

Beiträge zur Chemie des Bors

CXCVII *. Synthese, Struktur und Komplexbildung von 1,3,2,4-Diphosphadiborabicyclo[1.1.0]butanen **

Peter Kölle, Gerald Linti, Heinrich Nöth* und Kurt Polborn

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

(Eingegangen den 23. Juni 1988)

Abstract

1,3,2,4-Diphosphadiboretanes are photochemically labile and on irradiation react to give 1,3,2,4-diphosphadibora[1.1.0]cyclobutane derivatives, provided that the substituents at the boron atoms are bulky dialkylamino groups, e.g., $t\text{-Bu}_2\text{N}$ or tmp (2,2,6,6-tetramethylpiperidino). The bicyclic ring contains a rather long P–P bond (2.35 Å), indicating considerable ring strain. $[(\text{tmp})\text{B}]_2\text{P}_2$ reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to produce $[(\text{tmp})\text{B}]_2\text{P}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ and $[(\text{tmp})\text{B}]_2\text{P}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$.

Zusammenfassung

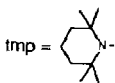
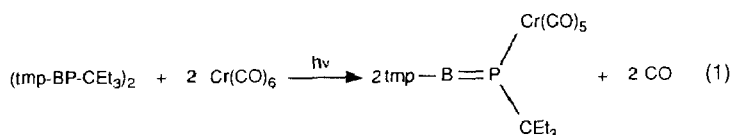
1,3,2,4-Diphosphadiboretane liefern bei der Photolyse 1,3,2,4-Diphosphadibora-[1.1.0]bicyclobutan-Derivate, wenn an den Boratomen sperrige Dialkylaminogruppen wie z.B. $t\text{-Bu}_2\text{N}$ oder tmp (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) gebunden sind. Der Bicyclus enthält gemäss Röntgenstrukturanalyse eine sehr lange P–P-Bindung (2.35 Å), was für eine starke Ringspannung spricht. Mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagiert $[(\text{tmp})\text{B}]_2\text{P}_2$ (2) zu $[(\text{tmp})\text{B}]_2\text{P}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $[(\text{tmp})\text{B}]_2\text{P}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$.

Auf dem Gebiet kleiner monocyclischer Bor-Phosphor-Verbindungen sind bisher Vertreter der Diphosphaborirane [2] sowie der 1,2,3,4- und 1,3,2,4-Diphosphadiboretane [3,4–12] beschrieben worden. Ferner ist ein 1,3,2,4,5-Diphosphatribora-bicyclo[1.1.1]pentan [13] bekannt. Die meisten der 1,3,2,4-Diphosphadiboretane fielen bei Versuchen, metastabile Boraphosphene darzustellen, an. Trotz Gegenwart sehr sperriger Gruppen am Phosphor- und Bor-Atom sind die Boraphosphene somit nur

* Für CXCVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

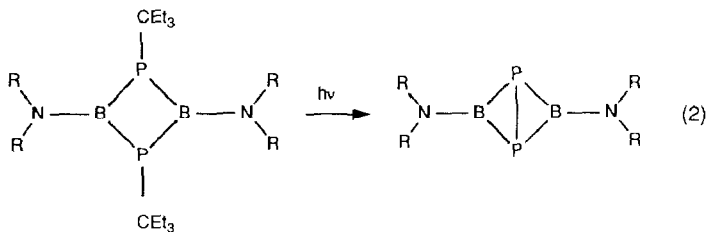
sehr schwierig kinetisch zu stabilisieren. Ein Grund dafür ist, dass die Aktivierungsenergie ihrer Dimerisierung zu 1,3,2,4-Diphosphadiboretanen mit ~ 5 kcal/mol sehr niedrig liegt [5]. Ein weiterer Grund könnte in der ungenügenden sterischen Abschirmung des zweifach koordinierten P-Atoms liegen. Wir wollten daher versuchen, durch Belichten des sterisch stark belasteten Diphosphadiboretans $(\text{tmp-BP-CEt}_3)_2$ [6] (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Et = Ethyl) eine [2 + 2]-Cycloreversion zu erreichen und das gebildete Boraphosphen durch Bindung an ein Chrompentacarbonyl-Fragment gemäss Gl. 1 abzufangen [14*]. Dies gelang zwar nicht, dafür beobachteten wir, wie nachstehend beschrieben, eine überraschende photochemische Umwandlung der Diphosphadiboretane.



Photolyse von 1,3,2,4-Diphosphadiboretanen

Die Belichtung von $(\text{tmp-BP-CEt}_3)_2$ (1) mit einer Quecksilberdrucklampe in Pentan oder Benzol lässt das Vierringsystem intakt, jedoch verlieren die beiden Phosphoratome ihre exocyclischen Substituenten unter Ausbildung einer Phosphor-Phosphor-Bindung. Es entsteht gemäss Gl. 2 das 2,4-Bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diphosphadibora-bicyclo[1.1.0]butan (2).

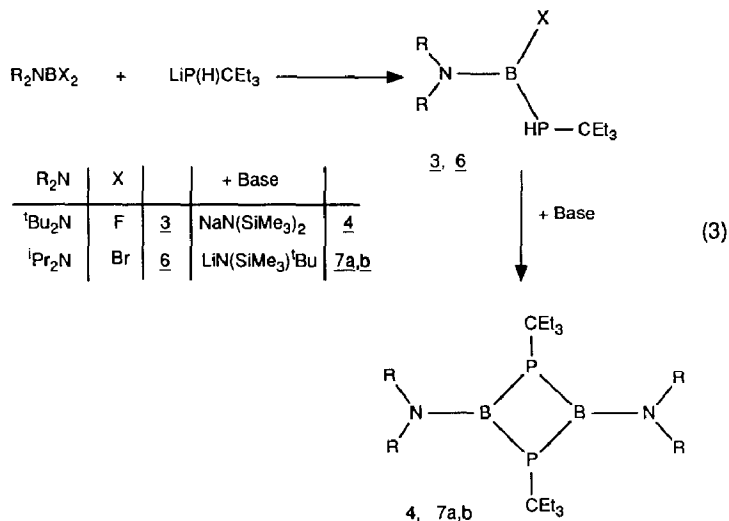
Es galt nun, die Frage nach der Substituentenabhängigkeit dieser Photolyse zu klären. Dazu variierten wir zunächst die borständigen, danach die phosphorständigen Substituenten. Beides erforderte die Synthese geeigneter Diphosphadiboretane.



R ₂ N	
tmp	<u>1</u>
^t Bu ₂ N	<u>4</u>

R ₂ N	
tmp	<u>2</u>
^t Bu ₂ N	<u>5</u>

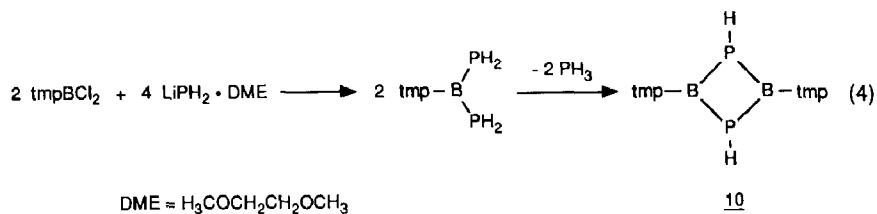
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Zunächst stellten wir über das Phosphinoboran (t-Bu₂N)B(F)PHCEt₃ (**3**) nach Gl. 3, das in seinem sterischen Anspruch mit **1** vergleichbare Diphosphadiboretan (t-Bu₂N-BP-CEt₃)₂ (**4**) dar, das bei der Photolyse das Heterobicyclobutan-Derivat (**5**) lieferte. Im Gegensatz dazu erwies sich das über i-Pr₂NB(Br)PHCEt₃ (**6**) synthetisierte (i-Pr₂N-BP-CEt₃)₂ (**7**) [15*] als photochemisch stabil.

Da die Photolysestabilität bei Diphosphadiboretanen vom Typ (R₂N-BP-CEt₃)₂ somit vor allem sterisch kontrolliert schien, prüften wir diese Frage durch Untersuchungen an Diphosphadiboretanen vom Typ (tmp-BP-R)₂. (tmp-BP-t-Bu)₂ (**8**) (siehe Tab. 1) lieferte bei der Photolyse glatt **2**, während das P-2,4,6-Triisopropylphenyl-Derivat (**9**) unter gleichen Bedingungen keinen Bicyclus **2** bildet [8,9], im Gegensatz zu (tmp-BP-H)₂ (**10**).

Die Synthese von **10** gelang durch Umsetzung vom tmp-BCl₂ [16] mit LiPH₂ · DME (DME = Dimethoxyethan) gemäss Gl. 4, wobei als Zwischenprodukt tmp-



B(PH₂)₂, wegen seiner grossen Kondensationsneigung nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen, nicht aber isoliert werden konnte. Es geht bei Raumtemperatur rasch unter PH₃-Abspaltung in **10** über.

Photostabil waren auch die Diphosphadiboretane **11–14**. Somit zeigt die

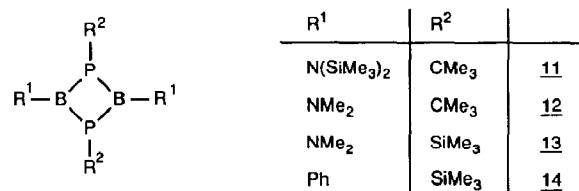


Tabelle 1

Photolyse von 1,3,2,4-Diphosphadiboretanen zu 1,3,2,4-Diphosphadibora[1.1.0]bicyclobutanen (R^1BP)₂

R^1	R^2	No.	$\delta(^{11}B)$	λ_{max}^a	$(R^1BP)_2^b$	Lsgm. ^c
tmp	CEt ₃	1 [6]	66.1	312, 366 ^d	+	1, 2
t-Bu ₂ N	CEt ₃	4	67.0	312, 366	+	1, 2
i-Pr ₂ N	CEt ₃	7a	55.2	292	-	1, 2
tmp	t-Bu	8 [9]	63.2	312, 360	+	1, 2
tmp	C ₆ H ₂ -i-Pr ₃	9 [9]	55.0	247, 277, 333	-	1
tmp	H	10	50.3	250	+	1
(Me ₃ Si) ₂ N	t-Bu	11 [9]	68.3	302	-	2
Me ₂ N	t-Bu	12	50.2	285	-	1
Me ₂ N	SiMe ₃	13 [5]	50.2		-	1
Ph	SiMe ₃	14 [5]	86.7		-	1

^a Absorptionsmaxima in Hexan. ^b Belichtungsdauer 2 h. ^c 1: Pentan, 2: Benzol. ^d $\epsilon_{rel.} \approx 1.75$.

Versuchsreihe, dass als Voraussetzung für die Bildung der Diphosphadiborabicyclo[1.1.0]butane die Gegenwart sperriger Substituenten (tmp, t-Bu₂N) am Bor-Atom erfüllt sein muss. Sterisch weniger anspruchsvolle Gruppen, wie (Me₃Si)₂N-, (Me₂HC)₂N- oder Me₂N-Substituenten bewirken photochemische Stabilität der Diphosphadiboretane. Am Phosphor können sowohl Alkylreste als auch H-Atome gebunden sein, während ein Arylrest zur Photostabilität zu führen scheint [17*].

Bei allen Photolysen konnte ausser den P₂B₂-Bicyclen kein weiteres phosphorhaltiges Produkt ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Verbleib des P-Substituenten liess sich nicht eindeutig aufklären: unter den Produkten, die sich nach der Photolyse von **1** in Benzol unter den flüchtigen Bestandteilen fanden, liessen sich ¹H-NMR-spektroskopisch zwar aliphatische Protonen nachweisen, die jedoch keiner Verbindung, etwa C₂Et₆ oder HCET₃, definiert zuzuordnen waren. Im nichtflüchtigen Rückstand lag reines **2** vor.

Um auszuschliessen, dass die in Tab. 1 zusammengefassten Ergebnisse nur eine Folge ungenügender Übereinstimmung zwischen eingestrahelter Wellenlänge und Absorptionsbande des Diphosphadiboretans ist, wurden die Heterocyclus **1** und **12** beim Maximum ihrer Absorptionsbanden bestrahlt. **12** lag auch nach 20stündiger Belichtung bei 285 nm unverändert vor, während **1** bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm den Bicyclus **2** bildete.

Bei der Photolyse der Diphosphadiboretane **1**, **4** und **8** entstehen nicht nur keine weiteren Phosphorverbindungen ausser den genannten Bicyclen, sondern auch keine weiteren Bor-Verbindungen. Hingegen fällt bei der Bestrahlung von **10** neben **2** noch etwa 20% tmp-BH₂ an ($\delta(^{11}B)$ 37.3 t, ¹J(¹¹B¹H) 125 Hz) [16].

Tabelle 2

Umsetzung von 1,3,2,4-Diphosphadiboretanen zu (R₂NBP)₂-Bicyclen mit AIBN (NMR-Versuche: 20 mg Diphosphadiboretan, 0.5 mg AIBN, 15 min bei 60 °C)

Verbindung	Bicyclus	Verbindung	Bicyclus
(tmp-BP-CEt ₃) ₂	+	(t-Bu ₂ N-BP-CEt ₃) ₂	+
(tmp-BP-H) ₂	+	(i-Pr ₂ N-BP-CEt ₃) ₂	-
(Me ₂ N-BP-t-Bu) ₂	-	((Me ₃ Si) ₂ N-BP-t-Bu) ₂	-

Um abzuklären, ob die Bicyclusbildung radikalisch erfolgt, was wahrscheinlich ist, wurden mehrere Diphosphadiboretane mit dem Radikalstarter AIBN (Azoisobutyronitril) in Benzol erhitzt (siehe Tab. 2). Auch hierbei bildeten nur diejenigen Diphosphadiboretane einen B_2P_2 -Bicyclus, die photolyselabil sind.

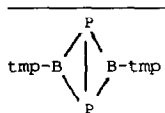
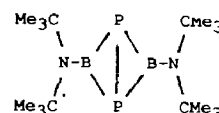
NMR-Spektren

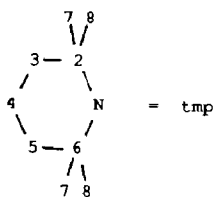
In den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren der beiden B_2P_2 -Bicyclen zeigen **2** und **5** jeweils ein Signal bei δ 45.1 bzw. 44.8 ppm, also bei deutlich niedrigeren Frequenzen als die Diphosphadiboretane **1** und **4** (66.1 bzw. 67.0 ppm). Dies belegt die bessere elektronische Absättigung der Borkerne durch die Aminogruppen nach Verlust der Phosphor-Substituenten. Auch im Vergleich mit den Dreiring-Diphosphaborirane wie $Et_2NB(PtBu)_2$ [2] sind die Bor-Kerne in **2** und **5** stärker abgeschirmt.

Beide Verbindungen, **2** und **5**, weisen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum relativ scharfe Singulets bei sehr niedrigen Frequenzen auf (δ -290.1 bzw. -293.4), obwohl die P-Atome an Bor-Atome gebunden sind. Die Lage der ^{31}P -NMR-Signale entspricht anderen Heterobicyclobutan-Derivaten mit Phosphor in Brückenkopfposition, beispielsweise den Tetraphospha[1.1.0]bicyclobutanen $RP(P_2)PR$ [18,19]. In den $^{13}C\{^1H\}$ - und 1H -NMR-Spektren (s. Tab. 3) von **2** und **5** finden sich erwartungsgemäss nur Signale für die Aminosubstituenten. Zwei ^{13}C - bzw. 1H -NMR-Signale für die Methylgruppen des tmp-Ringes von **2** deuten auf einen gefalteten Bicyclus hin. Die Signale der stickstoffgebundenen Kohlenstoffatome in **2** und **5** liegen um 1.6 bis 3.4 ppm bei tieferem Feld als jene in **1**, **4** und **8**. Dies ist unserer Auffassung nach ein gutes Indiz für stärkere $p_\pi p_\pi$ -Rückbindung. Bei **10** liegen die Resonanzen für diese Kohlenstoffatome ebenfalls bei tiefem Feld.

Tabelle 3

NMR-Daten der Bicyclen **2** und **5** in C_6D_6 , (δ in ppm, Halbwertsbreite in Hz)

	$\delta(^{11}B)$	$\delta(^{31}P)$	$\delta(^{13}C)$	$\delta(^1H)$
	45.1 (240)	-290.1 (25)	56.5 C(1,6) 40.2 C(3,5) 34.1 33.7 C(7,8)	1.50 1.43
	44.8 (210)	-293.4	17.5 C(4) 59.8 C 35.5 Me	1.50



Kristall- und Molekülstruktur von (tmp-BP)₂

Zur Absicherung der aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleiteten bicyclischen Struktur wurden in Hexan Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gezüchtet. **2** kristallisiert daraus in hellgelben Nadeln, die dem orthorhombischen System zugehören. Strukturcharakteristische Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4 den nach der MNDO III-Methode für die Modell-Verbindung (H₂NBP)₂ berechneten gegenübergestellt. Aus der Molekülabbildung (Fig. 1) ist die "butterfly"-Struktur mit einem Dachwinkel von 104,1° klar erkennbar. Die B₂P₂-Einheit ist damit stärker gefaltet, als nach den MNDO-Rechnungen (117°) zu erwarten war. Im Bicyclobutan selbst beträgt dieser Winkel 126(±3)° [20]. Beachtlich spitz sind auch die Innenwinkel mit 76° an den Bor- und mit nur 52° an den Phosphoratomen. Mit 1,90 Å liegen etwas kürzere BP-Bindungen vor als in (tmp-BP-CEt₃)₂ [6] (1,92 und 1,93 Å); dies gilt auch für die beiden BN-Bindungen mit (im Mittel) 1,38 gegen 1,43 Å. Die Phosphor-Phosphor-Bindung von **2** übertrifft mit 2,35 Å diejenige im Et₂NB(P-t-Bu)₂ (2,23 Å) [21] um beachtliche 0,12 Å.

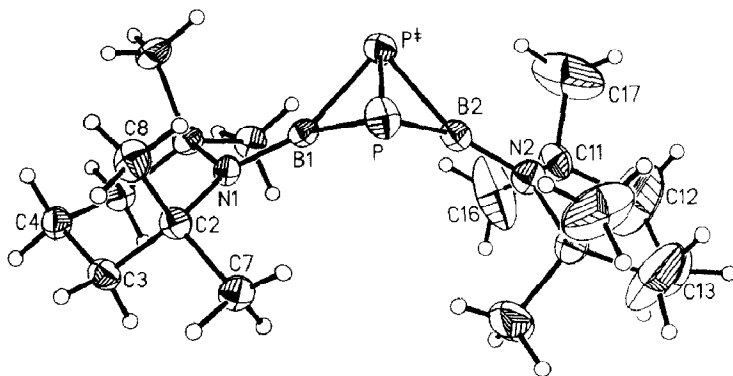


Fig. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **2**; gezeigt wird die gemittelte Orientierung der fehlgeordneten tmp-Gruppe.

Tabelle 4

Ausgewählte röntgenographisch bestimmte Bindungsparameter von **2** und nach der MNDO III-Methode für das Modellmolekül H₂NBP₂BNH₂ berechnete. Bindungsabstände in Å, Bindungswinkel in Grad, Standardabweichungen in Klammern

	bestimmt	berechnet		bestimmt	berechnet
<i>Bindungsabstände</i>					
P-P	2.349(2)	2.27	P-B(1)	1.907(5)	1.78
P-B(2)	1.904(6)	1.78	B(1)-N(1)	1.385(7)	1.36
B(2)-N(2)	1.381(9)	1.36			
<i>Bindungswinkel</i>					
B(1)-P-P*	52.0(1)	50	B(2)-P-P*	51.9(1)	50
P-B(1)-P*	76.0(2)	80	P-B(2)-P*	76.2(3)	80
P-B(1)-N(1)	141.4(1)	140	P*-B(1)-N(1)	141.4(1)	140
P-B(2)-N(2)	141.6(2)	140	P*-B(2)-N(2)	141.6(2)	140

Die NMR-Daten der Verbindungen **15**–**17** sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Koordination an den P-Atomen führt zu einer besseren Abschirmung der Bor-Kerne im Vergleich mit **2**, was eventuell einer induktiven Verstärkung der BN-Bindung entspricht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **16** zeigt ein AX-System bei starker Entschirmung des metallgebundenen Phosphor-Atoms. Zugleich sind die Signale für die P-Atome zu höheren Frequenzen verschoben.

Die hier beschriebenen Diphosphadibora[1.1.0]bicyclobutane repräsentieren aber nicht nur ungewöhnliche Liganden, sondern zeichnen sich auch wegen ihrer hohen Ringspannung, die aus der aufgeweiteten P–P-Bindung abzulesen ist, durch eine vielseitige Chemie aus, über die wir in weiteren Beiträgen berichten werden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mittels Schlenk-Technik unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Stickstoff-Schutzgas oder im Vakuum ausgeführt. Die wasserfreien Lösungsmittel standen stickstoffgesättigt zur Verfügung. Nachfolgend nicht näher beschriebene Diphosphadiboretane erhielten wir nach Literaturvorschriften, desgleichen Di-*t*-butylaminodifluorboran [22], *t*-Butyl-lithio-phosphan [23], Dibrom-diisopropylaminoboran [24], Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran [16] und $\text{LiPH}_2 \cdot \text{DME}$ [25]. NMR: JEOL FX 90 and Bruker AC 200; Standards: int. TMS (^1H , ^{13}C), $\text{eBF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), e85proz. H_3PO_4 (^{31}P). Massenspektren: Atlas CH7 (70 eV). IR-Spektren: Perkin–Elmer 325. Röntgenstrukturanalyse: Nonius CAD 4, bzw. Syntex R3, Mo- K_α , Graphitmonochromator, SHELX76- bzw. SHELXTL-Programme, Elementaranalysen: mikrochem. Labor des Instituts. Schmelzpunkte (Mel-Temp-Block) sind unkorrigiert angegeben.

2,4-Bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diphosphadiborabicyclo-[1.1.0]butan (2): 1.2 g (tmp-BP-CEt_3)₂ (2.1 mmol), suspendiert in 50 ml Pentan, wurden bei 15 °C unter Rühren mit einer wassergekühlten UV-Quecksilberdampf-Tauchlampe (Hanovia S200W) 2 h bestrahlt. Während dieser Zeit entstand eine klare Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein orangefarbenes Pulver zurück (0.71 g, 92%), das sich als reines **2** vom Schmp. 138–140 °C erwies. Kristalle wurden durch Umfällen aus Hexan erhalten.

Gef.: C, 58.39; H, 10.31; N, 6.91. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (364.1) ber.: C, 59.38; H, 9.97; N, 7.69%. Molmasse: Gef. 364 (massenspektroskop., ^{11}B).

*Di-*t*-butylamino-(1,1-diethylpropylphosphino)fluorboran (3)*. Eine Suspension von 1.50 g $\text{LiP}(\text{H})\text{CEt}_3$ (10.9 mmol) in 40 ml Hexan wurde bei 0 °C zu 1.90 g Di-*t*-butylamino-difluorboran (10.7 mmol) in 40 ml Hexan in 20 min zugetropft. Nach Rühren über Nacht filtrierte man Unlösliches ab. Danach wurde das Hexan i. Vak. abkondensiert. Dabei blieb **3** als gelbes Öl zurück. Ausbeute 2.81 g (91%).

NMR-Daten (C_6D_6): $\delta(^1\text{H})$: 1.33 (*t*- Bu_2N), 0.93 (3 Me), 1.54 (3 CH_2), 2.7 (PH); $\delta(^{11}\text{B})$: 39.7, $h_{1/2}$ 350 Hz; $\delta(^{13}\text{C})$: 56.4 (CMe_3), 34.2 (CMe_3), 41.2 d, $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ 10 Hz, (CEt_3), 30.3 d, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ 10 Hz, 9.0 d, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ 9 Hz ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), $\delta(^{31}\text{P})$ –102.5.

Gef.: C, 60.77; H, 11.73; N, 4.64. $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BFNP}$ (289.2) ber.: C, 62.29; H, 11.85; N, 4.84%.

*2,4-Bis(di-*t*-butylamino)-1,3-bis(1',1'-diethylpropyl)-1,3,2,4-diphosphadiboretan (4)*. Zu einer Lösung von 2.64 g **3** (9.0 mmol) in 150 ml Toluol tropfte man in 30 min eine Lösung von 1.65 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (9.0 mmol) in 70 ml Toluol. Nach dreitägigem

Rühren lag ein farbloser Niederschlag vor, der abfiltriert wurde. Von der gelben Lösung destillierte man das Toluol im Vakuum bei Raumtemp. ab. 4 blieb als intensiv gelbes Pulver zurück, das aus wenig Toluol umgefällt wurde. Ausbeute: 1.80 g 4 (73%), Schmp. 176–179 °C.

NMR-Daten (C_6D_6): $\delta(^1H)$: 1.65 (t-Bu₂N), 1.46 (3CH₂), 1.06 (3 CH₃); $\delta(^{11}B)$: 67.0, $h_{1/2}$ 730 Hz; $\delta(^{13}C)$: 56.4 (CMe₃), 35.4 (CMe₃), 53.2 (CEt₃), 29.7 (CH₂CH₃), 9.6 (CH₂CH₃), $\delta(^{31}P)$ – 14.4, $h_{1/2}$ 55 Hz.

Gef.: C, 67.40; H, 10.07; N, 5.21. C₃₀H₆₆B₂N₂P₂ (538.4) ber.: C, 66.92; H, 12.36; N, 5.20%. Molmasse: Gef. 538 (massenspektroskop., ¹¹B).

2,4-Bis(di-t-butylamino)-1,3,2,4-diphosphadibora-bicyclo[1.1.0]butan (5). Darstellung analog zu 2. 1.14 g 4 (2.21 mmol) lieferten nach Bestrahlen und Umfällen aus Pentan 0.56 g 5 (78%) als orangegelbes Pulver, Schmp. 141–145 °C.

Gef.: C, 56.60; H, 11.70; N, 7.94. C₁₆H₃₆B₂N₂P₂ (340.1) ber.: C, 56.52; H, 10.67; N, 8.24%. Molmasse: Gef. 340 (massenspektroskop., ¹¹B).

Brom(1,1-diethylpropylphosphino)-diisopropylaminoboran (6). 3.13 g Dibromdiisopropylamino-boran (11.6 mmol) wurden in 50 ml Pentan vorgelegt. Zu der Lösung tropfte man eine Suspension von 1.58 g LiPH(CEt₃) (11.4 mmol) in 70 ml Pentan bei –20 °C langsam zu. Nach Rühren über Nacht wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Pentan gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 6 blieb als farbloses Öl zurück, das beim Stehen zu einer wachsartigen Masse erstarrte. Ausbeute: 3.17 g 6 (87%).

NMR-Daten (C_6D_6): $\delta(^1H)$: 3.86, 3.40 (CH), 1.27, 0.96 (CHMe₂), 1.52 (CH₂), 0.91 (CH₃), 2.89 (PH); $\delta(^{11}B)$: 38.5, $h_{1/2}$ 330 Hz; $\delta(^{13}C)$: 53.5, 49.4 (CHMe₂), 23.3, 21.7 (CHMe₂), 42.3 d, $^1J(^{31}P^{13}C)$ 9 Hz (CEt₃), 30.8 d, $^2J(^{31}P^{13}C)$ 10 Hz (CCH₂CH₃), 9.0 d, $^3J(^{31}P^{13}C)$ 9 Hz (CCH₂CH₃); $\delta(^{31}P)$ – 91.2, $^1J(PH)$ 245 Hz.

Gef.: C, 50.24; H, 9.78; N, 5.14. C₁₃H₃₀BBrNP (322.1) ber.: C, 48.48; H, 9.39; N, 4.35%.

2,4-Bis(diisopropylamino)-1,3-bis(1,1-diethylpropyl)-1,3,2,4-diphosphadiboretan (7). 2.55 g 6 (8.0 mmol) wurden in 50 ml Benzol gelöst und mit 1.20 g LiN(SiMe₃)-t-Bu (8.0 mmol) in 70 ml Benzol versetzt. Nach einwöchigem Rühren war die Umsetzung nach Ausweis des ¹¹B-NMR-Spektrums beendet. Unlösliches wurde danach abfiltriert und alles Leichtflüchtige vom Filtrat im Vakuum entfernt. Das zurückgebliebene ölige Produkt (1.72 g) bestand aus einer 1/1-Mischung der *cis/trans*-Isomeren. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan/Toluol erhielt man schliesslich das *trans*-Isomer 7a in Form farbloser, oktaedrischer Kristalle. Ausbeute: 0.5 g 7a (25%), Schmp. 149–153 °C.

NMR-Daten (C_6D_6): *trans*-Isomer: $\delta(^1H)$: 4.43, 1.33 (CHMe₂), 1.59, 1.07 (CEt₃); $\delta(^{11}B)$: 55.2, $h_{1/2}$ 440 Hz; $\delta(^{13}C)$: 55.8 (CMe₂), 23.6, (CHMe₂), 49.6 (CEt₃), 30.4 (CCH₂CH₃), 9.5 (CCH₂CH₃), $\delta(^{31}P)$: – 69.2, $h_{1/2}$ 100 Hz. *cis*-Isomer: $\delta(^1H)$: 3.89, 1.19 (CHMe₂), 1.6, 1.06 (CEt₃); $\delta(^{11}B)$: 51.5, $h_{1/2}$ 380 Hz; $\delta(^{13}C)$: 55.8 (CHMe₂), 25.1 (CHMe₂), 53.6 (CEt₃), 32.0 (CCH₂CH₃), 9.5 (CCH₂CH₃); $\delta(^{31}P)$: – 77.4, $h_{1/2}$ 110 Hz.

Gef.: C, 63.40; H, 12.27; N, 6.22. C₂₆H₅₈B₂N₂P₂ (482.3) ber.: C, 64.75; H, 12.12; N, 5.81%.

2,4-(2',2',6',6'-Tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diphosphadiboretan (10). Unter Rühren tropfte man in 40 min zu einer Lösung von 2.20 g tmp-BCl₂ (9.9 mmol) in 50 ml Pentan bei –70 °C eine Suspension von 2.57 g LiPH₂ · DME (19.8 mmol) in 50 ml Diethylether. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur enthielt die

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **2**. (Der äquivalente Parameter U ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
P	8245(1)	3315(1)	0	62(1)
B(1)	7277(4)	2500	-256(6)	45(2)
N(1)	6410(3)	2500	-664(4)	41(1)
B(2)	8332(4)	2500	1523(8)	51(2)
N(2)	8490(4)	2500	2910(6)	59(2)
C(2)	5995(3)	3419(2)	-1068(4)	48(1)
C(3)	5000(3)	3345(2)	-1228(5)	53(1)
C(4)	4689(4)	2500	-2020(6)	57(2)
C(7)	6154(3)	4131(3)	53(7)	57(1)
C(8)	6402(3)	3749(4)	-2420(5)	65(2)
C(11)	8546(3)	1581(3)	3660(6)	65(2)
C(12)	8983(11)	1625(16)	5094(26)	133(8)
C(21)	8597(27)	1713(16)	5164(19)	281(20)
C(13)	8808(28)	2500	5847(25)	110(12)
C(23)	8628(43)	2500(921)	6031(55)	176(22)
C(16)	7778(11)	935(11)	3497(30)	155(11)
C(26)	7560(11)	1305(9)	3740(21)	93(6)
C(17)	9410(11)	1196(13)	3241(27)	122(9)
C(27)	9032(11)	826(9)	2863(22)	97(6)

Lösung tmp-B(PH₂)₂ ($\delta(^{11}\text{B})$ 53.4, $\delta(^{31}\text{P})$ -183.6 t, $^1J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ 200 Hz) neben wenig PH₃ und **10**. Nach Abzentrifugieren vom Unlöslichen und Abkondensieren alles Flüchtigen im Vakuum blieben 1.80 g **10** (99%) als blassgelbes Pulver zurück. Aus Ether/Toluol kristallisierte die Verbindung in sehr feinen, langen Nadeln vom Schmp. 170–171°C.

NMR-Daten (C₆D₆): $\delta(^1\text{H})$: 1.49 (Me), 1.40 (CH₂), 4.75 dd, 1J 169 Hz, 3J 61 Hz; $\delta(^{11}\text{B})$: 50.3, $h_{1/2}$ 350 Hz; $\delta(^{13}\text{C})$: 58.0 (C(2,6)), 40.4 (C(3,5)) 33.1 (C(7,8)) 16.1 (C(4)); $\delta(^{31}\text{P})$: -127.0 d, $^1J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ 196 Hz.

Gef.: C, 59.40; H, 10.69; N, 7.76. C₁₈H₃₈B₂N₂P₂ (366.1) ber.: C, 59.06; H, 10.46; N, 7.65%.

2,4-Bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diphosphadiborabicyclo[1.1.0]butan-bis(pentacarbonylchrom) (5). Eine Lösung von 0.62 g **1** (1.1 mmol) und 0.50 g Cr(CO)₆ (2.3 mmol) in 50 ml Pentan wurde 3 h mit einer UV-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die gelbe Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende gelbe Pulver befreite man im Ölpumpenvakuum von überschüssigem Cr(CO)₆. Der Rückstand lieferte aus heissem Hexan 0.65 g **15** (79%), Schmp. 145–150°C (Zers.).

IR-Daten: $\nu(\text{CO})$ (in cm⁻¹) 2055, 2070, 1985, 1970, 1955, 1917.

Gef.: C, 39.41; H, 3.73; N, 3.25. C₂₈H₃₆B₂Cr₂N₂O₁₀P₂ (748.1) ber.: C, 44.90; H, 4.90; N, 3.70%.

2-4Bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diphosphadiborabicyclo[1.1.0]butan-tetracarbonyleisen (16) und -bis(tetracarbonyleisen) (17). Beim Rühren einer Mischung von 0.68 g **2** (1.87 mmol) und 0.68 g Fe₂(CO)₉ (1.87 mmol) in 40 ml Benzol lag nach 15 h eine klare, dunkelrote Lösung vor. Alles Flüchtige wurde danach im Vakuum abkondensiert, wobei das Kondensat durch entstandenes

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, gelb gefärbt war. Der feste, rote Rückstand wurde mit 30 ml Pentan extrahiert und das Unlösliche aus 5 ml Dichlormethan umgefällt, wobei ein ziegelrotes Kristallpulver (**17**) anfiel. Ausbeute: 0.40 g **17** (0.57 mmol), Schmp. 155–158°C (Zers.). Aus dem Pentanextrakt fiel **16** bei -78°C als rotbraunes Pulver aus. Ausbeute 0.42 g **16** (42%), Schmp. 165–167°C (Zers.).

IR-Daten der CO-Valenzschwingungen (cm^{-1}): **16** 2018, 1960, 1938; **17** 2057, 2042, 1980, 1960, 1944.

Gef.: C, 49.07; H, 6.53; N, 4.56. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (532.0) **16** ber.: C, 49.67; H, 6.82; N, 5.27%.

Gef.: C, 42.94; H, 6.01; N, 3.79. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$ (699.9) **17** ber.: C, 44.62; H, 5.18; N, 4.00%.

Röntgenstrukturanalyse von 2: Aus Hexan erhaltene Einkristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren montiert. Kristalldaten: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$, Molmasse 364.07, Kristallgrösse: $0.25 \times 0.18 \times 0.75$ mm, a 15.300(5), b 14.419(4), c 9.802(2) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V 2162(1) Å³, d_r 1.13 g/cm³, $F(000) = 791.9$, $Z = 4$, μ 1.99 cm⁻¹, Raumgruppe *Abm2*. Datensammlung: 2θ -Bereich: 1–52°, Messgeschwindigkeit: 2–29.3°/min, Reflexbreite 0.90°, 1972 gemessene Reflexe in $h - k l$, beobachtete Reflexe: 1029 mit $I \geq 2.5(I)$. Strukturlösung: direkte Methoden; die Verfeinerung des Modells mit isotropen und anschliessend mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome (blocked matrix) zeigte Fehlordnung eines der beiden tmp-Gruppen auf. Dieser wurde in der Endverfeinerung mit einem Besetzungsfaktor von je 0.5 Rechnung betragen. Die H-Atome der Methylene- und Methylgruppen wurden teils frei, z.T. als starre Gruppen in die Endverfeinerung mit einbezogen. Abschliessende *R*-Werte: $R = 0.054$, $R_w = 0.061$ mit $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + 0.00291g \cdot F_o^2)$. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome finden sich in Tab. 6.

Dank

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF-Aktiengesellschaft. Ferner sind wir Frl. U. Stara für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und Herrn cand. chem. M. Wagner für die experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 CXCVI. Mitteil., P. Kölle, H. Nöth, Chem. Ber., eingereicht.
- 2 M. Baudler, Pure Appl. Chem., 52 (1985) 755.
- 3 M. Baudler, M. Hintze, Z. Anorg. Allg. Chem., 522 (1985) 184.
- 4 G.E. Coates, J.G. Livingstone, J. chem. Soc., (1961) 5053.
- 5 G. Fritz, W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem., 412 (1977) 61.
- 6 P. Kölle, H. Nöth, R.T. Paine, Chem. Ber., 119 (1986) 2681.
- 7 A.M. Arif, A.H. Cowley, M. Pakulski, J.M. Power, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 889.
- 8 C. Couret, J. Escudie, B. Carrigues, M. Lazarq, J. Satgé, Canad. J. Chem., 65 (1987) 1230.
- 9 P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G.L. Wood, C.K. Narula, R.T. Paine, Chem. Ber., 121 (1988) 871.
- 10 A.M. Arif, J.E. Boggs, A.H. Cowley, J.G. Lee, M. Pakulski, J.M. Power, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 6083.
- 11 A.H. Cowley, Phosphorus Sulfur, 30 (1987) 30.
- 12 J. Escudie, C. Couret, M. Lazarq, B. Carrigues, Synth. React. Inorg. Metal.-org. Chem., (1987) 379.
- 13 G.L. Wood, E.N. Duesler, C.K. Narula, R.T. Paine, H. Nöth, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1987) 496.

- 14 Eine ähnliche Idee verfolgten A.H. Cowley et al. bei Versuchen zur Darstellung von $\text{tmp}(\text{B}=\text{P}(\text{smes})[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{11})$ (smes = 2,4,6-tri-t-butylphenyl).
- 15 Hochtemperatur- ^{31}P -NMR-Spektren zeigten ein dynamisches Gleichgewicht zwischen **7a** und **7b**. Aus der Lösung kristallisiert **7a** aus, das röntgenographisch charakterisiert wurde. Damit war die Zuordnung des *cis*-Isomeren zu den NMR-Signalen möglich.
- 16 S. Weber, Dissertation, Univ. München, 1984.
- 17 Da bisher nur ein einziges $(\text{tmp-BP-Aryl})_2$ -Derivat untersucht wurde, ist diese Folgerung weiter zu überprüfen.
- 18 R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, Angew. Chem., 97 (1985) 1050; E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 551 (1987) 85.
- 19 E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, Angew. Chem., 94 (1982) 553.
- 20 I. Haller, R. Srinivasan, J. Chem. Phys., 14 (1964) 2745.
- 21 M. Fehér, R. Fröhlich, K.F. Tebbe, Z. Anorg. Allg. Chem., 474 (1981) 31.
- 22 P. Kölle, H. Nöth, Chem. Ber., 119 (1986) 313.
- 23 A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt, K. Issleib, Phosphorus Sulfur, 17 (1983) 237.
- 24 N.N. Greenwood, J. Walker, J. Chem. Soc. A, (1967) 759.
- 25 H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem., 428 (1977) 222.
- 26 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung sind auf Anfrage vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Registriernummer CSD-53301, den Namen der Autoren und des Literaturzitats erhältlich.