyne PCtBu

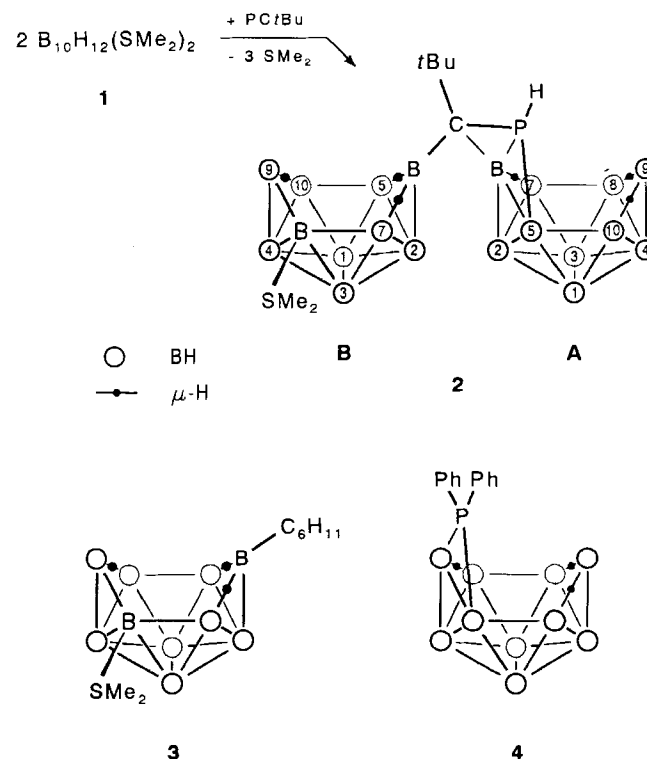
The borane $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ (**1**) reacts with the phosphaalkyne $P\equiv C tBu$ to form the product $[B_{10}H_{11}(SMe_2)] [C(tBu) - PH] (B_{10}H_{12})$ (**2**), in which two B_{10} units are linked by a $HP-CtBu$ bridge. The B_{10} unit **B** is simply bound to the

bridge C atom, whereas the B_{10} unit **A** is bound to both bridging atoms, P and C, by atom B6 and, moreover, to the P atom by atom B5. The solvate complex $2 \cdot CH_2Cl_2$ crystallizes in the space group $P\bar{1}$.

Durch die Umsetzung von Basenaddukten des Decaborans der Formel $B_{10}H_{12}L_2$ mit Alkinen $RC\equiv CR$ gelangt man zu den bekannten 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboranen $R_2C_2B_{10}H_{10}$ ^[1]. Es liegt nahe, dieses Syntheseprinzip zum Einbau weiterer Heteroatome auf andere ungesättigte Systeme zu übertragen. Versuche mit Iminoboranen $RB\equiv NR$ ^[2], die zu Aza-*closo*-dodecaboranen $NB_{11}H_{10}R_2$ ^[3,4] hätten führen sollen, blieben erfolglos, da Iminoborane viel schneller mit sich selbst unter Oligomerisierung reagieren^[3]. Phosphaalkyne $P\equiv CR$ ähneln in ihrem Reaktionsverhalten in vielerlei Hinsicht den Alkinen^[5]. Ihr Einsatz bei der Schließung der offenen *arachno*-Struktur von $B_{10}H_{12}L_2$ sollte zu 1-Phospha-2-carba-*closo*-dodecaboranen(11) führen. Der Grundkörper $PCB_{10}H_{11}$ dieser Substanzklasse konnte bereits 1969 auf anderem Wege erhalten werden^[6].

Setzt man $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ (**1**) mit dem Phosphaalkin $P\equiv C tBu$ ^[7] in siedendem Benzol um, so findet jedoch im Gegensatz zur Erwartung eine Reaktion im Molverhältnis 2:1 statt, auch bei Verwendung eines Überschusses an $P\equiv C tBu$. Bei tieferer Temperatur wird keine Reaktion beobachtet. Das farblose Produkt **2** kristallisiert als 1:1-Addukt mit Dichlormethan.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **2** zeigt 19 Signale, von denen eines aufgrund zufälliger Isochronie zweier B-Atome doppelte Intensität aufweist, d.h. es liegt C_1 -Symmetrie vor. Drei Signale ergeben keine Kopplungen zu terminalen H-Atomen. Die Lage von vier scharfen Dubletts zwischen $\delta = -30$ und -41 , also dem typischen Resonanzbereich der Atome B2 und B4 in *nido*-Decaborangerüsten, legt das Vorhandensein zweier dieser B_{10} -Körper im Produkt nahe. Die Art ihrer Verknüpfung kann jedoch auch mit Hilfe eines 2D-¹¹B/¹¹B-NMR-Spektrums nicht ermittelt werden, da dieses aufgrund der großen Halbwertsbreite einiger Signale sowie der teilweise nur sehr geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen weit weniger Kreuzpeaks erkennen läßt als erwartet. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man ein Dublett bei $\delta = -231$ mit der ¹J(³¹P/¹H)-Kopplung eines PH-Fragments ($J = 196$ Hz). Das ¹H-NMR-Spektrum weist die typischen Singulets einer SMe_2 -Einheit und einer *t*Bu-Gruppe auf. Ein P-gebundenes H-Atom ergibt ein Dublett von Dubletts ($J = 196$ und 15 Hz), wobei die kleinere Aufspaltung von einer ³J(¹H/¹H)-Kopplung herrühren muß. Des weiteren liegen sechs breite Signale im Hochfeldbereich zwischen $\delta = -3.92$



und -1.41 , die wegen ihrer jeweils zwei Korrelationen zur ¹¹B-Achse im 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrum als brückenständig identifiziert werden. Das protonenkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei einfache Signale der offensichtlich diastereotopen Methylgruppen von SMe_2 sowie zwei Dubletts der *t*Bu-Gruppe [²J(³¹P/¹³C) = 17.6, ³J(³¹P/¹³C) = 6.0 Hz].

Da aus den NMR-Daten nicht auf die vollständige Konstitution des Produkts **2** geschlossen werden kann, wurde eine Röntgen-

strukturanalyse eines aus CH_2Cl_2 bei -40°C erhaltenen farblosen Einkristalls durchgeführt (Abb. 1).

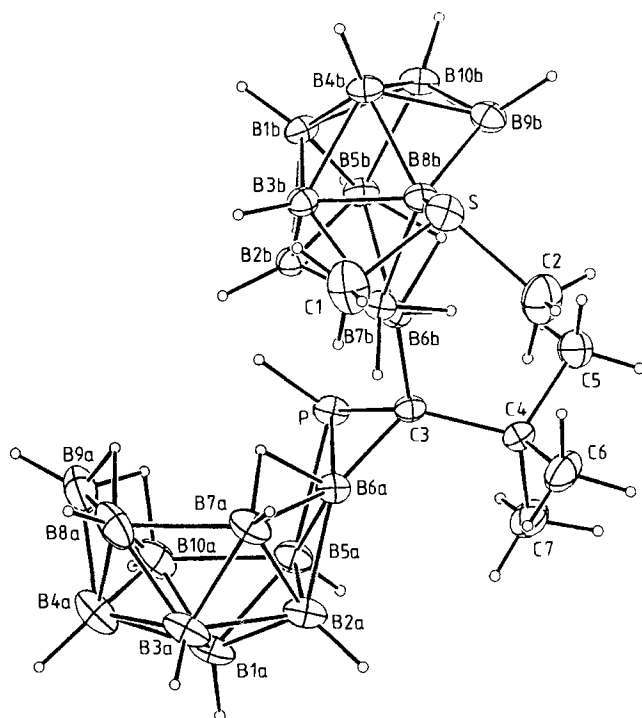


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

Als charakteristisches Strukturelement tritt ein P–C–B-Dreiring auf, der in unerwarteter Weise zwei Decaboran-Einheiten verknüpft. Über seine BP-Kante ist er an ein B–P–B-Dreieck anelliert, welches aus den Atomen B5a und B6a des B_{10} -Körpers A sowie dem brückenständigen P-Atom aufgespannt wird. An das zentrale Atom C3 sind ferner die *tert*-Butylgruppe und – über das Atom B6b – das B_{10} -Fragment B gebunden. Dieses trägt in 8b-Stellung den Dimethylsulfan-Liganden und beherbergt drei Wasserstoffbrücken in der Weise, daß das hier elektronenreiche Atom B8b – anders als im freien Decaboran – nicht betroffen ist. Alle Bindungslängen und -winkel dieses *nido*-Decaboranfragments B stimmen im einzelnen gut mit denen überein, die für die analog aufgebaute Verbindung *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{R}(\text{SMe}_2)$ (**3**; R = Cyclohexyl) gefunden wurden^[8]. Insbesondere findet sich ebenso wie bei **3** eine signifikante Verkürzung der Bindung B7b–B8b (1.828 Å) sowie eine verlängerte Bindung B5b–B10b (2.045 Å) im Vergleich zum entsprechenden Abstand in *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (1.99 Å)^[9]. Die Bindung B8b–B9b ist mit 1.650 Å außerordentlich kurz und entspricht jener ohne μ -H-Atom im Anion $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ (1.65 Å)^[10] im Gegensatz zum H-verbrückten Abstand von 1.79 Å in $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ^[9].

Demgegenüber unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel des Decaborankörpers A im Bereich der Atome P, B2a, B5a, B6a und B7a beträchtlich von denen der strukturell charakterisierten Vergleichsverbindung $\text{B}_{10}\text{H}_{13}(\text{PPh}_2)$ (**4**) mit brückenständiger Diphenylphosphanylgruppe^[11], eine Folge der Einbindung von A in gespannte anellierte Dreiringe. Die beiden B–P-Abstände sind in A (2.093 und 2.089 Å) deutlich länger als in **4** (1.92 und 1.95 Å), und der Abstand B5–B6 in A (1.872 Å), nur wenig größer als der in $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (1.79 Å)^[9], ist weit entfernt von dem in **4** (2.69 Å); dem entspricht ein kleiner Winkel BPB in A (53.2°), verglichen mit **4** (88.2°). Die übrigen B–B-Bindungen in A sind denen in $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ähnlich; demgemäß trifft man in A lange Bindungen B5–B10 und B7–B8 (1.965 bzw. 1.962 Å) und die übrigen B–B-Bindungen im

Bereich 1.716 bis 1.801 Å an, ausgenommen die Bindung B2–B5 (1.844 Å). Nicht nur das Dreieck P–B5–B6, auch das daran anellierte Dreieck C–P–B6 weicht mit einem Winkel CPB von 45.4° von der Gleichseitigkeit erheblich ab. Die PC-Bindungslänge (1.912 Å) liegt im oberen Bereich normaler PC-Einfachbindungen^[12].

Bei Kenntnis der Struktur von **2** läßt sich anhand des 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrums eine Zuordnung aller ¹¹B-Resonanzen treffen, die mit den aufgefundenen Kreuzpeaks in Übereinstimmung steht. Die Zuordnung sämtlicher Signale der B-gebundenen H-Atome gelingt sodann mittels eines 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrums.

Über den Mechanismus der Bildung von **2** kann nur spekuliert werden. Unter der Annahme, es habe im Verlauf der Reaktion keine Wasserstoffübertragung zwischen den beiden Decaborange-rüsten stattgefunden, erbringt ein Abzählen der H-Atome jedes B_{10} -Körpers im Produkt, daß die Hydroborierung einer PC-Mehrfachbindung durch das Vorläufermolekül von Fragment B erfolgte. Dies stimmt mit der von Tolpin und Mitarbeitern beobachteten Bildung von **3** beim Erhitzen von $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$ mit Cyclohexen überein^[13]. Die reversible Dissoziation eines Dimethylsulfan-Liganden bei den Reaktionen von $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$ mit Mehrfachbindungssystemen als erster Schritt gilt als wahrscheinlich^[14,15]. Es läßt sich nicht plausibel machen, ob ein Molekül $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)$ das Phosphaalkin hydroboriert oder ob dieses erst mit dem Vorläufermolekül von A seine Anellierungsreaktion eingeht, um dann an der verbleibenden P–C-Doppelbindung hydroboriert zu werden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Experimenteller Teil

nido-Decaboran(12)-arachno-decaboran(14)-Derivat **2**: Zu einer Lösung von 1.24 g (5.08 mmol) **1**^[6] in 40 ml Benzol gibt man 0.51 g (5.1 mmol) PCtBu ^[7] und erhitzt sodann 15 h unter Rückfluß. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. wird der verbleibende Feststoff in 8 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat mit 2 ml Hexan versetzt. Bei -40°C kristallisieren 0.96 g (78% in bezug auf **1**) des Produkts **2** · CH_2Cl_2 . Analysenreine Substanz in Form farbloser Kristalle erhält man durch nochmaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 . – NMR: Varian Unity 500, Standard TMS (¹H, ¹³C) bzw. $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (¹¹B) bzw. 85% H_3PO_4 (³¹P), in CD_2Cl_2 . – ¹H-NMR: $\delta = -3.92$ (s, breit, μ -H9b,10b), -2.62 , -2.02 (2 s, breit, μ -H8a,10a,9a), -1.93 (s, breit, μ -H5b,6b), -1.80 (s, breit, μ -H6b,7b), -1.41 (s, breit, μ -H6a,7a), -0.12 (H2b), 0.29 (d/d, $J = 196/15$ Hz, PH), 0.39 (H4a, H4b), 0.65 (H2a), 0.98 (s, 9H, *t*Bu), 2.27 (H1b), 2.55 (H7b), 2.69 (s, 6H, SMe_2), 2.74 (H5b), 2.86 (H7a), 2.92 (H5a, H10b, H3b), 3.15 (H8a, H10a), 3.55 (H9a), 3.71 (H3a, H1a), 4.21 (H9b). – ¹¹B-NMR (in Klammern die im 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrum beobachteten Nachbaratome): $\delta = -41.0$ [d, $J = 147$ Hz, B2b (B1b, B5b, B3b, B6b)], -38.6 [d, $J = 159$ Hz, B4a (B3a, B1a)], -36.4 [d, $J = 146$ Hz, B2a (B3a, B1a, B6a)], -30.3 [d, $J = 147$ Hz, B4b (B1b, B10b, B3b)], -14.2 [d, $J = 159$ Hz, B7a (B3a)], -9.8 [d, $J = 147$ Hz, B7b (B8b, B3b)], -6.6 [d, $J = 147$ Hz, B1b (B2b, B4b, B10b, B5b, B3b)], -4.3 [d, $J = 146$ Hz, B5a/B10b (B4b, B1b)], -0.3 [d, $J =$ nicht bestimmt, B5b (B2b, B1b)], 0.6 [s, B8b (B7b)], 3.6 [d, $J = 147$ Hz, B3b/B8,10a (B2b, B4b, B7b, B1b)], 5.0 [d, $J = 122$ Hz, B8,10a], 5.7 [d, $J = 171$ Hz, B9a], 6.4 [s, B6b (B2b)], 10.6 [d, $J = 159$ Hz, B3a (B4a, B2a, B7a)], 11.9 [d, $J = 147$ Hz, B1a (B4a, B2a)], 16.3 [s, B6a (B2a)], 20.4 [s, br, B9b]. – ¹³C-NMR: $\delta = 25.9$ (SMe_2), 27.9 (SMe_2), 31.3 [d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C(CH_3)₃], 35.7 [d, $J_{\text{PC}} = 18$ Hz, C(CH_3)₃]. – ³¹P-NMR: $\delta = -231$ (d, $J_{\text{PH}} = 196$ Hz). – Röntgenstrukturanalyse: Kristallgröße $0.5 \times 0.4 \times 0.3$ mm³. Meßtemperatur 243 K. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Mo-K α -Strahlung. Zelldimension $a = 10.335(5)$, $b = 10.906(4)$, $c = 13.468(8)$ Å. $\alpha = 98.52(4)$,

$\beta = 102.96(5)$, $\gamma = 97.68(3)^\circ$, $V = 1444(3) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{ber}} = 1.121 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.5 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$. Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). 3657 Reflexe, $3^\circ < \Theta < 23^\circ$, 3153 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$ in Verfeinerung, 452 unabhängige Parameter. Strukturlösung mit Direkten Methoden (MULTAN). Anisotrope Verfeinerung für alle nicht-H-Atome. Keine Absorptionskorrektur. $R = 0.036$, $R_w = 0.046$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Restelektronendichte 0.41 e/\AA^3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57748, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – $\text{C}_8\text{H}_{41}\text{B}_{20}\text{Cl}_2\text{PS}$ (487.6): ber. C 19.71, H 8.48; gef. C 19.58, H 8.73.

- [1] [1a] T. L. Heying, J. W. Ager Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1089–1092. – [1b] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1963**, 2069.
 [2] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
 [3] J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.

- [4] F. Meyer, J. Müller, M. U. Schmidt, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5053–5057.
 [5] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484.
 [6] L. J. Todd, J. L. Little, H. T. Silverstein, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1698–1703.
 [7] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 16–19.
 [8] E. Mizusawa, S. E. Rudnick, K. Eriks, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1188–1191.
 [9] V. R. Brill, H. Dietrich, H. Dierks, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, *27*, 2003–2018.
 [10] L. G. Sneddon, J. C. Huffman, R. O. Schaeffer, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 474–475.
 [11] L. B. Friedman, S. L. Perry, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 288–293.
 [12] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, New York, **1990**, S. 157–219.
 [13] E. I. Tolpin, E. Mizusawa, D. S. Becker, J. Venzel, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1182–1187.
 [14] W. E. Hill, F. A. Johnson, R. W. Novak, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1244–1249.
 [15] W. H. Knoth, E. L. Muettterties, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 66–72.
 [16] B. M. Graybill, J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2669–2670.

[275/93]