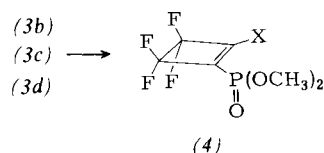


Folgereaktionen<sup>[3]</sup> der hier erstmals dargestellten Phosphorsäure-ester des Typs (4) zeigen, daß die Gruppe P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> das vinylich gebundene Halogen aktiviert.



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]										
	$\delta_P$	$\delta_{F(1,2)}$	$\delta_{F(3,4)}$	$\delta_{F(PF)}$	$\delta_H$					
(3b)	-72.82	49.736	45.539	87.50	3.730					
(4b)	0.11	50.810	45.918	—	3.875					
Kopplungskonstanten [c]										
	$^1J_{PF}$	$^3J_{PF}$	$^4J_{PF}$	$^2J_{FF(1,2)}$	$^2J_{FF(3,4)}$	$^3J_{FF}^{cis}$	$^3J_{FF}^{trans}$	$^4J_{FF}$	$^4J_{FH}$	$^3J_{PH}$
(3b)	-8.45	$\mp$ 3.88	$\pm$ 12.59	195.27	190.23	-14.59	+25.96	0.7	1.81	15.13
(4b)	—	$\mp$ 4.86	$\pm$ 12.24	197.04	196.41	-12.57	+27.88	—	—	11.67

[a] (3b) als gesättigte Lösung in Ligroin (Kp=40 bis 60°C); (4b): 50 Vol.-% in CCl<sub>4</sub>.

[b]  $\delta_P$  gegen 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;  $\delta_F$  gegen C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>;  $\delta_H$  gegen TMS.

[c] J-Werte in Hz.

2-Chlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobuten-1-ylphosphorsäuredimethylester (4b): 12.1 g (0.04 mol) (3b) werden in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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), Kp=48°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.

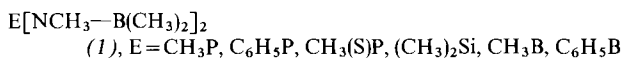
## Neue Wege zu viergliedrigen Bor-Stickstoff-Heterocyclen

Von Wolfgang Storch, Wolfgang Jackstiess, Heinrich Nöth und Gerhard Winter[\*]

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>. Analoge

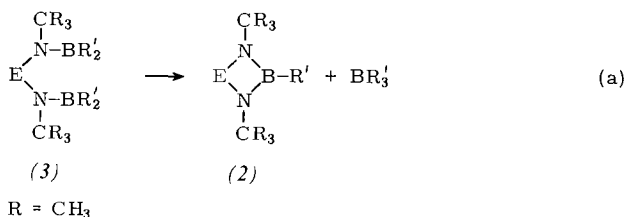
[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. W. Storch, cand. chem. W. Jackstiess, cand. chem. G. Winter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

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

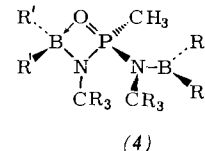


entstehen Trimethylboran, oligo- und/oder polymere Imino-element-Verbindungen (ENCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> sowie Borazin- und Heteroborazin-Derivate. Im Gegensatz dazu erhält man ausschließlich die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Diazaboretidine (2)<sup>[5]</sup>, wenn durch Einführung der sperrigen *tert*-Butylgruppe an Stelle der CH<sub>3</sub>-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 E(NHCR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit R<sub>2</sub>BX (X = Cl, Br, R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = R' = 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 E = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, CH<sub>3</sub>P oder CH<sub>3</sub>(S)P sowie R' = CH<sub>3</sub> bei Raumtemperatur instabil. Entsprechend erhält man bei der Aufarbeitung von Ansätzen zu ihrer Synthese nur (2a), (2b) bzw.



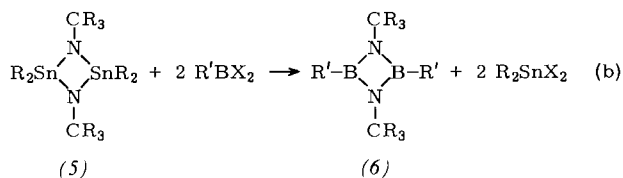
(2c). Mit R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhöht sich die Schwelle der BR'-Eliminierung auf 70 bis 75°C. Besonders stabil ist (3) mit E = CH<sub>3</sub>(O)P und R' = CH<sub>3</sub>; Ursache dafür ist die durch NMR-Spektroskopie gesicherte intramolekulare B—O-Koordination gemäß (4).



Anders als die Umsetzung von E[N(Li)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit R<sub>2</sub>BX liefern die Reaktionen mit RBX<sub>2</sub> oder BX<sub>3</sub> selbst bei -70°C meist schwer trennbare Gemische. Grund dafür ist die mit der LiX-Bildung konkurrierende Si—N- oder P—N-Spaltung durch die Borhalogenide.

Diazaboretidine<sup>[6]</sup> lassen sich nach Reaktion (a) nicht gewinnen, da die Bis(borylamino)borane (3), E = RB, bisher unzugänglich sind. Hingegen führt die Umsetzung von Borhalogeniden RBX<sub>2</sub> und BX<sub>3</sub> mit den Diazadistannetiden (5) nach (b) bereits unter milden Bedingungen zu den äußerst

hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Diazadiboretidinen (6).



R = CH<sub>3</sub>

Erstmals gelang so auch die Darstellung von am Bor funktionell 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 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> mit LiHNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> im Verhältnis 1:2 und anschließender Abspaltung von H<sub>2</sub>NCR<sub>3</sub> aus dem gebildeten R<sub>2</sub>Sn(NHCR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 100°C<sup>[1]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,4-diazaphosphabor-  
etidin-4-oxid (2f): 2.9 g (10 mmol) (3f) wurden 5 h im schwachen N<sub>2</sub>-Strom auf 160 bis 170°C erhitzt. In einer auf -78°C gekühlten Falle kondensierten 0.5 g (90 %) B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (δ<sup>11</sup>B: -86.3; Lit.: -86.5<sup>[1]</sup>). Im Rückstand ließ sich NMR-spektro-

- [2] K. Niedenzu, K. E. Blick, J. Boehnig, 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 λ<sup>3</sup>-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. Haberer, G. Maier, M. Sandner, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 437 (1967).
- [7] Diazadistannetidine wurden auf diese Weise erstmals dargestellt von D. Hänssgen, 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]	δ <sup>(11</sup> B) [a]	δ <sup>(14</sup> N) [a]	δ <sup>(31</sup> P) [a]
(2a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si	CH <sub>3</sub>	75	27/10 <sup>-2</sup>	36.4	263	—
(2b)	CH <sub>3</sub> P	CH <sub>3</sub>	64	40–42/10 <sup>-2</sup>	33.7	271	126.6
(2c)	CH <sub>3</sub> (S)P	CH <sub>3</sub>	86	78–80/10 <sup>-2</sup>	36.5	267	87.1
(2d)	CH <sub>3</sub> (S)P	F	93	55/10 <sup>-2</sup>	20.1	—	71.8
(2e)	CH <sub>3</sub> (S)P	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83	72–75/10 <sup>-2</sup>	37.2	269	87.3
(2f)	CH <sub>3</sub> (O)P	CH <sub>3</sub>	78	65/0.3	34.8	240	34.5
(6a)	CH <sub>3</sub> B	CH <sub>3</sub>	58	80/10 <sup>-2</sup> [b]	38.5	267	—
(6b)	Cl—B	Cl	75	85/10 <sup>-2</sup> [b]	31.5	—	—

[a] Positives Vorzeichen kennzeichnet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard [BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]; gesättigte wäßrige NaNO<sub>3</sub>-Lösung; 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; alle extern. [b] Sublimation.

skopisch nur (2f) nachweisen. Aus ihm destillierten bei 65°C/0.3 Torr 1.8 g (78 %) (2f) als farblose, nadelförmig kristallisierende Flüssigkeit (Fp=53 bis 55°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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tropfen bei -65°C unter Rühren 4.1 ml (43 mmol) CH<sub>3</sub>BBr<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Auftauen und 2 h Kochen unter Rückfluß wurde alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert und der Rückstand durch Sublimation fraktioniert. Bei 30 bis 65°C (Ölbadtemperatur) und 10<sup>-2</sup> Torr sublimierten 12 g (90 %) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> und zwischen 80 und 100°C/10<sup>-2</sup> Torr 2.5 g (67 %) (6a). Die farblosen Kristalle von (6a) werden durch zweimaliges Resublimieren von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>-Spuren befreit.

Eingegangen am 4. Mai 1977 [Z 729]

CAS-Registry-Nummern:

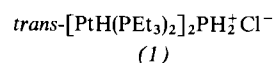
(2a): 62948-94-1 / (2b): 62948-93-0 / (2c): 62948-92-9 / (2d): 62948-91-8 / (2e): 62948-90-7 / (2f): 62948-89-4 / (3a): 62962-44-1 / (3b): 62948-88-3 / (3c): 62948-87-2 / (3d): 62948-86-1 / (3e): 62948-85-0 / (3f): 62948-84-9 / (5): 62948-83-8 / (6a): 62948-82-7 / (6b): 62948-81-6 / CH<sub>3</sub>BBr<sub>2</sub>: 17933-16-3 / ClBBr<sub>2</sub>: 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, Me<sub>3</sub>SiPH<sub>2</sub>, 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.