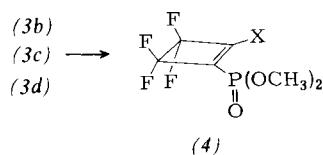


Folgereaktionen<sup>[3]</sup> der hier erstmals dargestellten Phosphonsäure-ester des Typs (4) zeigen, daß die Gruppe  $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  das vinylisch gebundene Halogen aktiviert.



Strukturen und Reinheit der Verbindungen (3) bis (5) sind durch Elementaranalysen und NMR-Spektren (Tabelle 1), für (4) und (5) auch durch Gaschromatogramme und Massenspektren gesichert.

#### Arbeitsvorschriften

(2-Chlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobuten-1-yl)fluor(trimethoxy)phosphoran (3b): 8.9 g (0.05 mol) (2b) werden in Ether unter wasserfreiem Stickstoff gelöst und tropfenweise mit 6.2 g (0.05 mol) (1) versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 1 h unter Rückfluß erwärmt. Abdestillieren flüchtiger Bestandteile bei 30°C/0.05 Torr hinterläßt 15 g (nahezu quantitative Ausbeute) (3b) als reine, farblose Flüssigkeit.

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (3b) und (4b) [a].

#### Chemische Verschiebung [b]

	$\delta_{\text{P}}$	$\delta_{\text{F}(1,2)}$	$\delta_{\text{F}(3,4)}$	$\delta_{\text{F(PF)}}$	$\delta_{\text{H}}$
(3b)	-72.82	49.736	45.539	87.50	3.730
(4b)	0.11	50.810	45.918	—	3.875

#### Kopplungskonstanten [c]

	$^1\text{J}_{\text{PF}}$	$^3\text{J}_{\text{PF}}$	$^4\text{J}_{\text{PF}}$	$^2\text{J}_{\text{FF}}(1,2)$	$^2\text{J}_{\text{FF}}(3,4)$	$^3\text{J}_{\text{FF}}^{\text{cis}}$	$^3\text{J}_{\text{FF}}^{\text{trans}}$	$^4\text{J}_{\text{FH}}$	$^4\text{J}_{\text{PH}}$
(3b)	-8.45	$\mp 3.88$	$\pm 12.59$	195.27	190.23	-14.59	+25.96	0.7	1.81
(4b)	—	$\mp 4.86$	$\pm 12.24$	197.04	196.41	-12.57	+27.88	—	11.67

[a] (3b) als gesättigte Lösung in Ligroin ( $K_p=40$  bis 60°C); (4b): 50 Vol.-% in  $\text{CCl}_4$ .

[b]  $\delta_{\text{P}}$  gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\delta_{\text{F}}$  gegen  $\text{C}_6\text{F}_6$ ;  $\delta_{\text{H}}$  gegen TMS.

[c] J-Werte in Hz.

2-Chlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobuten-1-ylphosphonsäure-dimethylester (4b): 12.1 g (0.04 mol) (3b) werden in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man 30 min bei Raumtemperatur stehen und erhitzt anschließend 10 min unter Rückfluß. Fraktionierende Destillation liefert 6.45 g (60 %) (4b),  $K_p=48^\circ\text{C}/0.02$  Torr,  $n_D^{25}=1.4022$ . Farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 17. Mai 1977 [Z 739]

[1] *Houben-Weyl*: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1964, Bd. 12/1, S. 433; Bd. 12/2, S. 80; *Kosolapoff-Maier*: Organo-Phosphorus Compounds. Wiley, New York 1972, Bd. 7, S. 23, und dort zitierte Literatur.

[2] I. L. Knunyants, V. V. Tyuleva, E. Ya. Pervova, R. N. Sterlin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 1797; Bull. Akad. Sci. USSR 1964, 1705; Chem. Abstr. 62, 2791d (1965).

[3] G. Bauer, Dissertation, Universität Düsseldorf 1977.

## Neue Wege zu viergliedrigen Bor-Stickstoff-Heterocyclen

Von Wolfgang Storch, Wolfgang Jackstiss, Heinrich Nöth und Gerhard Winter<sup>[\*]</sup>

Bei der Kondensation von Bor-Stickstoff-Verbindungen entsteht bevorzugt das Borazin-Ringsystem<sup>[1]</sup>. Dabei geht dem Ringschluß der Aufbau von B—N-Ketten voraus<sup>[2]</sup>. Analoges

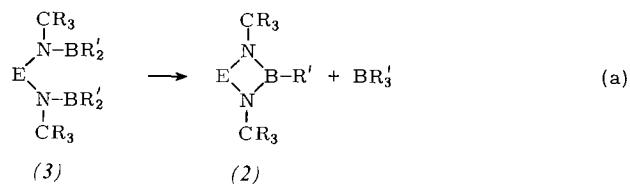
[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. W. Storch, cand. chem. W. Jackstiss, cand. chem. G. Winter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

gilt für die Bildung von Heteroborazinen<sup>[3]</sup>. Bei der Thermolyse von Borylaminoelement-Verbindungen vom Typ (1)<sup>[4]</sup>

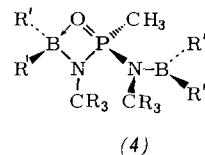


entstehen Trimethylboran, oligo- und/oder polymere Imino-element-Verbindungen  $(\text{ENCH}_3)_n$  sowie Borazin- und Heteroborazin-Derivate. Im Gegensatz dazu erhält man ausschließlich die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Diazaboretidine (2)<sup>[5]</sup>, wenn durch Einführung der sperrigen *tert*-Butylgruppe an Stelle der  $\text{CH}_3$ -Gruppe an den N-Atomen in (1) die intermolekulare Kondensation verhindert wird. Ausbeuten und charakterisierende Daten ausgewählter Verbindungen enthält Tabelle 1.

Ausgangsverbindungen des Typs (3) sind durch Umsetzung der entsprechenden *N*-Lithio-Derivate der Diamine  $\text{E}(\text{NHCR}_3)_2$  mit  $\text{R}_2\text{BX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{X}=\text{R}'=\text{F}$ ) zugänglich. Ihre thermische Stabilität hängt von der Natur des Elementes E und von der Wanderungstendenz des Substituenten R' ab. So sind die Verbindungen (3) mit  $\text{E}=(\text{CH}_3)_2\text{Si}, \text{CH}_3\text{P}$  oder  $\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$  sowie  $\text{R}'=\text{CH}_3$  bei Raumtemperatur instabil. Entsprechend erhält man bei der Aufarbeitung von Ansätzen zu ihrer Synthese nur (2a), (2b) bzw.



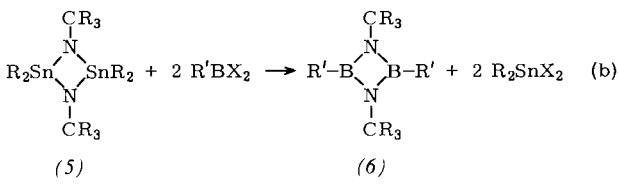
(2c). Mit  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$  erhöht sich die Schwelle der  $\text{BR}'_3$ -Eliminierung auf 70 bis 75°C. Besonders stabil ist (3) mit  $\text{E}=\text{CH}_3(\text{O})\text{P}$  und  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ; Ursache dafür ist die durch NMR-Spektroskopie gesicherte intramolekulare B—O-Koordination gemäß (4).



Anders als die Umsetzung von  $\text{E}[\text{N}(\text{Li})\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$  mit  $\text{R}_2\text{BX}$  liefern die Reaktionen mit  $\text{RBX}_2$  oder  $\text{BX}_3$  selbst bei  $-70^\circ\text{C}$  meist schwer trennbare Gemische. Grund dafür ist die mit der  $\text{LiX}$ -Bildung konkurrierende Si—N- oder P—N-Spaltung durch die Borhalogenide.

Diazadiboretidine<sup>[6]</sup> lassen sich nach Reaktion (a) nicht gewinnen, da die Bis(borylamino)borane (3),  $\text{E}=\text{RB}$ , bisher unzugänglich sind. Hingegen führt die Umsetzung von Borhalogeniden  $\text{RBX}_2$  und  $\text{BX}_3$  mit den Diazadistannetidinen (5) nach (b) bereits unter milden Bedingungen zu den äußerst

hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Diazadiboretidinen (6).



Erstmals gelang so auch die Darstellung von am Bor funktiell substituierten Verbindungen (z. B. (6b) mit R' = Cl). Schwierigkeiten bei der Abtrennung von den daneben entstehenden Zinnhalogeniden lassen die Ausbeuten an reinem Produkt trotz quantitativer Umsetzungen 75 % nicht übersteigen. Das Edukt (5) erhält man bei der Reaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$  mit  $\text{LiHNC}(\text{CH}_3)_3$  im Verhältnis 1:2 und anschließender Abspaltung von  $\text{H}_2\text{NCR}_3$  aus dem gebildeten  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NHCRR}_3)_2$  bei  $100^\circ\text{C}^{[1]}$ .

Arbeitsvorschriften

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2*λ*<sup>5</sup>,4-diazaphosphaboretidin-4-oxid (2f): 2.9 g (10 mmol) (3f) wurden 5 h im schwachen  $\text{N}_2$ -Strom auf 160 bis  $170^\circ\text{C}$  erhitzt. In einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Falle kondensierten 0.5 g (90 %)  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  ( $\delta^{11}\text{B}$ :  $-86.3$ ; Lit.:  $-86.5^{[1]}$ ). Im Rückstand ließ sich NMR-spektro-

- [2] K. Niedenzu, K. E. Blick, J. Boehning, Z. Anorg. Allg. Chem. 387, 107 (1972); P. Fritz, K. Niedenzu, W. Dawson, Inorg. Chem. 4, 886 (1965).
- [3] J. Geisler, H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2234 (1970); H. Nöth, M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. 23, 323 (1970); H. Nöth, W. Tinkhof, Chem. Ber. 108, 3109 (1975).
- [4] W. Storch, z. T. vorgetragen beim III. Int. Meeting Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
- [5] Über ein Sila-diazaboretidin berichtete erstmals W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963), über  $\lambda^3$ -Phospha-diazaboretidine E. Niecke, W. Bitter, Angew. Chem. 87, 34 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 56 (1975).
- [6] M. F. Lappert, M. K. Majumdar, Adv. Chem. Ser. 42, 208 (1964); P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 499 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 633 (1964); P. J. Paetzold, P. P. Habereder, G. Maier, M. Sandner, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 437 (1967).
- [7] Diazadistannetidine wurden auf diese Weise erstmals dargestellt von D. Hänsgen, J. Pohl, Angew. Chem. 86, 676 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 607 (1974).

Neue einfach verbrückte, zweikernige Platin-Komplexe

Von E. A. V. Ebsworth, Hugh M. Ferrier, Bernard J. L. Henner, David W. H. Rankin, Francis J. S. Reed, Heather E. Robertson und John D. Whitelock<sup>[\*]</sup>

In den meisten zweikernigen Platin-Komplexen sind die Platinatome durch zwei brückenbildende Liganden verknüpft. Dimethylsulfid und -tellurid sind Liganden, die *einfach* verbrückte Komplexe zu bilden vermögen<sup>[1]</sup>. Kürzlich beschrieben Manzer und Parshall<sup>[2]</sup> das cyanid-verbrückte Kation *trans*-[PtH(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>, in dem die einsamen Elektronenpaare am Kohlenstoff- und am Stickstoffatom der Cyanidgrup-

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften einiger Verbindungen des Typs (2) und (6).

E	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	$\delta^{11}\text{B}$ [a]	$\delta^{14}\text{N}$ [a]	$\delta^{31}\text{P}$ [a]
(2a)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	CH <sub>3</sub>	75	$27/10^{-2}$	36.4	263
(2b)	CH <sub>3</sub> P	CH <sub>3</sub>	64	$40-42/10^{-2}$	33.7	271
(2c)	CH <sub>3</sub> (S)P	CH <sub>3</sub>	86	$78-80/10^{-2}$	36.5	267
(2d)	CH <sub>3</sub> (S)P	F	93	$55/10^{-2}$	20.1	—
(2e)	CH <sub>3</sub> (S)P	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83	$72-75/10^{-2}$	37.2	269
(2f)	CH <sub>3</sub> (O)P	CH <sub>3</sub>	78	65/0.3	34.8	240
(6a)	CH <sub>3</sub> B	CH <sub>3</sub>	58	$80/10^{-2}$ [b]	38.5	267
(6b)	Cl-B	Cl	75	$85/10^{-2}$ [b]	31.5	—

[a] Positives Vorzeichen kennzeichnet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard  $[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ; gesättigte wässrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung; 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; alle extern. [b] Sublimation.

skopisch nur (2f) nachweisen. Aus ihm destillierten bei  $65^\circ\text{C}/0.3$  Torr 1.8 g (78 %) (2f) als farblose, nadelförmig kristallisierende Flüssigkeit ( $\text{Fp} = 53$  bis  $55^\circ\text{C}$ ).

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (6a): Zu 9.5 g (22 mmol) (5), gelöst in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tropften bei  $-65^\circ\text{C}$  unter Rühren 4.1 ml (43 mmol)  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Auftauen und 2 h Kochen unter Rückfluß wurde alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert und der Rückstand durch Sublimation fraktioniert. Bei 30 bis  $65^\circ\text{C}$  (Ölbadtemperatur) und  $10^{-2}$  Torr sublimierten 12 g (90 %)  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$  und zwischen 80 und  $100^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr 2.5 g (67 %) (6a). Die farblosen Kristalle von (6a) werden durch zweimaliges Resublimieren von  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ -Spuren befreit.

Ein eingegangen am 4. Mai 1977 [Z 729]

CAS-Registry-Nummern:

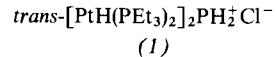
(2a): 62948-94-1 / (2b): 62948-93-0 / (2c): 62948-92-9 / (2d): 62948-91-8 / (2e): 62948-90-7 / (2f): 62948-89-4 / (3a): 62962-44-1 / (3b): 62948-88-3 / (3c): 62948-87-2 / (3d): 62948-86-1 / (3e): 62948-85-0 / (3f): 62948-84-9 / (5): 62948-83-8 / (6a): 62948-82-7 / (6b): 62948-81-6 /  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$ : 17933-16-3 /  $\text{ClBBr}_2$ : 13709-71-2.

[1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 22. Springer-Verlag, Heidelberg 1975.

pe als Nucleophile wirken. In diesem Komplex sind die beiden Metallatome jedoch durch drei und nicht durch nur zwei Bindungen getrennt. Unseres Wissens sind echte *einfach* verbrückte Bis-platin(IV)-Komplexe bisher nicht beschrieben worden.

Wir berichten hier über die Bildung mehrerer *einfach* verbrückter Bis-platin(II)-Komplexe und eines *einfach* verbrückten Bis-platin(IV)-Kations. Sie wurden NMR-spektroskopisch und in einem Falle IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse charakterisiert (siehe Tabelle 1).

Setzt man zwei Äquivalente *trans*-[PtClH(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit einem Äquivalent Trimethylsilylphosphan,  $\text{Me}_3\text{SiPH}_2$ , um, so erhält man die Verbindung (1)



[\*] Prof. E. A. V. Ebsworth [+], H. M. Ferrier, Dr. B. J. L. Henner, Dr. D. W. H. Rankin, Dr. F. J. S. Reed, Dr. H. E. Robertson, J. D. Whitelock

Department of Chemistry, Edinburgh University  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[+] Korrespondenzautor.