# 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5-triphenyl-3,4,5-triphospha-1,2-diborolan und 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5,6-tetra-*t*butyl-3,4,5,6-tetraphospha-1,2-diborin: Synthese und Struktur sowie Berechnungen zur Molekülstruktur

B. Riegel, H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann und H. Binder\*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

## E. Fluck

Frankfurt am Main, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft

## A. Dransfeld und P. v. R. Schleyer

Erlangen, Computer-Chemie-Centrum der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1996.

Professor Hans-Georg von Schnering zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Diphosphide  $K_2[(C_6H_3)P-(C_6H_5)P-P(C_6H_5)]$ , 4, bzw.  $K_2[(tBuP)-(tBuP)_2-P(tBu)]$ , 5, reagieren mit (ClBNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zu dem binären Fünfringsystem 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5-triphospha-1,2-diborolan (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>(BNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 2a, bzw. dem Sechsringsystem 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5,6-tetra-tbutyl-3,4,5,6-tetraphospha-1,2-diborin, (tBuP)<sub>4</sub>(BNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3a. 2a und 3a konnten in reiner Form isoliert, NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Beide Ringsystem sind gefaltet; 2a zeigt eine *"envelope"-* 3a eine *"Wannen"-*Konformation.

Ab initio Berechnungen an 3,4,5-Triphospha-1,2-diborolan M5 zeigen, daß im globalen Minimum eine B—P-Doppelbindung mit annähernd planarem  $\sigma^3$ -Phosphor vorliegt. Die Geometrie der Stammverbindung des Sechsringes M6 weist "durchden-Ring"-Bindung in der PH—BH—BH—PH-Baugruppe auf, welche sich von jenen im Vier- und Fünfring M5d unterscheidet. Durch die explizite Berechnung des Einflusses von Aminosubstituenten an Bor auf die Geometrien des Fünf- und Sechsringes verbessert sich die Übereinstimmung der Bindungslängen mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse.

## 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5-triphenyl-3,4,5-triphospha-1,2-diborolane and 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5,6-tetra-*t*butyl-3,4,5,6-tetraphospha-1,2-diborine: Synthesis and Structure as well as Calculations on the Molecular Structure

Abstract. The diphosphides  $K_2[(C_6H_5)P-(C_6H_5)P-P(C_6H_5)]$ , 4 or  $K_2[(tBuP)-(tBuP)_2-P(tBu)]$ , 5, react with (ClBNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> to form the binary 5-membered ring system 1,2-bis(dimethylamino)-3,4,5-triphenyl-3,4,5-triphospha-1,2-diborolane  $(C_6H_3P)_3(BNMe_2)_2$ , 2a, and the 6-membered ring system 1,2-bis(dimethylamino)-3,4,5,6-tetra-tbutyl-3,4,5,6-tetraphospha-1,2-diborine,  $(tBuP)_4(BNMe_2)_2$ , 3a, respectively. 2a and 3a could be obtained in a pure form and characterized NMR spectroscopically and by X-ray structure analyses. The two ring systems are folded; 2a exists in the "envelope"- 3a in the "boat"-conformation. Ab initio computations for 3,4,5-triphospha-1,2-diborolane M5 show that the global minimum is characterized by one B--P double bond. The parent compound geometry **M6** is characterized by transannular bonding in the PH--BH--BH--PH moiety which differs in character from those in the four- and five-membered rings  $(BH)_2(PH)_2$  and  $(BH)_2(PH)_3$  **M5d**, respectively. Explicit calculation of the influence of amino substituents on boron improved agreement of the bond length between computed and X-ray data.

**Keywords:** 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5-triphenyl-3,4,5-triphospha-1,2-diborolane; 1,2-bis(dimethylamino)-3,4,5,6-tetra*t*butyl-3,4,5,6-tetraphospha-1,2-diborine; preparation; NMR; molecular structures; *ab initio* calculations

### Einleitung

Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen konnten wir kürzlich die Ringkonformation in einigen 1,2-Diphospha-3,4-diboretanen aufklären [1] (Typ 1 in Schema 1). In den Verbindungen vom Typ 1 liegen gefaltete P<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Ringe vor mit anti-ständigen Substituenten an den P-Atomen. Die Ringfaltung ist, wie Ergebnisse von ab initio Rechnungen ergaben, elektronisch bedingt. Ab initio-Berechnungen an 1,2-Diphospha-3,4-diboretanen belegen außerdem, daß zwei unterschiedliche Konformere mit anti-Orientierung der Substituenten an den P-Atomen stabil sind. In einem dieser Konformeren wird die Ausbildung von  $\pi$ -Valenz zwischen Bor und dem jeweils im P<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Ring diagonal gegenüberliegenden Phosphor gefunden. Es stellte sich nun die Frage, ob diese Bindung "durch den Ring" auch in den homologen binären fünfbzw. sechsgliedrigen Ringsystemen P3B2 bzw. P4B2 ausgebildet wird, (Typ 2 und 3 in Schema 1). Aus diesem Grunde haben wir die neuen cyclischen Phosphinoborane 2a und 3a synthetisiert und deren Ringkonformation durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt.





## Darstellung von $(C_6H_5P)_3(BNMe_2)_2$ (2 a)

Die Synthese des Heterocyclus 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5-triphenyl-3,4,5-triphospha-1,2-diborolan 2a gelang durch eine [3 + 2]-Cyclokondensation von 1,3-Dikalium-1,2,3-triphenyl-triphosphid

 $K_2[(C_6H_5)P - P(C_6H_5) - P(C_6H_5)]$  4 [2] mit (ClBNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [3] bei - 78 °C in Toluol, Gl. (1).

$$K_{2}[(PC_{6}H_{5})_{3}] + (ClBNMe_{2})_{2} \frac{-78 \,^{\circ}C}{-2 \,\text{KCl}} \blacktriangleright (C_{6}H_{5}P)_{3}(BNMe_{2})_{2} \qquad (1)$$

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt bei Raumtemperatur ein Triplett sowie zwei stark verbreiterte Dubletts. Beim Abkühlen werden die Multiplettsignale immer schärfer bis schließlich bei 273 K ein gut aufgelöstes AMX-Spinsystem zu erkennen ist, das eindeutig von **2a** herrührt, für  $\delta^{11}$ B wurde ein Wert von 58,8 ppm ermittelt (s. NMR-Teil). Bemerkenswert ist die Cyclokondensationsreaktion von **4** nach (1), die einen Hinweis auf die offenkettige Struktur des Dianions liefert, das ursprünglich als Analogon zum Triphenyl-cyclopropenylium-Kation angesehen wurde [2, 4]. Aus der Reihe der Bor-Phosphor-Fünfringsysteme wurde bisher nur über das PB<sub>4</sub>-Ringsystem berichtet [5].

## Darstellung von (tBuP)<sub>4</sub>(BNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 3a

Der sechsgliedrige Heterocyclus 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5,6-tetra-*t*butyl-3,4,5,6-tetraphospha-1,2-diborin **3a** wurde durch eine [4 + 2]-Cyclokondensation von 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetra-*t*butyl-tetraphosphid

 $K_2[(tBuP)_4]$  5 [6] mit (ClBNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [3] gemäß Gl. (2) erhalten.

K<sub>2</sub>[(*t*BuP)<sub>4</sub>] + (ClBNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{-78^{\circ}C}{-2KCl}$$
 → (*t*BuP)<sub>4</sub>(BNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (2)  
5 3a

Die Reaktion verläuft überwiegend unter Bildung von **3a**; gleichzeitig findet auch eine Redoxreaktion statt, die zu den Nebenprodukten (*t*BuP)<sub>n</sub> (n = 3,4) [7] führt. Weitere Nebenprodukte, die bei der Enthalogenierung von (ClBNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> entstehen, wurden nicht näher charakterisiert. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte das Vorliegen eines AA 'BB'-Spinsystems, das mit der Sechsringstruktur von **3a** in Einklang ist,  $\delta^{11}B = 54,5$  ppm, die Linienbreite beträgt 270 Hz, (s. NMR-Teil).

## Kristall- und Molekülstrukturen von $(C_6H_5P)_3(BNMe_2)_2$ (2a) und $(tBuP)_4(BNMe_2)_2$ 3a

Von den Verbindungen 2a und 3a konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan geeignete Einkristalle erhalten werden, die unter Nujol präpariert und in Glaskapillaren eingeschmolzen wurden. Meßparameter und kristallographische Daten sind in der Tabelle 1 aufgelistet, Lageparameter und Parameter der isotropen Temperaturfaktoren finden sich in den Tabellen 2 und 4, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in den Tabellen 3 und 5. Die Abbildungen 1 a, b und 2 a, b zeigen die Molekülstrukturen.

Wichtigstes Merkmal von 2a und 3a ist das nicht planare, chirale Ringsystem. 2a liegt in der "envelope"-Konformation vor, mit dem aus der Ebene B1-P2-P3-P1 herausgeklappten B2-Atom. Der Diederwinkel zwischen der B1-B2-P1-Ebene und der besten Ebene, die durch die drei P-Atome und das B1-Atom gelegt werden kann, beträgt 134,2°. Die Abweichungen (in pm) der vier Atome aus dieser Ausgleichsebene betragen B1(0,8); P2(-1,1); P3(1,0); P1(-0,7); B2 weicht gegenüber der Ausgleichsebene um 73,7 pm ab. Aus Abb. 1 a erkennt man die trans-Stellung der Phenylgruppen benachbarter Phosphoratome im Ring ("trans-trans"-Isomer). Das Ringsystem 3a liegt einheitlich in der "Wannen"-Form vor; (Abb. 2a, b), die t-Butylgruppen sind wie in 2a alle transständig angeordnet. Die Atomabstände  $d_{B-P}$  und  $d_{P-P}$ sind in beiden Ringen nahezu identisch und stellen typische Werte für Einfachbindungen dar. Erwartungsgemäß unterscheiden sich aber die Öffnungswinkel an den Boratomen (B1 110,8°; B2 112,8° 2a bzw. B1 121,0°; B2 120,7° 3a). Die N1-B1-B2-N2-Gruppierung in 2a bzw. **3a** zeigt mit  $-55,5^{\circ}$  bzw.  $71,9^{\circ}$  einen kleineren bzw. größeren Torsionswinkel als im entsprechenden Vierring

	2 a	3a		
Summenformel	$C_{22}H_{27}B_2N_2P_3$	$C_{20}H_{48}B_3N_2P_4$		
Formelgewicht g/mol	434	462.1		
Kristallgröße (mm)	0,3×0,25×0,25	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$		
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin		
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>	$P2_1$		
Gitterkonstanten (pm)	a = 1520,2(2); b = 970,0(2);	a = 947,3(2); b = 1721,0(3);		
	c = 1595, 5(3)	$c = 975.0(1); \beta = 117.08(1)^{\circ}$		
$V \cdot (10^{-6}) (pm^3)$	2352,2(9)	1415.4(4)		
Z	4	2		
berechnete Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,225	1,084		
Meßgerät	Vierkreis-Diff	fraktometer		
·	Siemens P4	Syntex P2		
Strahlung	MoKα (Graphitm	onochromator)		
Meßtemperatur (°C)	-100	-100		
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0,264	0,276		
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	$25(21^\circ \le 2\theta \le 23^\circ)$	$28(25^\circ \le 2\theta \le 30^\circ)$		
Meßbereich, Abtastmodus	$3^{\circ} \leq 2\theta \leq 52^{\circ}; \omega$ -Abtastung	$3^{\circ} \le 2\theta \le 60^{\circ}$ ; Wyckoff-scan		
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \le h \le 18, 0 \le k \le 11, 0 \le l \le 19$	$0 \le h \le 13, 0 \le k \le 24, -13 \le l \le 12$		
gemessene Reflexe	2367	4468		
unabhängige Reflexe	2367	4253		
beobachtete Reflexe (F > $4\sigma(F)$ )	1711	3849		
F(000)	912	504		
Korrekturen	Lorentz- und Pola	arisationsfaktor		
Lösung der Struktur	direkte M	lethode		
$\mathbf{R}_{1} = \boldsymbol{\Sigma}   \mathbf{F}_{0}  -  \mathbf{F}_{c}   / \boldsymbol{\Sigma}  \mathbf{F}_{0} $	0,046	0,04		
$\mathbf{R}_{2} = \Sigma \mathbf{w} (( \mathbf{F}_{0}  -  \mathbf{F}_{c} )^{2} / \Sigma \mathbf{w}  \mathbf{F}_{0} ^{2})^{1/2}$	0,038 (w = $1/\sigma^2(F)$ )	$0,053 [w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0014 F^2)]$		
GOF	1,3	1,16		
Programmsystem	SHELXTL PC; [9a]	SHELX Plus [9b]		
Verfeinerung	Methode der kleinsten Feh	lerquadratsumme (volle Matrix,)		
-	261 Parameter verfeinert	252 Parameter verfeinert		
H-Atome	berechnet unter Vorgabe idealer Geo	metrie und und C—H-Bindungsabständen		
von 96 pm; isotrope U-Werte bei 800 pm <sup>2</sup> festgehalten (.,riding mo				

Tabelle 1 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von 2a und 3a [8]

Atomformfaktoren





International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynock Press, Birmingham, Engl. 1974

Abb. 1b) Darstellung der Molekülstruktur von 2a. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet; b) zeigt die Abwinkelung des B<sub>2</sub>-Atoms im Fünfring

 $[(Me_2NB)(tBuP)]_2$  **1a** [1] mit 61,1°. Durch das Vorliegen abgewinkelter Ringe wird offensichtlich die auftretende Ringspannung soweit wie möglich kompensiert.

Die Diederwinkel in **3a** zwischen den P4-B1-B2 bzw. P1-P3-P2-Ebenen und der besten Ebene P1-P3-P4-B1 betragen 131,4° bzw. 157,9°. Die Abweichungen (in pm) der vier Atome aus dieser Ausgleichsebene betragen P1(-5,2); P3(4,6); P4(-5,4); B1(6,0). Die Gruppierungen N1-B1-C01-C02-B2-P2 und B2-N2-C03-C04-B1-P1 mit einer Diboreinheit

Tabelle 2	Atomkoordinaten	(×10 <sup>4</sup> )	und	äquivalente	isotrope
Auslenkun	gsparameter (pm <sup>2</sup> )	von 2a			

Tabelle 4 Atomkoordinaten (×10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>) von 3a

	х	У	Z	U(eq)*
B(1)	8712(4)	- 1847(7)	5115(4)	314(20)
N(1)	8398(3)	- 3096(5)	4814(3)	405(17)
C(01)	7985(4)	-4173(7)	5342(5)	580(27)
C(02)	8436(4)	- 3490(7)	3941(4)	541(27)
B(2)	9274(4)	-611(8)	4570(4)	320(23)
N(2)	10047(3)	-800(5)	4123(3)	337(16)
C(03)	10528(4)	307(7)	3662(4)	479(25)
C(04)	10488(4)	-2132(7)	4016(4)	453(24)
<b>P(1)</b>	8813(1)	1264(2)	4766(1)	325(5)
C(1)	7672(4)	993(6)	4407(4)	330(19)
C(2)	6964(4)	1671(7)	4793(5)	452(23)
C(3)	6123(4)	1476(8)	4490(5)	568(28)
C(4)	5969(4)	668(8)	3794(5)	600(30)
C(5)	6661(5)	37(7)	3401(4)	493(26)
C(6)	7505(4)	186(7)	3703(4)	410(22)
P(2)	8565(1)	- 1307(2)	6289(1)	305(5)
C(7)	7383(3)	-1471(5)	6555(4)	294(18)
C(8)	7180(4)	- 1686(6)	7401(4)	320(19)
C(9)	6313(4)	- 1821(6)	7644(4)	366(20)
C(10)	5638(4)	- 1741(6)	7066(4)	377(22)
C(11)	5844(3)	-1521(5)	6234(4)	367(19)
C(12)	6709(3)	- 1379(6)	5976(4)	330(19)
P(3)	8653(1)	960(2)	6135(1)	311(5)
C(13)	9811(3)	1293(6)	6410(3)	296(17)
C(14)	10058(4)	2634(6)	6592(4)	394(22)
C(15)	10918(4)	2943(7)	6819(4)	458(25)
C(16)	11530(4)	1913(7)	6884(4)	455(24)
C(17)	11298(4)	582(6)	6716(4)	392(21)
C(18)	10446(4)	274(6)	6469(4)	362(21)

*	äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des	
01	thogonalisierten U <sub>ij</sub> -Tensors	

 
 Tabelle 3
 Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°)
 von 2a

B(1)—N(1) B(1)—P(2)	138,8( 195,8(	9) P(2)—P(3) 7) B(1)—B(2)	221,7(2) 171,1(10)
B(2)—P(1) P(1)—P(3)	197,4( 221,7(	7) B(2)—N(2) 2)	138,7(8)
N(1) - B(1) - B(2) B(2) - B(1) - P(2)	127,4(	5) $P(2)-P(3)-C(13)$ 4) $N(1)-B(1)-P(2)$	101,8(2)
B(1) - N(1) - C(02)	123,4(	5) $B(1)-N(1)-C(01)$	124,4(6)
B(1)-B(2)-N(2) N(2)-B(2)-P(1)	126,3(	6) $B(1)-B(2)-P(1)$ 5) $B(2)-N(2)-C(03)$	112,8(4) 125,0(5)
B(2) - N(2) - C(04) B(2) - P(1) - C(1)	124,3(	5) $B(2) - P(1) - P(3)$ 3) $B(1) - P(2) - C(7)$	94,2(2) 107 8(3)
C(1) - P(1) - P(3)	100,6(	2) $C(7) - P(2) - P(3)$	99,7(2)
B(1) - P(2) - P(3) P(1) - P(3) - P(2)	98,8( 104,4(	$\begin{array}{ccc} 2) & P(1) - P(3) - C(13) \\ 1) \\ \end{array}$	96,1(2)
Mittelwerte (pm):			
C-C (Phenyl)	138,3	(136,5(9) - 140,4(8))	
P-C N-C	184,7 147,1	(184,3(3) - 185,2(3)) (144,5(9) - 149,2(8))	
Bindungswinkel (°):			
C—C—C (Phenyl) P—C—C	120 120,7	(117,9(5) - 121,1(6)) (116,6(4) - 124,1(5))	
C-N-C	111,5	(110,7(5) und 112,2(5))	

	x	У	z	U(eq)*
P(1)	957(1)	9598(1)	2248(1)	280(2)
C(1)	-767(4)	10209(2)	2240(1) 2144(3)	209(2)
C(11)	-616(4)	10207(2)	2703(4)	330(10)
C(12)	-2299(4)	0720(2)	1210(4)	304(11)
C(12)	-2277(4) -869(5)	10025(2)	1156(4)	4/1(13)
P(2)		8647(1)	2780(1)	430(13)
C(2)	990(1) 914(4)	$\frac{3047(1)}{7777(2)}$	3780(1)	235(2)
C(2)	91+(+) 967(5)	7034(2)	2340(3) 3425(4)	341(10)
C(21)	-682(5)	7806(2)	3423(4)	432(14)
C(22)	-0.02(5)	7800(2)	2076(5)	567(19)
P(3)	2234(0)	8470(1)	2070(3)	247(10)
$\Gamma(3)$	3343(1)	0470(1) 8425(2)	5605(1)	$\frac{24}{21}$
C(3)	2740(3)	0423(2)	7420(3)	321(9)
C(31)	1900(4)	9108(2)	7394(4)	410(13)
C(32)	1003(3)	7744(2)	/115(4)	456(14)
D(33)	4236(3)	8243(3)	8919(4)	485(14)
P(4)	4845(1)	9506(1)	6564(1)	281(2)
C(4)	64/9(3)	9289(2)	6024(3)	330(10)
C(41)	7410(4)	8605(2)	6993(4)	468(13)
C(42)	5952(4)	9102(2)	4328(4)	413(12)
C(43)	7522(4)	1001/(2)	6487(5)	470(14)
B(1)	2753(4)	10325(2)	3322(3)	316(11)
N(1)	3296(3)	10705(2)	2373(3)	374(10)
C(01)	2706(5)	10602(2)	713(4)	499(16)
C(02)	4585(5)	11281(2)	2978(5)	500(15)
B(2)	3676(3)	10395(2)	5281(3)	269(10)
N(2)	3649(3)	11069(2)	6077(3)	318(9)
C(03)	2898(5)	11793(2)	5290(5)	469(15)
C(04)	4370(5)	11170(2)	7750(4)	496(15)

\* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij-Tensors

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von 3a

P(1) = B(1)	198 3(3)	P(2) = P(3)	222 5(1)
P(3) = P(4)	218 0(1)	P(4) = P(2)	222,3(1)
P(1) = P(2)	470 5(4)	P(4) - B(2)	190,7(5)
B(1) - B(2)	170,3(4)	B(1) - N(1)	140,7(5)
P(1) - P(2)	220,6(1)	B(2) - N(2)	140,3(4)
C(1) - P(1) - P(2)	101,1(1)	B(2) - N(2) - C(04)	126,8(3)
P(2) - P(1) - B(1)	111,5(1)	C(1) - P(1) - B(1)	100,9(1)
P(1) - P(2) - P(3)	113,7(1)	P(1) - P(2) - C(2)	<b>99,7(</b> 1)
P(2) - P(3) - C(3)	100,7(1)	C(2) - P(2) - P(3)	100,8(1)
C(3) - P(3) - P(4)	98,3(1)	P(2) - P(3) - P(4)	115,0(1)
P(3) - P(4) - B(2)	109,1(1)	P(3) - P(4) - C(4)	103.5(1)
P(1) - B(1) - N(1)	115,3(2)	C(4) - P(4) - B(2)	105.8(2)
N(1) - B(1) - B(2)	123.3(3)	P(1) - B(1) - B(2)	1210(2)
B(1) - N(1) - C(02)	122.3(3)	B(1) - N(1) - C(01)	126.9(3)
P(4) - B(2) - B(1)	120.7(2)	P(4) = B(2) = N(2)	116.0(2)
B(1) = B(2) = N(2)	123,7(2)	P(2) N(2) C(03)	110,0(2) 122,7(2)
	123,3(2)	$-\frac{B(2)-N(2)-C(03)}{-}$	122,7(3)
Mittelwerte (pm):			
C—C (tert.Butyl)	153	(151,6(5)-154,1(4))	
N-C	146,6	(146,3(5)-147,1(5))	
P—C	190,1	(188,5(4) - 190,9(4))	
Bindungswinkel (°)			
C = C = C (tert Buty)	100 2	(107.6(3) - 110.9(3))	
C = C = C (left. Buty)	1107	(107,0(3) - 110,7(3)) (110,5(3) und 110 8(A)	m
	100,7	(104.0(3), 116.0(2))	<i>''</i>
r - v - v	107,/	(107, 2(3) - 110, 0(2))	





Abb. 2 a) Darstellung der Molekülstruktur von 3a. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet; b) zeigt die "Wannen"-Konformation des Sechsringes

sind in allen drei Ringsystemen im Rahmen der Genauigkeit planar, d. h. die B=N-Doppelbindung läßt keine Torsion erkennen. Mit  $d_{B1-N1} = 138,8(9)$  und  $d_{B2-N2} =$ bzw.  $d_{B1-N1} = 140,7(5)$  und 138,7(8) pm (2a)  $d_{B2-N2} = 139,0(2) \text{ pm} (3a) \text{ sprechen die B-N-Abstände}$ für eine gute B—N— $(p-p)\pi$ -Wechselwirkung. Die Bor-Stickstoff-Bindungen sind kürzer als der Abstand im hexagonalen Bornitrid ( $d_{B-N} = 144,6 \text{ pm}$ ) und deutlich kleiner als der Abstand für eine Bor-Stickstoff-Einfachbindung.

#### NMR-Spektren von 2a und 3a

Das Triphospha-1,2-diborolan 2a zeigt temperaturabhängige <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren, die eine konformative Beweglichkeit des Fünfringes in der NMR-Zeitskala dokumentieren. Bei 373 K findet man für eine Toluollösung von 2a ein AX<sub>2</sub>-Spinsystem mit  $\delta^{31}P_A = -13,8$  ppm,  $\delta^{31}P_x = -78,0 \text{ ppm und } ||^1 J(P_A P_x)| = 260 \text{ Hz.}$  Diesen Spektrentyp zeigten auch <sup>31</sup>P-Messungen bei Zimmertemperatur an Alkyl-1,2,3-triphospha-4,5-dicarba-cyclophosphanen [10, 11]. Die beiden den Boratomen  $B^1$  und B<sup>2</sup> direkt benachbarten Phosphoratome (Bezeichnung der Atome siehe Tab. 6) verlieren bei abnehmender Meßtemperatur ihre Isochronie; bei 223 K ergeben sie als Mbzw. X-Teil eines AMX-Spinsystems zwei 35,9 ppm auseinanderliegende dublettierte Dubletts mit Linienbreiten von ca. 8 Hz, die sich ihrerseits im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B}-Experiment nur unwesentlich verschmälern. Dieser Sachverhalt

deutet auf eine Ringinversion hin, bei der nicht das Zentralatom einer PPP- sondern einer PBB-Triade Umklappmechanismen unterliegt. Die Kristallstrukturanalyse von 2a bestätigt diese Vermutung phänomenologisch dahingehend, daß das Boratom B2 durch die von den Ringatomen  $B^1$ ,  $P_M$ ,  $P_A$  und  $P_X$  gebildete Ausgleichsebene hindurchschwingen kann (siehe Abb. 1 b).

 $\delta^{31}P_A$  und die zugehörigen <sup>1</sup>J(PP)-Werte von **2a** liegen im Bereich der Cyclopentaphosphane und der Triphospha-dicarba-cyclophosphane mit all-trans-Konfiguration [10, 11, 12]. Die chemischen Verschiebungen von  $P_M$  und  $P_x$  befinden sich erwartungsgemäß bei höherem Feld [1]. Diese beiden  $\delta^{31}$ P-Werte sollten mit Hilfe der bei Cyclopolyphosphanen und bei 1,3-Diphospha-2,4-diboretanen gefundenen Abhängigkeit der <sup>31</sup>P-chemischen Verschiebung vom exocyclischen C-P-P- bzw. C-P-B-Winkel den Phosphoratomen P<sub>M</sub> bzw. P<sub>X</sub> zugeordnet werden können; bereits eine geringfügige Vergrößerung dieser Winkel führt bei den zugehörigen Phosphoratomen zu beträchtlichen Entschirmungen [12, 13]. Da der Winkel *ipso*-C— $P_M$ — $B^1$  (107,8°) den Winkel *ipso*-C— $P_X$ — $B^2$ um 9,0° übertrifft, sind demnach die <sup>31</sup>P-Signale von  $P_M$ bei tieferem Feld liegend anzunehmen ( $\delta^{31}P_{M} =$ -61,0 ppm; vgl. Abb. 1 a und Tabelle 3); dabei wird von einer im Kristall und in Lösung bei 273 K vergleichbaren Molekülstruktur ausgegangen.

Beim sechsgliedrigen binären Heterocyclus 3a, der bei Zimmertemperatur im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein AA'BB'-Spinsystem zeigt, sind die beiden den Borato-

**Tabelle 6** <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-N-MR-Daten von 2a in Toluol-d<sub>8</sub> bei 223 K (Numerierung der Bor-Atome gemäß Abb. 1b) und von 3a in CDCl<sub>3</sub> bei 300 K



α: bei 373 K:  $\delta^{31}P_{M,X} = -78,0$  ppm;  ${}^{1}J(PP) = -260$  Hz β: bei 300 K

*y*: aus <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum:  $\Delta v_{1/2} = 910$  Hz

 $\delta$ : aus <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum:  $\Delta v_{1/2} = 390$  Hz

men unmittelbar benachbarten Phosphoratome P<sub>B</sub> und  $P_{B'}$  wie bei **2a** hochfeldverschoben (siehe Tabelle 6). Diese Zuordnung folgt aus der Linienverbreiterung des BB'-Teils ( $\Delta v_{1/2} = 20$  Hz), die im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B}-Tripelresonanz-Spektrum verschwindet (vgl. l. c. [14]). Bei 223 K ergibt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B}-Spektrum einer CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von 3a unverändert ein AA'BB'-System, so daß sich die im Festkörper gefundene Konformation NMR-spektroskopisch nicht nachweisen läßt. Die Kopplungskonstanten  ${}^{1}J(P_{A}P_{A'})$  und  ${}^{1}J(P_{A}P_{B})$  sind jenen des *all-trans*-P--Sn-Fünfringes  $(tBuP)_4SnR_2$ , R = CH<sub>3</sub>, tBu, nBu und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sehr ähnlich [15, 16]. Auffällig ist die im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachweisbare vicinale Kopplungskonstante  ${}^{3}J(P_{B}P_{B''})$ .

### **Theoretische Ergebnisse**

Quantenmechanische Berechnungen an H<sub>2</sub>B--PH<sub>2</sub> M1 (Abb. 3) haben gezeigt, daß der B-P-Doppelbindungscharakter stark von der Pyramidalität der Phosphorbindungen abhängt [17]. Alle Cyclo-1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>n</sub> Moleküle enthalten das RPH-BH-BH-PHR Fragment. Ab initio Berechnungen (RMP2(fc)/6-31G\* [18] des Moleküls H<sub>2</sub>P-BH-BH-PH<sub>2</sub> M2 (Abb. 3) [19] zeigen, daß die B-P-Bindungen in M1 und M2 sowohl aufgrund der pyramidalen Anordnung der Phosphorbindungen als auch der Bindungslänge und der "Wiberg-Bindungsindizes" (WBI, 1,13 und 1,22 Tab. 7). [20] als partielle Doppelbindungen charakterisiert werden können. Die P-B-B'-Ebene ist gegenüber der B-B'-P'-Ebene um 61° verdreht, Abb. 3.

Das Ringgerüst in cyclo-1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>n</sub>-Molekülen sollte also im allgemeinen nicht planar sein. Eine Ausnahme ist das globale Minimum von cyclo-(BH)<sub>2</sub>(PH) M3, Abb. 3, welches ein  $2\pi$ -Elektronensystem mit trigo-



Abb. 3 RMP2(fc)6-31G\* Minima von H<sub>2</sub>B--PH<sub>2</sub> (M1),  $H_2P$ —(BH)<sub>2</sub>—PH<sub>2</sub> (M2), cyclo-(BH)<sub>2</sub>PH (M3) und a,a-1,2-(BH)<sub>2</sub>-3,4-(PH)<sub>2</sub> (M4c)



Abb. 4 Valenzisomere von 1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>n</sub> Molekülen mit n = 1 - 4 (globale Minima unterstrichen)

1,2-(BH) <sub>2</sub> (	PH) <sub>3</sub> und	1,2-(BH) <sub>2</sub> (PH) <sub>4</sub>							
Tabelle 7	Wiberg	Bindungsindizes	(WBI) <sup>a</sup> ,	B-P-Bindungsabst	ände und	P—B—B	-P-Torsionswinkel <sup>b</sup>	in	1,2-(BH) <sub>2</sub> (PH) <sub>2</sub> ,

Molekül		WBI B1—B2	WBI B1—P1 (B2—P1) <sup>b</sup>	WBI B1—P2 (B2—P2) <sup>b</sup>	WBI B1—P3 (B2—P3) <sup>b</sup>	r <sub>B1-P1</sub> (r <sub>B2-P2</sub> ) Å	${\mathcal T}_{\mathrm{PBBP}}{}^{\mathrm{b}}$
$H_2B$ — $PH_2$	M1	_	1,23	_	_	1,863	_
$H_2P$ —(BH) <sub>2</sub> —PH <sub>2</sub>	M2	1,04	1,22	0,02	_	1,870	60,96°°
$(BH)_2(PH)_2$	M4b	1,10	1,04	0,10	_	1,949	47,77°
$(BH)_2(PH)_2$	M4c	1,19	0,93	0,31	_	1,969	56,27°
$(BH)_2(PH)_3$	M5 a	1,01	1,54	0,01	0,04	1,794	17,91°
			(0,08)	(1,17)	(0,04)	(1,892)	
$(BH)_2(PH)_3$	M5 d	1,031	1,10	0,07	0,26	1,899	79,61°
			(0,03)°	(1,12) <sup>c</sup>	(0,03)°	(1,891)	
$(BH)_2(PH)_4$	M6 b	1,037	1,197	0,015	0,035	1,955	78,82°
(BH) <sub>2</sub> (PH) <sub>4</sub>	M6c	1,211	0,956	0,217	0,028	1,868	1 <b>04,23</b> °

a: WBI/RHF/6-31G\*//RMP2(fc)/6-31G\*

b: Der Betrag des Torsionswinkels ist angegeben

c: Angaben nur bei asymmetrischen Geometrien

d: siehe Ref. [20]

nal planar ausgerichteten Phosphorbindungen besitzt, [21]. Nach Hückel-Regeln [22] sollte auch bei *cyclo*-1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>3</sub> eine Stabilisierung durch cyclische Konjugation eine planare Gerüststruktur begünstigen können (**M5c**, Abb. 4). Diese Planarisierungstriebkraft ist bei *cyclo*-1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>2</sub> und *cyclo*-1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>4</sub> nicht zu erwarten. Sowohl für den Vierring als auch für den Fünfund Sechsring (**M4c**, **M5d**, **M6c**, Abb. 4) sind clusterartige Bindungen vorstellbar.

Über die Ausbildung von "*durch-den-Ring*"-Bindungen (Tab. 7, Abb. 6) in a,a-1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>2</sub> (a = anti) **M4** wurde bereits berichtet [1]. Die hier vorgestellten theoretischen Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in 1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>3</sub> und 1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>4</sub> wurden daher mit besonderem Interesse an jenen Geometrien durchgeführt, in welchen durch Einbeziehung der unbesetzten  $p_{\pi}$ -Orbitale der R<sub>2</sub>BH Gruppen clusterartig verknüpfte Strukturen entstehen.

Die Geometrien (Abb. 4) wurden zunächst auf RHF/ und dann auf RMP2(fc)/6-31G\* 6-31G\* (fc =frozen core) [18] Niveau optimiert sowie durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen charakterisiert (RMP2(fc)/631G\*//RMP2(fc)/(6-31G\*). Die Bindungsstrukturen wurden sowohl durch Betrachtung der Molekülorbitale (MO) als auch durch numerische Analyse nach dem von Wiberg [20] für CNDO Rechnungen vorgeschlagenen und auf ab initio Rechnungen übertragenen Verfahren durchgeführt [23]. Bei den in Tab. 7 angegebenen "Wiberg-Bindungsindizes" (WBI, RHF/6-31G\*// RMP2(fc)/6-31G\*) erfolgt die Verteilung der Ladungen des Valenzbereichs über das Quadrat der Koeffizienten in der Overlap-Matrix [23] oder, grob gesagt, wieviel Ladung einer Bindung zwischen zwei Atomen zuzuordnen ist. Im Unterschied zur Mulliken Populationsanalyse werden die Ladungen nicht einzelnen Atomkernen sondern Atomkern-Paaren zugeordnet.



Abb. 5 RMP2(fc)/6-31G\* Minima von 1,2-(BH)<sub>2</sub>-3,4,5-(PH)<sub>3</sub>

Die 1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>3</sub> Struktur **M5d** mit clusterartigen Bindungen ist ein Minimum, welches 3,1 kcal/mol energiereicher ist als das globale Minimum **M5a** (Abb. 4, 5). Die Struktur **M5a** ist durch eine Doppelbindung (B—P = 1,794 Å) zwischen Bor und einem Phosphor mit annähernd trigonal planarer Bindungsanordnung charakterisiert. Damit ist **M5a** eine weitere Ausnahme von der aus M1 und M2 (Abb. 3) abgeleiteten Regel, daß  $\sigma^3$ -Phosphor mit  $\sigma^3$ -Bor keine Doppelbindung bildet [17]. Die vollständig planare 1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>3</sub> Struktur M5c (Abb. 4) ist kein Minimum. Die relative Energie von M5c (bezogen auf M5a) ist mit 45,8 kcal/mol zwar kleiner als die dreifache Inversionsbarriere von PH<sub>3</sub> (106,2 kcal/mol)aber größer die Summe als (29,7 kcal/mol) aus der Inversionsbarriere in  $n-P_3H_5$  $(\Delta E_{inv}(P) = 20.3 \text{ kcal/mol})$ , zentrales P-Atom [21] und der zweifachen  $\Delta E_{inv}(P)$  in H<sub>2</sub>B-PH<sub>2</sub> (4,7 kcal/mol). Die zusätzliche Energie  $(E_{rel}(M5c) - \Sigma \Delta E_{inv}(P) > 0)$ deutet an, daß für die Planarisierung der Phosphorkoordination und die Deformation der endo-cyclischen Bindungswinkel mehr Energie nötig ist als durch cyclische Konjugation gewonnen werden kann. Die Geometrie von M5d ist der Kristallstruktur am ähnlichsten, obwohl es nicht das globale sondern nur ein lokales Minimum  $(E_{rel}(M5a) = 4,0 \text{ kcal/mol})$  ist. Der WBI zwischen dem B-Atom und dem mittleren P-Atom in M5d ist erstaunlich groß, 0,26, also fast 1/3 Bindung (Tab. 7). Die Skizze des HOMO's von M5 d legt nahe, daß es sich hier um eine ähnliche 1,3-Bindung wie im anti, anti-Isomer [1] von M4c handelt. Aufgrund des größeren Ringes in M5 gegenüber M4 wird hier jedoch nur eine "durchden-Ring"-Bindung (ddR-Bdg.) ausgebildet. Der P-B-B-Bindungswinkel von nur 97° am "normal" gebundenen B-Atom ist ein weiterer Hinweis auf die ddR-Bindung mit einem B-P-Abstand von 2,451 Å. Die deutliche Faltung des Fünfringes ist auch an dem relativ großen P-B-B-P-Torsionswinkel (80°, Tab. 7) erkennbar.

In 1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>4</sub> **M6c** tritt ein anderer Typ von ,,durch-den-Ring"-Bindung als in **M4c** und **M5d** auf (Abb. 4). Diese clusterartige Bindung ist schwächer (WBI = 0,22) als bei den Strukturen des 4- und 5-Ringes mit 1,3-Bindungsanteilen. Bei **M6c** läßt sich diese Zusatzbindung im wesentlichen auf die Kombination des ,,besetzten"  $\pi_{BB}$ -Orbitals des trans-H-B=B-H-Fragments und dem leeren  $\sigma_{PP}$ -Orbital eines Cyclotetraphosphan-Gerüstes mit einer aufgebrochenen P-P-Bindung erklären. Im Gegensatz zu **M5** (Abb. 6), bei welchem ein Isomer mit B-P-Doppelbindung **M5a** (Abb. 4) gefunden wurde, wurde für all-trans-1,2-(BH)<sub>2</sub>(PH)<sub>4</sub> kein Minimum gefunden, welches als Valenzisomer **M6a** beschrieben werden könnte.

Die Bindungen im globalen all-trans-cyclo-1,2- $(BH)_2$ -3,4,5,6- $(PH)_4$ -Minimum **M6b** entsprechen einer Beschreibung mit lokalisierten Zwei-Zentren-Bindungen, da der B—P- $\pi$ -Bindungscharakter kleiner und der B—P-Abstand länger als in der Modellverbindung H<sub>2</sub>B—PH<sub>2</sub> ist (Tab. 7, Abb. 7).

Aminosubstituenten am Bor in  $1,2-(BR)_2(PH)_n$ (n = 2,3,4) verändern die Bindungssituation deutlich, (Tab. 8). Für die Vierringe wurde gezeigt, daß der Einfluß von NH<sub>2</sub>-Gruppen (z. B. auf die endocyclische B--P-Bindung) oft durch Alkylsubstituenten am Phosphor kompensiert wird [1]. Die Struktur des Fünfringes wird durch die Aminosubstituenten ähnlich wie im Vierring verändert: Aufweitung



Abb. 6 HOMOs (vereinfachte Darstellung) der RMP2(fc)/ 6-31G\* Minima von M4c und M6c



Abb. 7 RMP2(fc)/6-31G\* Minima von all-trans  $1,2-(BH)_{2}-2,3,4,5,6-(PH)_{4}$  Minima

der B-P-Bindungen (weniger als 0,07 Å) und der B-B-Bindung (0,04 Å). Dies ist in Übereinstimmung mit den Effekten von Aminosubstituenten in H<sub>2</sub>P-BR-BR-PH<sub>2</sub> (mit R = H, NH<sub>2</sub>): Aufweitung der B—P-Bindung (um 0,06 Å) und der B-B-Bindung (um 0,04 Å). Während die Aufweitung der B-P-Bindung um 0,04 Å im Sechsring, M6c zu M6cN, den entsprechenden Änderungen zwischen M1 und M1N bzw. M2 und M2N ähnelt, ist die Aufweitung der B-B-Bindung mit 0,14 Å extrem. Ein ähnlich großer Effekt von Aminosubstituenten wurde nur bei der M4 Struktur mit "ddR"-Bindung beobachtet (B-B (M4c) = 1,563, B-B (M4cN) = 1,661 Å). Obwohl in M6c eine andere "durch-den-Ring"-Bindung als in M4c vorliegt, ist die Empfindlichkeit der jeweiligen transannularen Wechselwirkung gegen Substitution am Bor sehr ähnlich.

Insgesamt zeigen die geringen Energieunterschiede unserer *ab initio* Rechnungen [18] zwischen den "klassischen" globalen Minima (**M5 a**, **M6 b**) und den zugehörigen Strukturen mit clusterartigen Bindungsanteilen ( $E_{rel}(M5d) = 3,1$  kcal/mol,  $E_{rel}(M6c) = 4,0$  kcal/mol), daß diese Moleküle die Grenze zwischen beiden Bindungsformen markieren. Der Vergleich zwischen den RHF und RMP2(fc) Strukturen [24] bestätigt, daß Elektronenkorrelationseffekte für eine genaue Beschreibung der clusterartigen Bindungen nötig sind. Wie im Falle der Vierringe ist auch bei den größeren Ringen die "durchden-Ring"-Bindung fast ausschließlich im HOMO zufinden.

## **Experimenteller** Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Auf die Einhaltung der Sicherheitsvorschriften für den Umgang mit Phosphanen sei hingewiesen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und mit Ar-

Tabelle 8	Wiberg Bindungsindizes	(WBI) <sup>a-d</sup> , endo	cyclische B—P-	Bindungsabstände u	und P-B-B-I	P- sowie N–	-B—B—N-	Гоr-
sionswinke	l <sup>e</sup> in 1,2-(B—NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PH) <sub>n</sub> -	Ringen ( $n = 2,3$	,4) und Referen	nzmolekülen				

Molekül			WBI B1—B2	WBI B—P (endo) <sup>b</sup>	WBI B—P (ddR)°	WBI B—P (ddR) <sup>d</sup>	r <sub>вр</sub> ° Å	$ au_{ ext{PBBP}}{}^{e}$
$(H_2N)_2BPH_2$	Cs	M1N	-	1,04	_	_	1,947	
$H_2P(B-NH_2)_2PH_2$	$C_2$	M2N	0,98	1,08	_		1,931	44,16°
$(B-NH_2)_2(PH)_2$	$C_2$	M4bN	1,00	1,04	0,05		1,948	35,10°
$(B-NH_2)_2(PH)_2$	$C_2$	M4 cN	1,04	0,99	0,10	_	1,976	35,37°
$(B-NH_2)_2(PH)_3$	$\mathbf{C}_1$	M5 dN	0,98	1,05	0,02	0.02	1,936	45.82°
				$(1,01)^{f}$	(0,01) <sup>f</sup>	(0,03) <sup>f</sup>	(1,959) <sup>f</sup>	
$(B-NH_2)_2(PH)_4$	$C_2$	M6 bN	0,98	1,06	0.01	0.00	1.926	90.91°
$(B-NH_2)_2(PH)_4$	$C_2$	M6 cN	0,98	1,02	0,02	0,01	1,962	61,58°

a: WBI/RHF/6-31G\*//RMP2(fc)/6-31G\*

b: Endocyclische B-P-Bindungen

c: WBI für B\* zu P in B\*-B-P

d: WBI für B\* zu P' in B\*-B-P--P'

e: Der Betrag des Torsionswinkels ist angegeben

f: Angaben bei M5dN für B1-P2, B1-P1, B1-P3 und B1-P2 (in Klammern für B2-P1, B2-P2, B2-P3 und B2-P1, siehe Abb. 5 und Kristallstruktur Abb. 1)

gon gesättigt. Die NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern AM 200 ('H: 200, 133 MHz) und AC 250 ('H: 250, 133 MHz) der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten aufgenommen. Negative  $\delta$ -Werte bedeuten eine Verschiebung zu höherer Feldstärke relativ zum externen Standard (<sup>31</sup>P: 85% ige wäßrige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; <sup>11</sup>B: BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Für die Spektrensimulation stand das PANIC-Programm und ein Aspect 3000 Rechner (Fa. Bruker) zur Verfügung.

## 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5-triphenyl-3,4,5-triphospha-1,2diborolan (2a)

Zu einer Suspension von 10 g (21,1 mmol)  $K_2[(C_6H_5)P-P (C_6H_5)-P(C_6H_5)] \cdot THF 4 in 100 ml n-Pentan wird bei -78 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 3,43 g (19,0 mmol) (ClBNMe_2)<sub>2</sub> in 50 ml n-Pentan getropft. Danach läßt man die Reaktionslösung unter Rühren innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen und rührt anschließend 1 h bei Raumtemperatur nach. Danach saugt man das KCl rasch ab und wäscht noch dreimal mit je 10 ml n-Pentan nach. Nach Abdestilieren von ca. 100 ml n-Pentan kristallisiert 2a innerhalb einer Woche bei -16 °C aus. Ausbeute: 6,9 g (45%). Schmp. 135-138 °C.$ 

Massenspektrum (70 eV): m/z(%) 434(20) [M]<sup>+</sup>, 249(20) [M-3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 132(100) [M-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

 $C_{22}H_{27}B_2N_2P_2$  (434,2); C 60,32 (ber. 60,80); H 6,1 (6,22); N 6,42 (6,45)%.

## 1,2-Bis(dimethylamino)-3,4,5,6-tetra-tbutyl-3,4,5,6-tetraphospha-1,2-diborin (3 a)

Zu einer Suspension von 4,5 g (10,45 mmol)  $K_2[(tBuP)_4]$  5 in 40 ml n-Hexan wird bei -78 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 1,63 g (9,0 mmol) (ClBNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 15 ml n-Hexan getropft. Danach läßt man unter Rühren die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man den Niederschlag rasch ab und wäscht noch dreimal mit je 5 ml n-Hexan nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt als Rückstand ein gelbes Öl, aus dem nach Zugabe von wenig n-Hexan **3a** bei -20 °C in Form gelblicher Kristalle anfällt. Ausbeute: 2,9 g (70%). Schmp. 175–180 °C.

Massenspektrum (70 eV): 462(3) [M]<sup>+</sup>, 405(100) [M—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 349(12) [405-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 293(9) [349-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 237(14) [293-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (462,3); C 51,85 (ber. 51,95); H 10,15 (10,39); N 5,87 (6,06)%.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG für Chemikalienspenden sowie der Convex Computer Corporation. **B. R.** dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

#### Literatur

- B. Riegel, G. Heckmann, H.-D. Hausen, W. Schwarz, H. Binder, E. Fluck, St. Grundei, H. Nöth, M. Schmidt, M. L. McKee, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, Z. anorg. allg. Chem. 621 (1995) 1111
- [2] K. Issleib, E. Fluck, Angew. Chem. 78 (1966) 597; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5 (1966)
- [3] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, J. Organomet. Chem. 1 (1964) 401
- [4] a) P. R. Hoffman, K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 6370; b) M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Dietrich, B. Kloth, Z. anorg. allg. Chem. 420 (1976) 146

- [5] a) Kölle, Dissertation, Universität München, 1987, b)
   R. T. Paine, H. Nöth, Chem. Rev. 95 (1995) 343
- [6] K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. 99 (1966) 1320
- [7] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. 31b (1976) 1305
- [8] Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59286, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden
- [9] a) Siemens Analytical X-Ray Instruments; Release 4.1, May 1990; b) Siemens Analytical X-Ray Instruments; Release 3.4, Januar 1989
- [10] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, D. Koch, B. Kloth, Z. anorg. allg. Chem. 456 (1979) 5
- [11] M. Baudler, J. Vesper, H. Sandmann, Z. Naturforsch. **27B** (1972) 1007
- [12] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, Z. Naturforsch. 37B (1982) 797
- [13] G. Linti, H. Nöth, R. T. Paine, Chem. Ber. 126 (1993) 875
- [14] B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. 620 (1994) 8
- [15] D. Bongert, G. Heckmann, W. Schwarz, H.-D. Hausen, H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. 621 (1995) 1358
- [16] D. Bongert, H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann, H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. 622 (1996) 1167
- [17] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, Inorg. Chem. 29 (1990) 1930
- [18] Gaussian 94 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnsohn, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Forsman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Steward, M. Head-Gordon, A. C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1995
- [19] Weitere zwei H<sub>2</sub>P—BH—BH—PH<sub>2</sub>-Rotamere (insgesamt 6 Rotamere, drei Enantiomerenpaare) haben relative Energien von 0,6 und 0,8 kcal/mol und PBBP-Torsionswinkelbeträge von 87° und 114°
- [20] K. B. Wiberg, Tetrahedron 24 (1968) 1083
- [21] M. N. Glukhovtsev, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, J. Phys. Chem. (1996) im Druck
- [22] E. Hückel, Z. Phys. 70 (1931) 204
- [23] I. Mayer, Acc. Chem. Res. 67 (1985) 315
- [24] Geometrien können elektronisch unter der Adresse http://www.ccc.uni-erlangen. de/research/published/in/ ZAACAB/1996 abgerufen werden

Anschr. d. Verf .:

Prof. Dr. H. Binder, Dr. H.-D. Hausen, Dr. W. Schwarz, Dr. G. Heckmann, Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +49/711 685 4241
Prof. Dr. P. v. R. Schleyer, Dipl.-Chem. A. Dransfeld
Computer-Chemie-Centrum

Nägelbachstraße 25

D-91052 Erlangen

Telefax: Int. +49/9131 85-6566