

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

132 *. 1-PHOSPHA- UND 1-ARSA-4-BORA-CYCLOHEXADIENE-2,5

HANS-OTTO BERGER und HEINRICH NÖTH*

Institut für Anorganische Chemie, Universität München, Meiserstr. 1 D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. Oktober 1982)

Summary

The radical-initiated hydrophosphination and hydroarsination of diethylamino-dialkynylboranes with $C_6H_5EH_2$ ($E = P, As$) give the compounds 1-phospha- and 1-arsa-4-boracyclohexadienes-2,5 (IV and V, respectively). V is further reduced by $C_6H_5AsH_2$ to its dihydro derivative. Rather narrow boundaries exist for a substitution chemistry at the BN bond in IV_a/IV_b: methanolysis yields the *B*-methoxy derivative which in turn can be converted into the *t*-butyl compound. Alkali metals cleave the exocyclic PC bond. The anion formed reacts with RX yielding *P*-alkyl derivatives. Chalcogens convert the phosphorus(III) derivatives into phosphorus(V) compounds.

Zusammenfassung

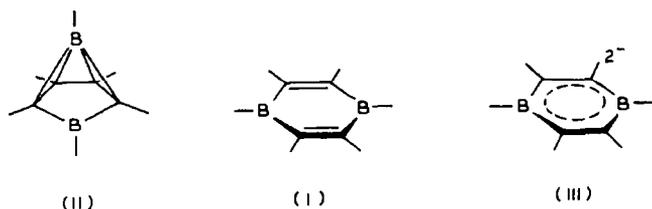
Die radikalisch eingeleitete Hydrophosphinierung und -arsinierung von Dialkynyl-diethylaminoborananen mit $C_6H_5EH_2$ ($E = P, As$) führt zu den 1-Phospha- und 1-Arsa-4-bora-cyclohexadienen-2,5 (IV bzw. V), wobei $C_6H_5AsH_2$ (V) z.T. weiter zum Dihydroderivat reduziert. Der Substitutionschemie an der BN-Bindung von IV_a/IV_b sind relativ enge Grenzen gesetzt: die Methanolyse liefert das *B*-Methoxyderivat, das in die *t*-Butylverbindung überführt werden kann. Alkalimetalle spalten die exocyclische PC-Bindung. Das gebildete Anion reagiert mit RX zu *P*-Alkylderivaten. Durch Chalcogene gehen die Phosphor(III)- in Phosphor(V)-Verbindungen über.

Einleitung

1,4-Diboracyclohexadiene-2,5 (I) bieten die Möglichkeit zur Untersuchung ihrer intramolekularen Umlagerung in die Carboran-Isomeren II [2]. Nach den Regeln für

* 131. Mitteilung siehe Lit. 1.

Polyederstrukturen [3] sind Diboracyclohexadiene I als 16-Gerüstelektronensysteme anzusehen und sollten mit sechs Gerüstatomen eine *nido*-Struktur besitzen. Diese liegt in den Isomeren II vor [4]; von diesem Verbindungstyp kennt man bisher nur *B*-Alkylderivate. *B*, *B'*-Difluor- [5] und *B*, *B'*-Dimethoxy-Derivate [6] treten hingegen in der "klassischen" Ringstruktur I auf. Von diesen sind erstere isoelektronisch mit *p*-Chinonen; trotz ähnlicher spektroskopischer Eigenschaften liegen keine analogen Grundzustände im Neutramolekül und den Radikalkationen vor [7]. Verbindungen vom Typ I kann man als 4π -Elektronensysteme mit lokalisierten Doppelbindungen ansehen. ^{11}B -NMR-Spektren weisen auf Grund der guten Abschirmung auf eine Wechselwirkung der π -Elektronen mit den p_z -Orbitalen des Bors hin; demzufolge kann man I mit *cis*-Divinylboranen vergleichen. Darauf deuten auch die He(I)-Photoelektronenspektren hin [7].

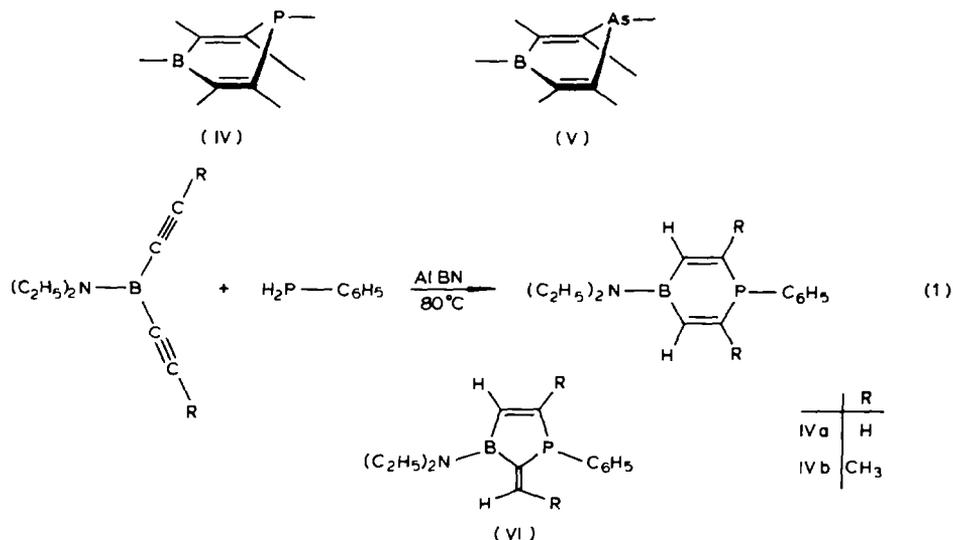


Diboracyclohexadiene lassen sich zum 6π -Elektronensystem eines 1,4-Diborabenzol-Anions III reduzieren [8]. 1-Aza-4-bora-cyclohexadien-2,5, ein noch unbekannter Heterocyclus, ist ebenfalls als Hückel-Aromat anzusehen. Seine P- und As-Homologen, IV und V, betrachtet man aber zweckmässiger nach den Williams-Rudolph-Wade-Regeln [3]. Danach sollten IV und V *arachno*-Strukturen besitzen, d.h. die Ringsysteme sollten nicht planar sein und sich von einem achtatomigen Polyeder ableiten. Oxidation könnte zu 16-Elektronensystemen mit *nido*-Struktur führen. Elektronisch induzierte Umlagerungen rücken daher in den Bereich des Möglichen, die auch durch Komplexbildung erzwungen werden könnte. Wir berichten hier über Darstellung und chemische Eigenschaften einiger Verbindungen vom Typ IV sowie über Versuche, Verbindungen vom Typ V zu erhalten [9].

Darstellung

Für die Darstellung von IV und V kommt die Hydroborierung von Dialkylphosphanen bzw. -arsanen, die Hydrophosphinierung bzw. Hydroarsinierung von Dialkylboranen und die Transmetallierung von 1-Stanna-4-bora-cyclohexadienen-2,5 in Frage. Von diesen gaben wir dem zweiten Verfahren den Vorzug. Die radikalisch initiierte Addition von Phenylphosphan an Dialkyl-diethylaminoboran erwies sich als weitgehend problemlos. Sie lieferte IVa und IVb in guten bis befriedigenden Ausbeuten nach Gl. 1.

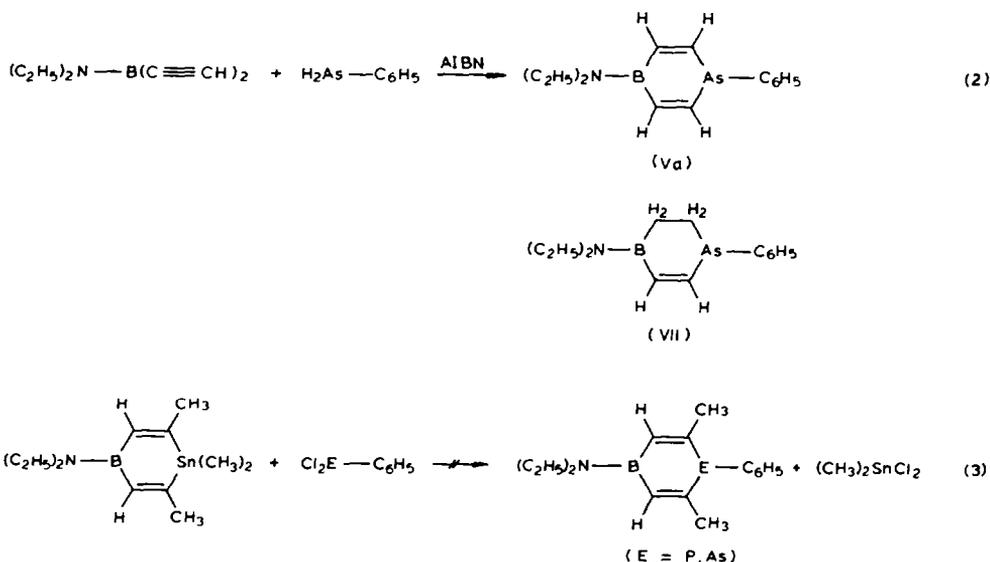
Die im Vergleich mit IVb mässigere Ausbeute an IVa geht auf die Bildung von mehr polymerem Material zurück, offenbar Folge geringerer sterischer Hinderung. Ob das Polymere durch Cracken, ähnlich wie bei der Synthese von 1,4-Distannacyclohexadienen-2,5 [10], zum Monomeren abgebaut werden kann, haben wir nicht untersucht. Auch beobachteten wir nicht das zu IVa isomere 1-Phospha-3-bora-cyclopenten-4-Derivat VI unter den Reaktionsprodukten [11]. Somit liegt bei Gl. 1



ein weitgehend spezifischer Verlauf der Hydrophosphinierung vor, die wir auf eine Stabilisierung der radikalischen Zwischenstufe mit dem radikalischen Zentrum am α -C-Atom der Alkynylgruppe durch das nachbarständige B-Atom zurückführen [11].

Im Gegensatz zur Umsetzung nach Gl. 1 führt unter analogen Bedingungen die Hydroarsinierung von Diethinyl-diethylaminoboran zu einem nicht durch Destillation trennbaren Gemisch von Va und seinem Dihydroderivat VII (Gl. 2). Demnach wird Va durch Phenylarsan hydriert, dessen hydrierende Wirkung auch bei der Umsetzung von $C_6H_5AsH_2$ mit $(CH_3)_2Si(C\equiv CH)_2$ beobachtet wurde [12]. Als Dehydrierungsprodukt ist $(C_6H_5As)_n$ zu erwarten, das wir aber nicht nachwiesen.

Erwähnt sei, dass die Addition von Phenylarsan an Diethylaminodipropinylboran unter verschiedensten Bedingungen nicht gelang: weder in Benzol, noch in Di-



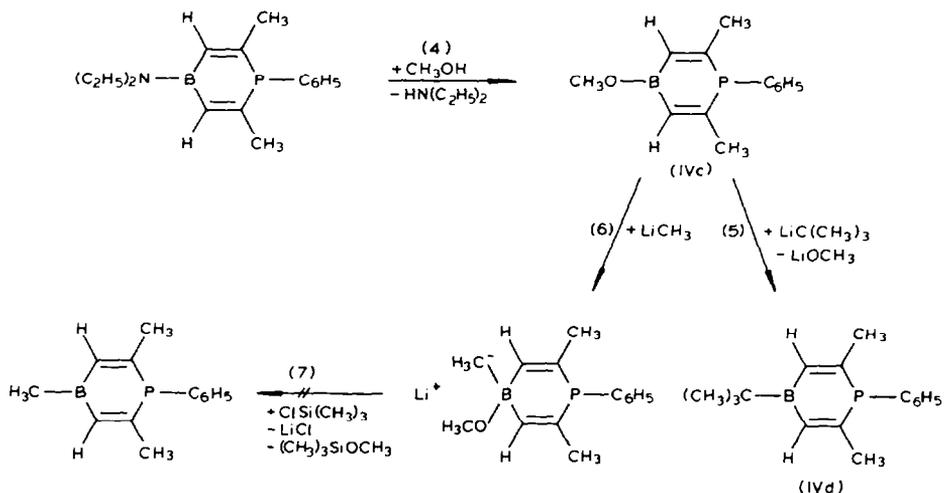
methoxymethan unter Rückfluss [13], noch bei 180°C aus den Komponenten, weder radikalisch mit Azoisobuttersäurenitril (AIBN) noch basekatalysiert [14].

Erfolglos blieben Versuche, gemäss Gl. 3 die $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ -Gruppe in 1,1,2,6-Tetramethyl-4-diethylamino-1,4-stannaboracyclohexadien-2,5 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, PBr_3 bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ gegen eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ -, BrP - bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$ -Gruppe auszutauschen: Wieder erfolgte bei Raumtemperatur keine Umsetzung. Bei 80°C umgesetzt, liess sich aus den gebildeten Produkten keine reine Verbindung abtrennen. Ebenso wenig gelang eine Umsetzung analog Gl. 3 zwischen CH_3PCl_2 und dem an den $\text{W}(\text{CO})_4$ -Rest komplex gebundenen 4-Ethyl-1,1,2,6-tetramethyl-1,4-stannaboracyclohexadien-2,5 und damit die Synthese eines komplexgebundenen IV-Derivats. Die Gründe für den Erfolg oder Misserfolg derartiger "Transmetallierungen" sind nicht ohne weiteres einsichtig. Beispielsweise überträgt Dibutyl-divinylstannan ohne Schwierigkeiten seine Vinylgruppen auf den Phosphor bei Umsetzungen mit Phosphor(III)-halogeniden [15]. Gleiches gilt für die Synthese von Phosphacyclohexadienen aus Stannacyclohexadienen [16]. Andererseits führt die Umsetzung von 4,4-Dibutyl-1-t-butyl-1,4-phosphaboracyclohexadien-2,5 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ nur in 15% Ausbeute zum 1,4-Diphosphacyclohexadien-Derivat, während bei Einsatz von $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2$ bzw. PBr_3 keine Diphospho-Heterocyclus anfielen [17].

Reaktionen am Bor-Atom der Phosphorboracyclohexadiene

Borständige R_2N -Gruppen dienen als Schutzgruppen am Bor-Atom. Grund dafür ist, dass durch die π -Wechselwirkung zwischen N- und B-Atom eine BN-Bindungsordnung > 1 erreicht und der Lewis-acide Charakter des Bors geschwächt wird. Zu diesem elektronischen Effekt gesellt sich der sterische der R_2N -Gruppe [18]. Dadurch wird das Bor-Atom vor nucleophilen Angriffen geschützt. Andererseits bleibt die BN-Bindung hinreichend reaktiv und kann mit elektrophilen Agenzien gespalten werden. Im vorliegenden Fall sollte die R_2N -Gruppe in IVa oder IVb durch Organyl- oder Alkoxy-gruppen oder durch Halogen substituiert werden mit dem Ziel, Substituenteneinflüsse auf die Elektronendichteverteilung und eventuelle inter- bzw. intramolekulare BP-Wechselwirkungen in den IV-Derivaten studieren zu können. Die Überführung von IVa in das *B*-Chlor- bzw. *B*-Brom-Derivat durch Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, $(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_2\text{BCl}$, BBr_3 bzw. PCl_3 gelang nicht. In dieser Hinsicht schliesst sich IVa an das Verhalten von 1,1,2,6-Tetramethyl-4-diethylamino-1,4-stannacyclohexadien an [19]. Dennoch scheinen wesentliche Unterschiede zu bestehen, da im zweiten Falle immerhin Carborane bzw. Boracyclopentene als Umlagerungsprodukte fassbar waren, während etwa die Umsetzung von IVa mit BBr_3 zu schwerlöslichen Produkten (Addukte?) bzw. im Falle der Umsetzung von IVa mit $(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_2\text{BCl}$ zu einem unlöslichen Produkt neben wenig $(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_2\text{B-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ führt.

Die Methanolyse von IVa/IVb bereitete kaum Schwierigkeiten. Nach Gl. 4 erhält man das Methoxyderivat IVc, allerdings nicht analytisch rein (5–10% Begleitprodukte). Aus IVa entsteht hingegen ein von Nebenprodukten freies Methoxyderivat. IVc liess sich nach Gl. 5 glatt in das 4-t-Butylderivat IVd überführen. Die analoge Umsetzung mit LiCH_3 liefert jedoch keine 4-Methylverbindung IVe. Die vorliegenden Ergebnisse sprechen dafür, dass Lithium-1,1,2,4,6-pentamethyl-4-methoxy-1-stanna-4-borata-cyclohexadien-2,5 entsteht, das mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ nicht zu IVe gemäss Gl. 7 abreagiert.



Mit CH_3MgBr lässt sich ebenfalls keine zu Gl. 5 analoge *B*-Alkylierung durchführen. Die Umsetzung von IVc mit Triethylaluminium liefert nur unlösliche Produkte. Gleiches gilt auch für Versuche, IVc mit $\text{CH}_3\text{OAl}(\text{CH}_3)_2$ zu methylieren: wiederum entsteht unlösliches, nicht charakterisierbares Material. Es wurde zunächst angenommen, dass der λ^3 -Phosphor in IVc mit den Aluminiumalkylen koordiniert. Durch Zugabe von Tributylphosphan liess sich die Al-Komponente aber nicht vom Produkt abspalten; daher ist anzunehmen, dass $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bzw. das Methoxydimethylaluminium an das Sauerstoffatom der CH_3O -Gruppe und nicht an den Phosphor in IVc koordinieren.

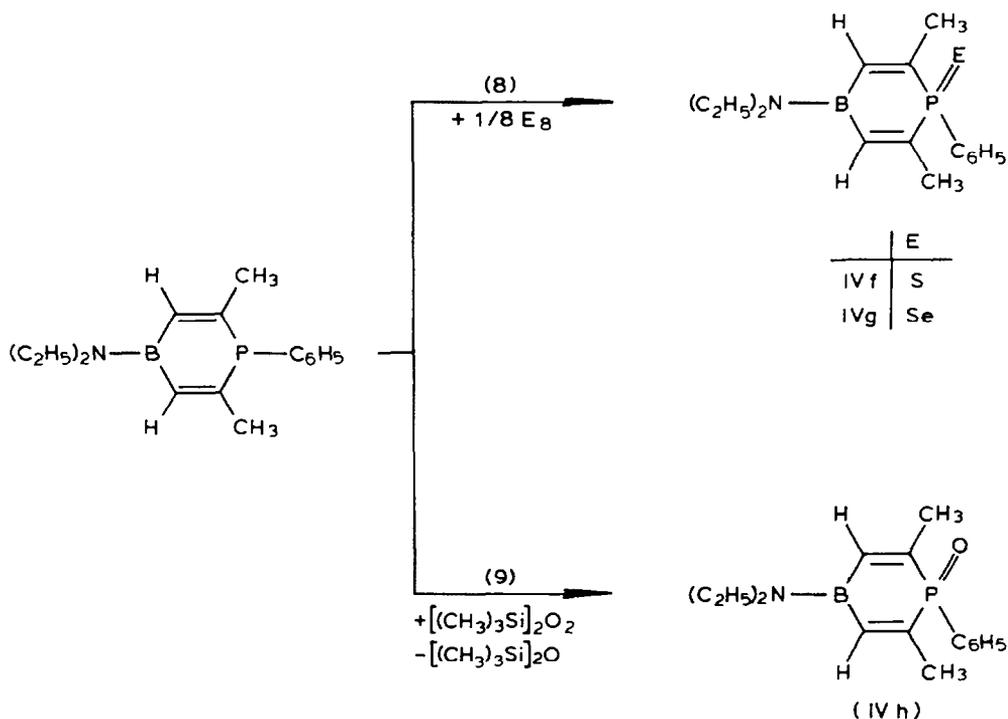
Ebenso wenig wie mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, liess sich zwischen IVa und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ein $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}/\text{C}_2\text{H}_5$ -Austausch bei Temperaturen bis 200°C bewerkstelligen. Das ^{11}B -NMR-Signal der Reaktionsmischung zeigt lediglich eine sehr lockere Koordination von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ durch eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ um 8 ppm an. Ob dabei eine lockere BN- oder BP-Koordination vorliegt, war nicht zweifelsfrei zu ermitteln.

Reaktionen am Phosphor-Atom der Phosphoracyclohexadiene

Verbindungen des Typs IV können als cyclische Divinylphosphane aufgefasst werden. Sie sollten daher ähnliche chemische Eigenschaften für diesen Strukturteil aufweisen. Betrachtet man sie aber formal als 6π -Elektronensysteme, dann würde ein dem 1-Phenylphosphol entsprechendes Verhaltensmuster nicht überraschen [20]. Letzteres unterliegt nach Schwefeladdition zum 1-Phenylphospholsulfid mit sich selbst einer Diels-Alder-Addition.

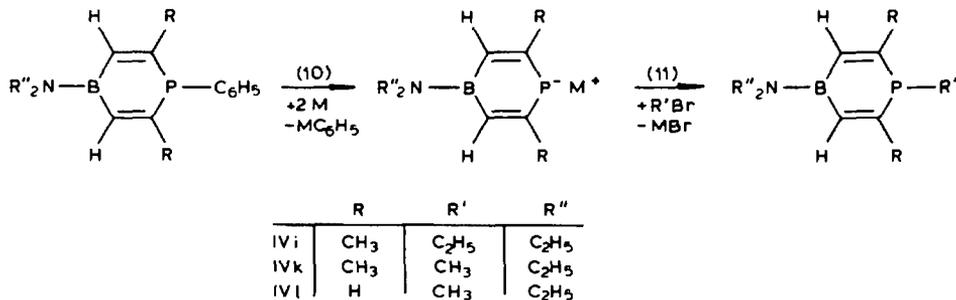
Im Gegensatz zum Phenylphosphol unterbleibt bei der Schwefeladdition an das *P*-Atom von IVb zu IVf die Cycloaddition. IVb reagiert auch mit elementarem Selen zum Selenid IVg nach Gl. 8. Obwohl IVa an Luft oxidiert wird, unterliessen wir die Oxidation mit elementarem Sauerstoff, da auch die BC-Bindungen leicht von diesem Element angegriffen werden. Bis(trimethylsilyl)peroxid, das erstmals von Brandes und Blaschette [21] benutzt wurde, um Triphenylphosphan in Triphenylphosphanoxid zu überführen, oxidiert IVb glatt nach Gl. 9 zum *P*-Oxid IVh. Die Chalcogen-

“Addukte” an IVb führten stets zu zwei Isomeren. Aus dem Isomerengemisch von IVf erhält man durch Sublimation eines der beiden Isomeren. Von IVh liess sich durch Sublimation hingegen kein reines Isomer abtrennen, ebensowenig durch Umlösen aus CH_2Cl_2 oder CHCl_3 .



Ziel weiterer Versuche mit IVb war es, dessen Phenylgruppe gegen eine Methylgruppe auszutauschen. Dadurch sollte die Basizität des Phosphoratoms erhöht und eine BP-Koordination gefördert werden.

Die C_6H_5 -P-Bindung lässt sich mit Alkalimetallen reaktiv spalten [22–24]. Dies gelingt auch bei IVa, etwa mit Lithium, gemäss Gl. 10. Das metallierte Zwischenprodukt liefert bei der Umsetzung mit Ethylbromid in allerdings nur 27% Ausbeute das *P*-Ethylderivat IVi. Bessere Ausbeuten erhält man mit Kalium in



Dimethoxyethan, etwa das 1,2,6-Trimethyl-diethylamino-Derivat IVk in 57% und die 1-Methyl-4-diethylamino-Verbindung IVl in 44% Ausbeute. Diese bessere Ausbeute ist auf das schnelle Abreagieren des bei der PC-Spaltung anfallenden KC_6H_5 mit dem Lösungsmittel zurückzuführen [25].

Bietet man IVa einen grossen Überschuss als Kalium an, dann wird mehr K (144%) in 7 tägiger Reaktion verbraucht, als Gl. 10 beschreibt. Dies könnte darauf zurückgehen, dass das Phosphorbor-cyclohexadien-System weiter, eventuell zu einem stabilen Radikal-Anion, reduzierbar ist [26–28].

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Phosphorbor-cyclohexadiene-2,5 IVa–IVl finden sich in Tab. 1, während Tab. 2 auf die Arsenbor-cyclohexadiene Bezug nimmt. Tab. 3 enthält $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Heterocyclen vom Typ IV.

In den Verbindungen vom Typ IV liegen besser abgeschirmte Bor-Atome vor als im Diethylamino-divinylboran ($\delta(^{11}\text{B})$ 37.0 ppm) [28]. Man kann daraus auf eine bessere π -Wechselwirkung des Bors mit der durch die Ringbildung zwangsläufig verbundenen *cis*-Konfiguration der Vinylgruppen in IV schliessen, die eine Rotation der Vinylgruppen verhindert. Die etwas schlechtere Abschirmung der Bor-Atome in dem 2,6-Dimethylderivat IVb relativ zum C-unsubstituierten Ring IVa steht damit im Einklang.

Die Überführung des Phosphor(III)- in den Phosphor(V)-Phosphor verbessert die Abschirmung des Boratoms um weitere 2–3 ppm. Zwei Gründe, die wahrscheinlich voneinander gegenseitig abhängen, dürften dafür verantwortlich sein: (i) Bessere π -Wechselwirkung zwischen B-Atom und Vinylgruppe, d.h. kleinerer Diederwinkel BCCP in IVf–IVh relativ zu IVa, IVb, (ii) Winkelaufweitung am P-Atom durch die Addition des Chalcogens.

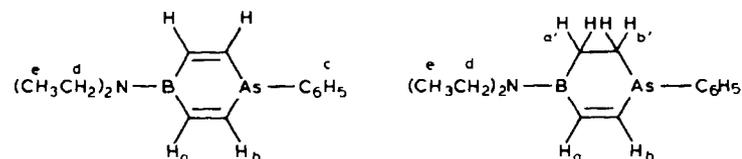
Da sich $\delta(^{11}\text{B})$ beim Ersatz des Phosphors durch Arsen praktisch nicht ändert, spielen induktive Effekte offenbar keine wesentliche Rolle. Alle $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte der IV- und V-Verbindungen belegen das Vorhandensein von dreifach koordiniertem Bor und somit Abwesenheit koordinativer B–P- und B–As-Bindungen.

Der Abschirmungsunterschied $\Delta(^{11}\text{B})$ zwischen V und Dimethylaminomethylvinylboran ($\delta(^{11}\text{B})$ 39.7 ppm) [29] beträgt 2.3 ppm; er ist damit praktisch ebenso gross wie bei den Heterocyclen vom Cyclohexadien-Typ. Somit folgt aus den ^{11}B -NMR-Daten, dass ein weitgehend eingeebnetes Amino(divinyl)boran-System in IV und V anzunehmen ist. Dafür sprechen auch die ^{13}C -NMR-Daten.

Bekanntlich erscheint das Signal für die β -Vinylkohlenstoffatome in Alkenylboranen bei wesentlich höherer Frequenz als in den entsprechenden Alkenen [30], Folge der induzierten positiven Partialladung am β -C der Vinylgruppe durch die π -Überlappung mit dem p_z -Orbital des Bors. Diese hochfrequente Verschiebung des β -Vinyl-C-Signals beobachtet man in allen IV-Verbindungen. Verglichen mit entsprechenden 1-Stanna-4-bora-cyclohexadienen-2,5 [19] fällt die Verschiebungsänderung allerdings weniger deutlich aus.

Das Signal der zum P-Atom in IV-Verbindungen β -ständigen Vinylkohlenstoffe vergleicht man zweckmässig mit jenem des Phenyl-divinylphosphans [31]. Diese sind danach etwas weniger gut abgeschirmt, was vor allem auf den mesomeren Effekt des Bors und der stärkeren π -Wechselwirkung mit den fixierten, *cis*-ständigen

TABELLE 2

¹H- UND ¹¹B-NMR-DATEN VON 1-ARSA-4-BORA-CYCLOHEXADIENEN IN CH₂Cl₂-LÖSUNG (¹¹B) BZW. CDCl₃(¹H)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)					$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	Kopplungskonstante [Hz]
	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e		
Va	6.95	-7.75	-7.18M	3.28Q	1.13T	30.4	³ J(H _a H _b) 14.5, ³ J(H _d H _e) 7
VII	6.85 ^a	^b		^c	^c	37.3	³ J(H _a H _b) 14.5

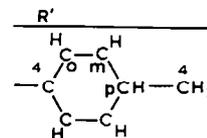
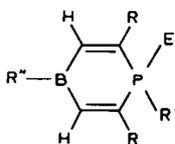
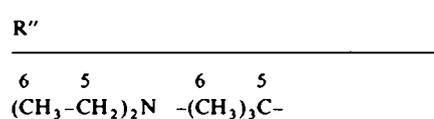
^a Teil eines AB-Spektrums, Rest von H_c verdeckt. ^b Die ¹H-NMR-Signale von H_a und H_b sind breit und um 1.9 ppm zentriert, bzw. liegen unter dem Signal von H_c.^c Die Signale von H_d und H_e sind als Schultern zu den entsprechenden Signalen von Va erkennbar.

TABELLE 3

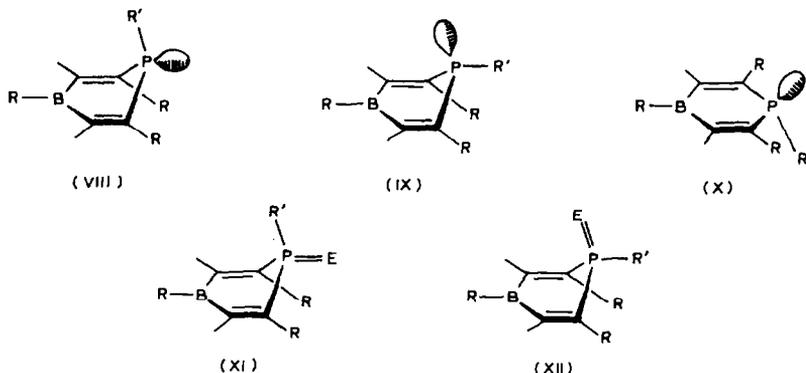
 ^{13}C -WERTE VON 1-PHOSPHA-4-BORA-CYCLOHEXADIENEN IN CDCl_3 . In Klammern stehen die Werte für $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ in Hz

Verbindung	R'	R	R''	E	C(1)	C(2)	C(3)	C(4) ^a	<i>o</i> -C ^a	<i>m</i> -C ^a	<i>p</i> -C ^a	C(5)	C(6)
IVa	H	C_6H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-	135.5 (-)	148.6 (11.6)		134.7 (10.4)	134.5 (20.1)	128.8 (7.9)	129.4 (1.2)	43.3 (-)	16.7 (-)
IVb	CH_3	C_6H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-	133.5 (-)	156.7 (10.8)	25.5 (27.8)	^b	134.8 (19.8)	128.4 (8.2)	129.2 (1.5)	43.3 (-)	16.6 (-)
IVd	CH_3	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	138.0 ^c (-)	166.8 (8.8)	25.4 (25.0)	131.6 (2.9)	135.1 (19.9)	128.7 (8.8)	129.8 (1.5)	23.4 (-)	28.5 (-)
IVk	CH_3	CH_3	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-	132.5 (-)	157.5 (11.8)	25.6 (27.2)	7.95 (16.2)	-	-	-	42.7 (-)	16.1 (-)
IVh ^d	CH_3	C_6H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	O	140.0 (-)	151.2 (91.0)	21.5 (11.6)	133.4 (87.9)	131.2 (9.8)	128.7 (12.8)	131.3 (3.1)	43.7 (-)	17.0 (-)
IVg ^d	CH_3	C_6H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Se	139.3 (-)	149.0 (65.1)	22.0 (16.4)	132.1 (58.1)	132.3 (11.2)	128.8 (11.7)	131.8 (2.9)	44.1 (-)	17.0 (-)

^a Zuordnung nach [3,4]. ^b Signal nicht beobachtet. ^c Bei -76°C scharfes Signal, PC-Kopplung < 1.5 Hz. ^d Das Vorliegen des Isomeren geringerer Konzentration ist an zusätzlichen Signalen zu erkennen, siehe [36, S. 64].



Vinyliden-Gruppen zurückgehen dürfte. Über diese grob qualitative Abschätzung der Effekte darf man sicher nicht hinausgehen, da die Störung des vinylsystems nicht lokal ist.



Die Frage, ob das 1-Phospha-4-boracyclohexadien-2,5-System planar oder nicht planar ist, lässt sich etwa durch Betrachtung der geminalen Kopplungskonstanten ${}^2J({}^{13}\text{C}(1)-{}^{31}\text{P})$ sowie ${}^2J({}^{13}\text{C}(3)-{}^{31}\text{P})$ diskutieren und lösen. In Frage kommen VIII und IX für die beiden denkbaren Isomeren eines nicht planaren Ringsystems. X repräsentiert die Situation des ebenen Rings. Die genannten Kopplungskonstanten sollten grosse Beträge aufweisen, wenn C(1) bzw. C(3) *cis* zum freien Elektronenpaar am Phosphor-Atom steht, aber klein bei *trans*-Stellung [32]. Beobachtet werden in IVb, IVd und IVk 25–27.8 Hz. Dies sind grössere Werte als sie etwa im 2,5-Dimethyl-1-phenyl-1-phospholen-2 (19.2 Hz) bzw. 1,2-Dimethylphosphol [33] gefunden wurden, wo die *cis*-Stellung gesichert ist. Die geminale Kopplung zum Vinyl-C(1)-Atom lässt sich in IVb, IVd und IVk nicht beobachten, da deren C(1)-NMR-Signal sehr breit ist, was bei *B*-ständigen C-Atomen häufig der Fall ist. Selbst bei -78°C , bei der Signalaufschärfung für C(1) stattfindet, liess sich kein Dublett erkennen, d.h. ${}^2J({}^{13}\text{C}(1)-{}^{31}\text{P})$ muss sehr klein sein. Dies ist nicht unüblich, wie der Wert von 2–8 Hz [33, 34] in Phenylphospholen lehrt. Somit folgt, dass die C(3)-Kohlenstoffatome in IV-Verbindungen *cis*-ständig zum freien Elektronenpaar des Phosphors angeordnet sind, die C(1)-Atome hingegen *trans*-ständig. Damit ist die Konfiguration VIII weitgehend gesichert.

${}^2J({}^{13}\text{C}(2)-{}^{31}\text{P})$ weist für die verschiedenen IV-Derivate Werte auf, die zwischen den entsprechenden Werten des Phenyl-divinylphosphans und des 1-Phenylphosphols [34] liegen. Deutlich kleiner ist hingegen ${}^2J({}^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P})$ zur exocyclischen Methylgruppe in IVk und IVl (16.2 Hz) verglichen mit jener in 1-Methyl- (20 Hz) und 1,3-Dimethylphosphol (25 Hz) [33]. Ebenfalls kleiner als in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{PO}$ [35] ist ${}^2J({}^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P})$ des Oxids IVh; gleiches gilt für die Sulfide und Selenide IVf und IVg. Bestimmt der *s*-Anteil in der Bindung den Wert der Kopplungskonstante, so darf man daraus schliessen, dass die CPC-Winkel in den Verbindungen IVf, IVg sowie IVk, IVl kleiner als in den zum Vergleich angezogenen Verbindungen sind.

Diese Interpretation der ${}^{11}\text{B}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden durch die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren gestützt. Sie seien hier nicht im Einzelnen diskutiert (siehe hierzu [36]). Erwähnt sei aber, dass das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IVl erst durch Registrierung bei 200 MHz die Bestimmung von H_a , H_b , ${}^3J(\text{H}_a\text{H}_b)$ sowie ${}^3J({}^{31}\text{P}-\text{H}_{a,b})$ ermöglichte.

Die ^1H -NMR-Spektren des Oxids IVh, des Sulfids IVf und des Selenids IVg belegen ebenfalls die Bildung von jeweils zwei Isomeren bei den Reaktionen nach Gl. 8 und Gl. 9. Sie bilden sich danach im Verhältnis 5/1 beim Oxid, 3/1 beim Sulfid und 2/1 beim Selenid. Die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(^{31}\text{P}-\text{H}_a)$ liegen zwischen 39.5 und 43 Hz, während $^3J(^{31}\text{P}-\text{H}_b)$ den Bereich 12–14 Hz umfasst. Erstere unterscheiden sich um maximal 1.5 Hz für ein Isomerenpaar, während keine Signaltrennung beim H_b -Proton mehr erkennbar war. Die Zuordnung stützt sich auf analoge Verhältnisse im 3,5-Dimethyl-1-phenyl-phospholsulfid ($^3J(^{31}\text{P}-\text{H})$ 40 bzw. 13 Hz) [37] bzw. 2-Methyl-1-phenyl-phospholen-2-oxid (41 bzw. 11 Hz) [38].

Die ^{31}P -NMR-Spektren der untersuchten IV-Verbindungen geben wenig zusätzliche Informationen zum Konformationsproblem, zumal $\delta(^{31}\text{P})$ in oft nicht übersichtlicher Weise von Bindungswinkeln, Elektronegativität der Substituenten und Symmetrie am P-Atom abhängt [39]. Jedoch steht die zunehmende Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals in der Reihe IVb, IVc, IVd mit der aus den ^{11}B -NMR-Spektren folgenden zunehmenden Wechselwirkung des Bors mit dem Vinylsystem in Übereinstimmung.

Erwartet wird eine Tieffeldverschiebung auch bei der Oxidation des Phosphors zu den Phosphor(V)-Verbindungen. $\Delta(^{31}\text{P})$ fällt aber deutlich geringer aus als etwa beim Übergang von Diphenyl-vinylphosphan zum Diphenyl-vinylphosphanoxid ($\Delta(^{31}\text{P})$ 34 ppm) [31] oder zum entsprechenden Sulfid ($\Delta(^{31}\text{P})$ 51.2 ppm) bzw. Selenid ($\Delta(^{31}\text{P})$ 43.8 ppm) [31]. Mit 700 Hz ist $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ um 32.4 Hz kleiner als im Triphenylphosphanselenid [31].

Obwohl durch Sublimation reine Isomere von IVf und IVg isoliert werden konnten, ist eine eindeutige Strukturzuordnung nach den vorliegenden Daten zu XI bzw. XII im Gegensatz zu den Phosphor(III)-Verbindungen IVa–IVd nicht möglich. Überraschend ist, dass die Anlagerung von Schwefel oder Selen an IVb nicht unter Konfigurationserhalt am Phosphor stattfindet [39]. Da in temperaturabhängigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Änderung des Isomerenverhältnisses nachgewiesen werden konnte, steht offenbar in IVf–IVg dem "Durchschwingen" des Phosphors durch die BC_4 -Ringebene eine relativ hohe Barriere entgegen, die eine Umwandlung der Isomeren ineinander ohne Bindungsbruch ermöglichen würde. Somit ist nur die Konstitution und Konformation von IVa–IVd gesichert. Die Strukturen von IVf–IVh sollen durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden entweder im Vakuum oder unter Argon durchgeführt. Das Absolutieren der Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden; sie wurden unter N_2 aufbewahrt.

NMR: Varian EM 360, A 60A, FT 80, in einigen Fällen Bruker WP 200; Standards: iTMS (^1H , ^{13}C); 85% H_3PO_4 (^{31}P), CDCl_3 (^{13}C , 77.1 ppm).

IR: Perkin–Elmer 325; Massenspektren: Varian CH 7. Rechnungen: Olivetti P 6060. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{CCCH}_3)_2$ erhielten wir nach [40], $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ durch LiAlH_4 -Reduktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ [41].

4-Diethylamino-2,6-dimethyl-1-phenyl-1- λ^3 -phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5 (IVb)

17.12 g Diethylamino-dipropinylboran (106 mmol), 12.9 g Phenylphosphan (117 mmol) sowie zwei Spatelspitzen AIBN (Azoisobuttersäurenitril) wurden in 120 ml

Hexan 3 h bei 90°C Ölbadtemperatur unter Rückfluss gehalten. Nach Zugabe derselben Menge AIBN wurde weitere 3 h erhitzt. Die destillative Aufarbeitung (10 cm Vigreuxkolonne) lieferte 880 mg $(C_2H_5)_2NB(CCCH_3)_2$ (5%), Sdp. 50–51°C/10⁻³ Torr und 23.5 g (82%) IVb, Sdp. 104–106°C/10⁻³ Torr, als zähe Flüssigkeit.

Analyse: Gef.: C, 71.38; H, 8.52; N, 5.34; Mol. Masse 271 (M.S.) C₁₆H₂₃BNP ber.: C, 70.87; H, 8.55; N, 5.17%. Mol. Masse 271.2.

4-Diethylamino-1-phenyl-1-λ³-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5 (IVa)

Wie vorstehend brachte man 3.35 g Diethylamino-diethinylboran (25.2 mmol) mit 2.90 g Phenylphosphan (26.3 mmol) in 70 ml Hexan AIBN-initiiert zur Reaktion. Es wurde dreimal 2 h nach AIBN-Zugabe erhitzt. Die destillative Aufarbeitung lieferte 2.44 g IVa (40%), Sdp. 102–103°C/10⁻³ Torr, als zähe, leicht gelbliche Flüssigkeit. Im Kolben blieb eine relativ grosse Menge eines nichtflüchtigen, braunschwarzen, festen Rückstands (B- und P-haltig).

Analyse: Gef.: C, 69.18; H, 7.87; N, 5.81. C₁₄H₁₉BNP ber.: C, 69.17; H, 7.88; N, 5.76%. Mol. Masse 243.1.

2,6-Dimethyl-4-methoxy-1-phenyl-1-λ³-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5 (IVc)

1.66 g wasserfreies Methanol (51.8 mmol) und 50 ml Hexan tropfte man unter Rühren bei 0°C in 70 min zu einer Lösung von 12.8 g IVb (47.3 mmol) in 90 ml Hexan. Danach wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, das Hexan und freigesetzte Diethylamin bei 10 Torr verjagt und der Rückstand destilliert. IVc ging beim Sdp. 76–77°C/10⁻³ Torr über. Ausbeute: 8.96 g (82%).

Neben den in Tab. 1 angegebenen NMR-Daten für IVc fanden sich Signale geringer bis sehr geringer Intensität bei 1.70, 1.74, 1.85, 1.89, 2.07 und 2.17 ppm (in CH₂Cl₂).

Analyse: Gef.: C, 68.45; H, 7.11. C₁₃H₁₆BOP ber.: C, 67.87; H, 7.01%. Mol. Masse 230.1.

2,6-Dimethyl-1-phenyl-4-t-butyl-1-λ³-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5 (IVd)

2.02 g IVc (8.8 mmol) in 25 ml Hexan wurden auf –40°C gekühlt und unter Rühren in 30 min mit 6.0 ml einer 1.6 M Lösung von LiC(CH₃)₃ in Pentan versetzt. Dabei bildete sich ein Niederschlag. Dieser wurde nach 30 min Kochen unter Rückfluss abgefrittet und dreimal mit je 10 ml Benzol gewaschen. Von den vereinigten Filtraten verjagte man die Lösungsmittel. Die Destillation des Rückstands lieferte 1.32 g (59%) IVd als gelbes, beim Stehen kristallisierendes Öl, Sdp. 77–78°C/10⁻³ Torr. Umlösen aus Hexan führte zu 1.0 g IVd, Schmp. 65–66°C.

Analyse: Gef.: C, 72.55; H, 8.61. C₁₆H₂₂BP ber.: C, 75.03; H, 8.66%. Mol. Masse 256.1.

4-Diethylamino-2,6-dimethyl-1-ethyl-1-λ³-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5 (IVi)

160 mg Li-Draht in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Rühren mit 1.47 g (5.4 mmol) IVb versetzt. Unter Dunkelrotfärbung ging ein Teil des Li in Lösung. Nach 20 h entfernte man das überschüssige Metall und fügte 1.39 g (12.8 mmol) C₂H₅Br in 15 ml THF zur Lösung, die sich dabei wesentlich aufhellte. Zugabe von 25 ml Heptan begünstigte das Ausfällen von LiBr. Von der auf 20 ml eingeeengten Lösung wurde der Feststoff abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Aus den Filtraten isolierte man 330 mg (27%), IVi, Sdp. 53–55°C/10⁻³

Torr als oxidationsempfindliche Flüssigkeit.

Analyse: Gef.: C, 64.82; H, 10.23, N, 6.44. C₁₂H₂₃BNP ber.: C, 64.60; H, 10.39; N, 6.28%. Mol. Masse 223.1.

4-Diethylamino-1,2,6-trimethyl-1-λ³-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5 (IVk)

3.86 g IVb (14.2 mmol) und 3.9 g K (100 mmol) wurden in 120 ml Dimethoxyethan bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entstand rasch eine dunkelrote Lösung. Von 2.3 g K wurde nach 7 Tagen abgefrittet (Verbrauch 1.6 g, 141%) und zur Lösung bei -60°C in 15 min 1.9 g CH₃Cl (37 mmol) kondensiert. Sie wurde beim Erwärmen auf Raumtemperatur farblos; es fiel ein Niederschlag aus. Alles Leichtflüchtige wurde nun bei 10 Torr verjagt, danach der Rückstand in 25 ml Benzol aufgenommen und vom gelartigen Unlöslichen abgetrennt, das zweimal mit je 10 ml Benzol gewaschen wurde. Die destillative Aufarbeitung führte zu 1.71 g (57%) IVk, Sdp. 48–49°C/10⁻³ Torr.

Analyse: Gef.: C, 62.50; H, 10.05; N, 6.82. C₁₁H₂₁BNP ber.: C, 63.19; H, 10.12; N, 6.70%. Mol. Masse 209.1.

4-Diethylamino-1-methyl-1-λ³-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5 (IVl)

Wie vorstehend wurden 2.10 g (8.6 mmol) IVa mit 1.53 g (39.1 mmol) K in 50 ml Dimethoxyethan bei Raumtemperatur in 16 h umgesetzt. Zur Methylierung dienten 560 mg CH₃Cl. Erhalten wurden 690 mg (44%), IVl, Sdp. 45–46°C/10⁻³ Torr.

Analyse: Gef.: C, 58.65; H, 9.45; N, 7.88. C₉H₁₇BNB ber.: C, 59.71; H, 9.47; N, 7.74%. Mol. Masse 181.0.

4-Diethylamino-2,6-dimethyl-1-phenyl-1-λ⁵-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5-4-oxid (IVh)

Eine Lösung von 1.05 g (3.9 mmol) IVa in 25 ml Hexan wurde mit 0.7 g (3.9 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid bei -40°C versetzt. Danach erhitze man 1 h unter Rückfluss, kühlte auf -78°C und isolierte ausfallendes IVh. Ausbeute: 900 mg (81%), Schmp. 86–88°C.

Analyse: Gef.: C, 65.26; H, 7.96; N, 4.80. C₁₆H₂₃BNOP ber.: C, 66.93; H, 8.07; N, 4.88%. Mol. Masse 287.2.

4-Diethylamino-2,6-dimethyl-1-phenyl-1-λ⁵-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5-4-sulfid (IVf)

110 mg Schwefelpulver (3.4 mmol S), 1.06 g IVb (3.9 mmol) und 30 ml Hexan wurden 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach kühlte man langsam auf -78°C ab und isolierte die ausgefallenen Kristalle von IVf. Ausbeute: 860 mg (83%), Schmp. 78–80°C.

Analyse: Gef.: C, 60.68; H, 7.58; N, 4.39. C₁₆H₂₃BNPS ber.: C, 63.38; H, 7.65; N, 4.62%. Mol. Masse 303.2.

4-Diethylamino-2,6-dimethyl-1-phenyl-1-λ⁵-phospha-4-bora-cyclohexadien-2,5-4-selenid (IVg)

350 mg rotes Selenpulver (4.4 mmol) und 1.04 g IVb (3.8 mmol) wurden in 15 ml Benzol zunächst bei Raumtemperatur unter Rühren (1 h), danach unter Rückfluss (45 min) zur Reaktion gebracht. Es entstand eine gelbe Lösung. Benzol wurde verjagt, der Rückstand in 40 ml Hexan bei 50°C aufgenommen, Unlösliches

abgefrittet und IVg durch Kühlen auf -78°C gefällt. Ausbeute: 1.02 g (77%), Schmp. $121-124^{\circ}\text{C}$.

Analyse: Gef.: C, 53.07; H, 6.65; N, 4.01. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BNPSe}$ ber.: C, 54.89; H, 6.62; N, 4.00%. Mol. Masse 350.1.

Hydroarsinierung von Diethinyl-diethylamino-boran mit Phenylarsan

2.30 g (17.3 mmol) Diethinyl-diethylamino-boran wurden in 30 ml Benzol gelöst, mit 2.71 g (17.6 mmol) Phenylarsan sowie einer Spatelspitze AIBN versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols destillierten 1.63 g (33%) eines 2/1-Gemisches (NMR-Analyse) von 4-Diethylamino-1-phenyl-4-arsa-1-bora-cyclohexadien-2,5 (Va) und 4-Diethylamino-1-phenyl-4-arsa-1-bora-cyclohexan-2-(VII) bei $110-112^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr als farblose Flüssigkeit.

Analyse: Gef.: C, 58.38; H, 7.09; N, 5.12. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{AsBN}$ (287.1) ber.: C, 58.58; H, 6.67; N, 4.88%. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{AsBN}$ (289.1) ber.: C, 58.16; H, 7.33; N, 4.84%

Dank

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF-Aktiengesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Herr Dr. B. Wrackmeyer half bei der Aufnahme von NMR-Spektren; hierfür gilt ihm unser Dank ebenso wie für zahlreiche anregende Diskussionen.

Literatur

- 1 H. Nöth und D. Sedlak, Chem. Ber., im Druck.
- 2 Umlagerungen dieser Art wurden bisher nicht systematisch untersucht, vgl. hierzu: P. Binger, Tetrahedron Lett., (1966) 2675; H.O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber., 113 (1980) 1235.
- 3 K. Wade, Advances Inorg. Chem. Radiochem., 18 (1976) 1; R. Williams, *ibid.*, 18 (1976) 67.
- 4 P. Binger, Angew. Chem., 80 (1968) 288; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7 (1968) 286; T.P. Onak und G.T.F. Wang, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 5226.
- 5 P.L. Timms, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 4585.
- 6 G.E. Herberich und B. Hessner, J. Organometal. Chem., 161 (1978) C36.
- 7 H. Bock, W. Kaim, P.L. Timms und P. Hawker, Chem. Ber., 113 (1980) 3396.
- 8 G.E. Herberich, Privatmitteilung.
- 9 Kurzmittteilung: H.O. Berger und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 641.
- 10 G.E. Herberich und B. Hessner, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 180.
- 11 G. Märkl, D. Matthes, A. Donabaur und H. Baier, Tetrahedron Lett., (1975) 3161, beobachteten bei der Hydrophosphinierung von *t*-Butyl-divinylphosphan mit Phenylphosphan zu 1,4-Diphosphaecyclohexadien(2,5) kein Isomeres, wohl aber bei der Hydrophosphinierung von *t*-Butyl-dipropinylphosphan.
- 12 G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, Synthesis, (1977) 842.
- 13 G. Märkl und H. Hauptmann, Tetrahedron 32 (1976) 2131.
- 14 G. Märkl und H. Hauptmann, Tetrahedron Lett., (1968) 3257.
- 15 L. Maier, D. Seyferth, F.G.A. Stone und E.G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 5884.
- 16 A.J. Ashe III, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3293.
- 17 G. Märkl und D. Matthes, Tetrahedron Lett., (1976) 2599.
- 18 H. Nöth, Progress Boron Chem., 3 (1970) 211.
- 19 H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber., 113 (1980) 1235.
- 20 G. Märkl und R. Potthast, Tetrahedron Lett., (1968) 1755.
- 21 D. Brandes und A. Blaschette, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 217.

- 22 G.M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, 1 (1972) 41, Wiley Interscience, New York.
- 23 E.H. Bray, I. Caplier und R. Saussez, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5523.
- 24 W. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1442.
- 25 G. Märkl und H. Hauptmann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 439.
- 26 A.D. Britt und E.T. Kaiser, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2775.
- 27 A.D. Britt und E.T. Kaiser, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 112.
- 28 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1075.
- 29 K.N. Scott und W.S. Brey, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1703.
- 30 L.W. Hall, J.D. Odom und P.D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4527; Y. Yamamoto und I. Moritani, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3434.
- 31 T.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3437.
- 32 G.A. Grey und S. Cremer, *Chem. Comm.*, (1972) 367; J.J. Breen, S.I. Featherman, L.D. Quin und R.C. Stocks, *Chem. Comm.*, (1972) 657.
- 33 L.D. Quin, S.G. Borleske und R.C. Stocks, *Org. Magn. Resonance*, 5 (1973) 161.
- 34 T. Bundgaard und H.J. Jakobsen, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3353.
- 35 C.D. Good und D.M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1162.
- 36 Näheres siehe Dissertaton H.O. Berger, Universität München, 1978.
- 37 G. Märkl und R. Potthart, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1755.
- 38 L.D. Quin, J.P. Gratz und T.P. Barket, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1034.
- 39 L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 161.
- 40 J. Soulie und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3850.
- 41 R.C. Taylor, R. Kolodny und D.B. Walters, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 3 (1973) 175.