

Preliminary communication

**Monomere Phosphinoborane: Synthese eines
 Tetraalkylphosphinoborans und seine Umwandlung
 unter Retro- und Re-hydroborierung zu einem dimeren
 Phosphinoboran sowie Synthese eines Triphosphinoborans**

Hans Heinz Karsch *, Gerhard Hanika, Brigitte Huber, Jürgen Riede
 und Gerhard Müller

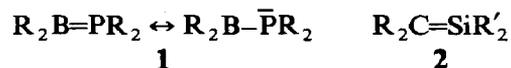
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 7. November 1988)

Abstract

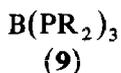
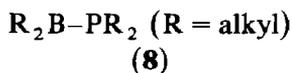
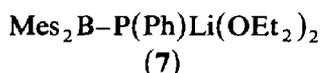
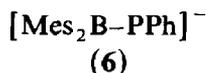
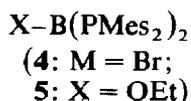
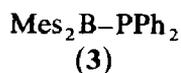
The first monomeric tetraalkylphosphinoborane ${}^t\text{Bu}_2\text{B}=\text{P}^t\text{Bu}_2$ was synthesized from ${}^t\text{Bu}_2\text{BBr}$ and LiP^tBu_2 . It decomposes above -20°C via double retro-hydroboration and elimination of isobutene, undergoes subsequent re-hydroboration and dimerisation to give stable bis(phosphinoborane) $[\text{}^t\text{Bu}(\text{H})\text{BP}^t\text{Bu}_2]_2$, whose molecular structure was determined by X-ray diffraction. It contains a planar, almost square $(\text{BP})_2$ four-membered ring. The B–P distances are 2.004(4)/2.022(4) Å. The first monomeric triphosphinoborane, $\text{Me}_2\text{PB}(\text{PMes}_2)_2$, was synthesized similarly. All compounds have been characterized by NMR spectroscopy.

Monomere Phosphinoborane **1** beanspruchen als isoelektronische Analoga zu Silenen **2** [1] und infolge der aktuellen Diskussion über $(p-p)_\pi$ -Wechselwirkungen hohes Interesse.



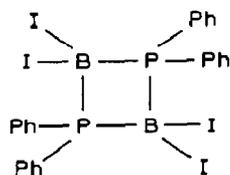
Obwohl es nicht an Beschreibungen angeblich monomerer Phosphinoborane gefehlt hat [2], gelang ihre einwandfreie Charakterisierung erst kürzlich. So wurden die Synthese und Struktur des arylsubstituierten Monophosphinoborans **3** [3], der Diphosphinoborane **4**, **5** [4], sowie der "phosphidartigen" Monophosphinoborane **6**, **7** [5] beschrieben *.

* Anmerkung bei der Korrektur (12. 12. 1988). Weitere vergleichbare Verbindungen wurden inzwischen beschrieben [16].

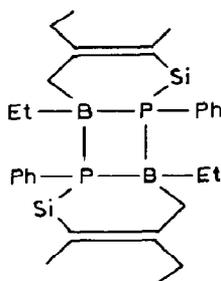


Tetraalkylmonophosphinoborane **8** und Triphosphinoborane **9**, die vor allem in Hinblick auf eine mögliche *p*-Konjugation interessant sind, fehlen bisher. Im folgenden berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen des Typs **8** und **9**.

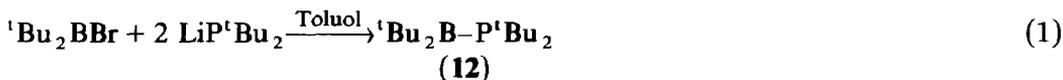
Monophosphinoborane zeigen gewöhnlich eine Tendenz zur Assoziation. Mit wenig raumerfüllenden Substituenten werden Tetramere ($[\text{H}_2\text{B}-\text{PMe}_2]_4$ [6]) und Trimere ($[\text{H}_2\text{B}-\text{PMe}_2]_3$ [7]) gebildet, während für Dimere ("Diphospha-diboretane") gerade zwei Beispiele, nämlich **10** [8] und das kürzlich beschriebene **11** [9] strukturell gesichert sind [10*].



(10)

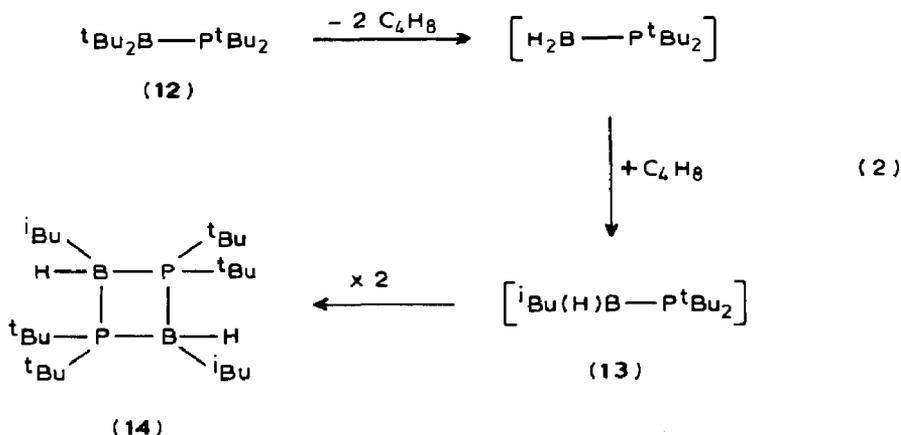


(11)



Um monomere Monophosphinoborane zu stabilisieren, sind demnach raumerfüllende Substituenten nötig. Setzt man ${}^t\text{Bu}_2\text{BBr}$ nach Gl. 1 mit $\text{LiP}{}^t\text{Bu}_2$ in Toluol oder Pentan um, erhält man ein gelbes Öl **12** [12*], das bis etwa -20°C unzersetzt gelagert werden kann. Der monomere Charakter wird durch die im Bereich für trigonales Bor liegende breite ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz ($\delta + 87.9$) bestätigt, wobei nur eine geringe *p*-Konjugation mit dem Phosphor anzunehmen ist (vgl. $\delta({}^t\text{Bu}_2\text{BI}) + 87.7$ [13]). Dies wird durch die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei $+53.05$ gestützt (vgl. $\delta({}^t\text{Bu}_2\text{PLi}) + 35.35$). Eine 2/1-Aufspaltung der C- CH_3 und C- CH_3 -Dublett-Signale im ${}^{13}\text{C}$ - bzw. ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine gehinderte Rotation um die B-C-Bindung (bei -40°C) an, während die entsprechenden ${}^t\text{Bu}_2\text{P}$ -Dublett-Signale nur einfach auftreten. Damit ist **12** entweder planar (im Gegensatz zu Aminoboranen mit sperrigen Substituenten [13]) oder die Rotation um die B-P-Bindung ist bei -40°C schnell. Der Versuch **12** zu kristallisieren, mißlingt. Beim

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



Erwärmen von toluolischen Lösungen von -20°C auf 0°C scheiden sich farblose Kristalle aus der Lösung ab, die sich als $[\text{iBu}(\text{H})\text{B}-\text{P}^t\text{Bu}_2]_2$ **14** erweisen.

Die Bildung von **14** kann als eine neuartige Folge von $2 \times$ Retro-Hydroborierung und Re-Hydroborierung von Isobuten (gem. anti-Markownikow) mit anschließender Dimerisierung des sterisch weniger als **12** gehinderten **13** verstanden werden. Tetrakoordiniertes Bor in **14** wird durch die breite ^{11}B -NMR-Resonanz ($\delta -19.2$)

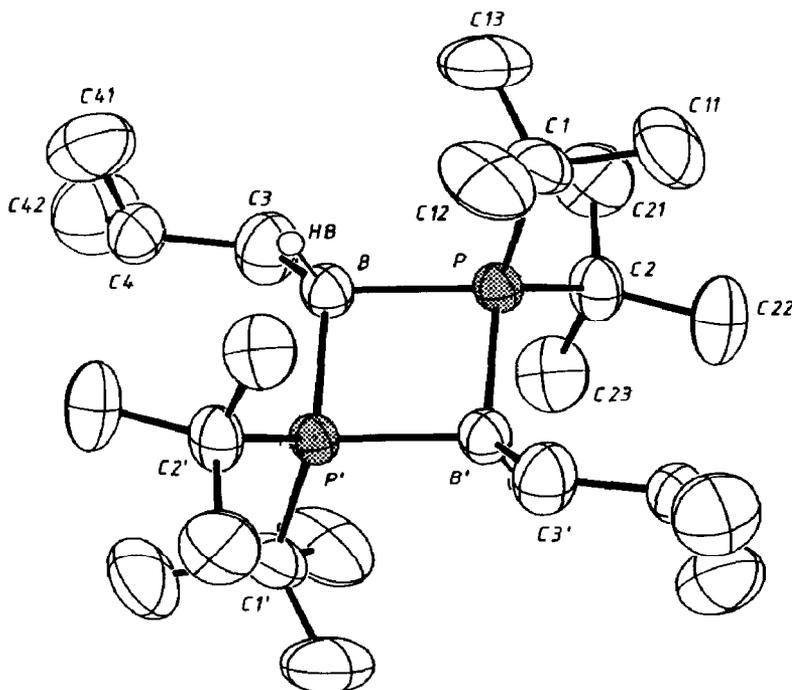
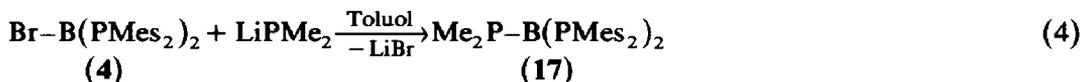
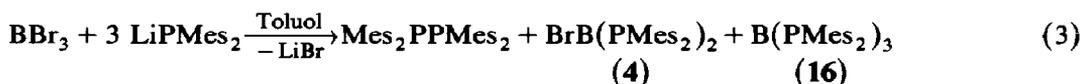


Fig. 1. Struktur des zentrosymmetrischen Dimers **14** im Kristall (ORTEP; die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; nur die B-ständigen H-Atome sind eingezeichnet). Wichtige Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): P-B 2.004(4), P-B' 2.022(4), P-C1 1.900(4), P-C2 1.906(4), B-C3 1.581(6); B-P-B' 89.3(2), P-B-P' 90.7(2), B'-P-C1 120.2(2), B'-P-C2 111.8(2), P'-B-C3 128.0(3).

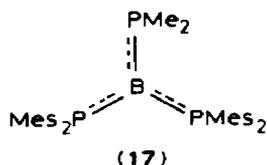
ausgewiesen, die B–H-Funktion macht sich durch ein breites $^1\text{H-NMR}$ -Signal (δ 1.60) und IR-Banden bei 2360 und 2330 cm^{-1} bemerkbar. Die Röntgenstrukturanalyse ((Fig. 1) [14*]) ergibt das Vorliegen eines planaren, innerhalb der Fehlergrenzen quadratischen (B–P) $_2$ -Fragment-Gerüsts mit kristallographischer Inversionssymmetrie. Die B–P-Abstände entsprechen mit 2.004(4) bzw. 2.022(4) Å Bor–Phosphor-Einfachbindungen. Die unterschiedlichen B-Substituenten nehmen die sterisch günstigen *anti*-Positionen ein. Damit ist **14** strukturell mit **11** und **15** (s.u.) eng verwandt, wogegen in **10** ein gewinkelter Vierring vorliegt [8]. Interessanterweise ist im Festkörper die ^1Bu -Gruppe so angeordnet, daß unterschiedliche CH_3 -Gruppen resultieren, ein Befund, der auch im Lösungsspektrum ($^{13}\text{C-NMR}$) gefunden wird und eine behinderte Rotation um die B–C-Bindung anzeigt.

Auch zur Synthese monomerer Triphosphinborane sind sperrige P-Substituenten nötig: das Triphosphinboran $\text{B}(\text{PEt}_2)_3$ liegt gem. der Röntgenstrukturanalyse als Dimeres $[\text{B}(\text{PEt}_2)_3]_2$ **15** mit planarem (B–P) $_2$ -Vierring vor [15].

Die Umsetzung von BBr_3 mit drei Äquivalenten LiP^iBu_2 ergab kein einheitliches Produkt, während mit drei Äquivalenten LiPMe_2 ein Gemisch aus $\text{Mes}_2\text{P–PMe}_2$ ($\delta(^{31}\text{P}) - 30.44$), **4** ($\delta(^{31}\text{P}) - 31.68$) und **16** ($\delta(^{31}\text{P}) - 50.41$) erhalten wird, das nicht aufzutrennen war (Gl. 3).



Dagegen wird aus in reiner Form erhältlichem **4** [4] mit LiPMe_2 monomeres **17** als roter Feststoff isoliert (Gl. 4), dessen NMR-spektroskopische Charakterisierung eine geringere *p*-Konjugation der beiden PMe_2 -Gruppen als in **4**, aber eine höhere als in **5** nahelegt: $\delta(^{11}\text{B}) + 61.8(\text{br})$; $\delta(^{31}\text{P}) - 46.7\text{d}/-76.3\text{t}/J(\text{PP}) 102 \text{ Hz}$. Nach diesen Daten nimmt vermutlich auch die PMe_2 -Gruppe an dieser *p*-Konjugation (P=B) teil, so daß sich **17** am besten folgendermaßen formulieren läßt:



Allerdings belegen Tieftemperatur- $^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchungen, daß die beiden PMe_2 -Gruppen im Grundzustand analog zu **5** unterschiedlich angeordnet sind, und damit auch in unterschiedlichem Maße an dieser *p*-Konjugation beteiligt sind.

Experimentelles

Darstellung von Tetra-*t*-butylphosphinoboran (12) und dimerem Di-*t*-butylphosphino-*i*-butylboran (14). 0.35 ml BBr_3 (3.67 mmol) in 20 ml Pentan werden nacheinander mit 4.42 ml 1.665 *N* $^t\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan (7.34 mmol) und nach 2 h Rühren mit 0.56 g LiP^iBu_2 (3.68 mmol) bei -78°C unter Rühren versetzt. Nach Erwärmen auf -20°C wird 3 h gerührt, dann die Lösung filtriert und anschließend das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man erhält **12** als gelbes Öl, das NMR-spektroskopisch auf seine Reinheit überprüft und identifiziert wird.

Aus Lösungen von **12** in Toluol scheiden sich bei -20°C bis 0°C im Verlaufe einiger Tage farblose Kristalle von **14** ab. Die Mutterlauge wird abdekantiert, die Kristalle mit wenig Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet: Schmp. $149\text{--}151^{\circ}\text{C}$; MS: $m/e = 428.4$ (M^+ , 100%).

Darstellung von Bis-dimesitylphosphino-dimethylphosphinoboran (17). 0.66 g $\text{BrB}(\text{PMes}_2)_2$ (1.05 mmol) wird in 20 ml Toluol bei -78°C unter Rühren mit 0.07 g LiPMe_2 (1.03 mmol) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 8 h gerührt, dann wird die Lösung filtriert und anschließend das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man erhält einen roten Feststoff der NMR-spektroskopisch identifiziert wird.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta -46.7(\text{d}) / -76.3(\text{t})$ (A_2B -Spinsystem) $J(\text{PP}) 102$ Hz.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta +61.8(\text{s})$ ($\nu_{1,2}$ 1020 Hz).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 A.G. Brook, K.M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 1; N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 32.
- 2 L. Maier in G.M. Kosolapoff, L. Maier (ed.), *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York, 1972, p. 302ff; p. 368ff.
- 3 X. Feng, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4615.
- 4 H.H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, K. Meindl, S. König, C. Krüger, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- 5 R.A. Bartlett, X. Feng, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6816.
- 6 P. Goldstein, R.A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2457.
- 7 W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 8 (1955) 199.
- 8 G.J. Bullen, P.R. Mallinson, *Chem. Commun.*, (1969) 132.
- 9 R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1381.
- 10 Vierringe der Art $[(\text{R}_2\text{N})\text{B-PR}']_2$ sind dagegen in großer Zahl bekannt, siehe z.B. [11].
- 11 P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G.L. Wood, C.K. Narula, R.T. Paine, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 871; zit. Lit.; M. Baudler, M. Hintze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 522 (1985) 184; G.L. Wood, E.N. Dusler, L.K. Narula, R.T. Paine, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 496; M. Feher, R. Fröhlich, K.F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 474 (1981) 31; K.H. v. Braun, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1039.
- 12 Alle bisher bekannten monomeren Phosphinoborane **3–7** sind gelb, während Oligomere i. allg. farblos sind.
- 13 H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 338.
- 14 Röntgenstrukturanalyse von **15**: Enraf-Nonius CAD4-Diffractometer, Mo-K_α -Strahlung, $\lambda 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T 23^{\circ}\text{C}$. $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{P}_2$, $M_r = 428.28$, triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a 8.832(1)$, $b 10.285(1)$, $c 8.941(1)$ Å, $\alpha 106.23(1)$, $\beta 113.68(1)$, $\gamma 81.41(1)^{\circ}$, $V 713.5$ Å³, $Z 1$ (Dimer), $D_{\text{ber}} 0.997$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) 1.6$ cm⁻¹, $F(000) = 240$. 2503 unabhängige Reflexe, davon 2120 "beobachtet" ($F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} 0.593$ Å⁻¹, hkl : $+11, \pm 13, \pm 11$, $\theta - 2\theta$ scan, $\Delta\omega = 1.0 + 0.35 \tan \theta$). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86); alle H-Atome in Differenz-Synthesen lokalisiert, aber nicht verfeinert. $R(R_w) = 0.066(0.070)$ (Einheitsgewichtung, 151 verfeinerte Parameter, CH_3 als starre Gruppen, SHELX-76). Restelektronendichte: $+1.0 / -0.3$ e/Å³. C4–C41 ist artifizial verkürzt wegen einer anteilmäßig geringen Fehlordnung der ¹Bu-Gruppe, die nicht aufgelöst werden konnte. Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53601, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 15 H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 555 (1987) 79.
- 16 R.A. Bartlett, H.V. Rasicka Dia, P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3919.