

$\beta = 101.57(3)^\circ$, $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometerdaten, $R = 3.4\%$) beweist die Spiroverknüpfung des Thiacyclopentanrings an S1 des bicyclischen SN-Skeletts (Abb. 1). Der Achtring ohne S1, N1 und N4 hat eine dem S_4N_4 -Molekül analoge Konformation, die beiden anderen ($S1-N1-S2-N2-S4-N5-S3-N4$ und $S1-N1-S2-N3-S5-N6-S3-N4$) weisen eine dem S_8 -Molekül vergleichbare Kronenform auf. Der Abstand zwischen S4 und S5 von $2.454(1)$ Å entspricht einer transanularen Wechselwirkung. Im Vergleich zu S_4N_4 (2.58 Å) ist dieser Kontakt stärker, jedoch schwächer als in S_5N_6 ($2.425(2)$ Å)^[1] sowie $S_3N_6(CH_3)_2$ ($2.433(3)$ Å)^[4]. Vom $S(CH_2)_4$ -Fünfring abgesehen, hat das Molekül (3) C_s -Symmetrie. In Abbildung 1 sind die über beide Molekühlhälften gemittelten Bindungslängen angegeben; Bindungswinkel S—N—S $121.1(2)$ – $125.3(2)$, N—S(dreibindig)—N $104.0(2)$ – $111.0(2)$, N—S(zweibindig)—N $118.4(2)$ – $119.2(2)$, N—S(vierbindig)—N $124.1(2)^\circ$.

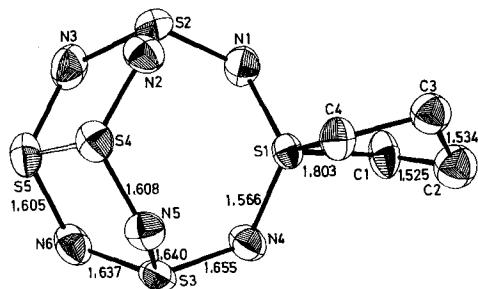


Abb. 1. Molekülstruktur von $S_5N_6(CH_2)_4$ im Kristall mit Bindungslängen (σ_{SN} und $\sigma_{SC} = 0.003$, $\sigma_{CC} = 0.010$ Å) und Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 5 mmol (1) in 50 ml CH_3CN lässt man unter Kühlung (-5 bis -10 °C) und Röhren 5 mmol (2) in 25 ml CH_3CN zutropfen. Bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur (12 h) bildet sich ein graubrauner Niederschlag. Zur Reinigung werden Proben von ca. 50 mg in einer Mischung aus 30 ml CH_2Cl_2 und 10 ml CH_3CN gelöst. Nach Abziehen von 25 ml CH_2Cl_2 scheiden sich beim Aufbewahren im Kühlschrank gelbe Kristalle von (3) ab. Ausb. 40% (vor dem Umkristallisieren).

eingegangen am 5. Juni 1979 [Z 295b]

- [1] T. Chivers, J. Proctor, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 642; H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima, W. S. Sheldrick, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. W. Roesky, C. Graf, unveröffentlicht.
- [3] L. Zborilova, P. Gebauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 448, 5 (1979).
- [4] W. S. Sheldrick, M. N. S. Rao, H. W. Roesky, Inorg. Chem., im Druck.

Die Chemie der $H_3B(CH_3)_2P$ -Gruppe^[**]: Ungewöhnliche Eigenschaften einfacher Standardverbindungen

Von Hubert Schmidbaur und Erwin Weiß^[†]

Die Trimethylsilylgruppe Me_3Si — verleiht einer Vielzahl von Verbindungen synthetisch, anwendungstechnisch und analytisch wertvolle Eigenschaften. Ihre Vorteile als Schutz- und Abgangsgruppe sowie als inertes und hydrophobes Bauelement mit spezifischem Einfluss auf die Löslichkeit, Flüchtigkeit und Oberflächenbeschaffenheit von Stoffen haben sich in der Praxis bewährt.

[†] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. E. Weiß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

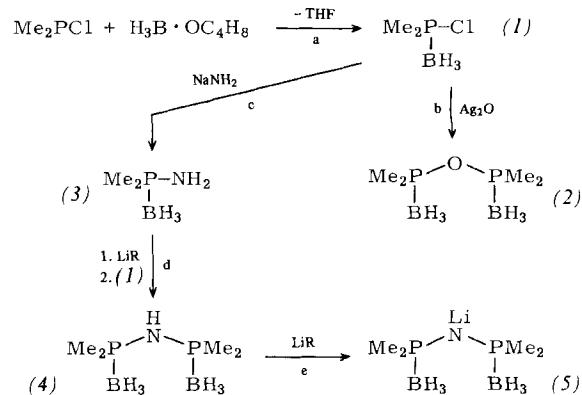
[**] 1. Mitteilung.



Es erscheint zunächst abwegig, von der isoelektronischen $Me_2(H_3B)P$ -Gruppe Ähnliches zu erwarten, da die sonst typische Labilität der BH-Funktion und die Formalladungen eine ganz andere Substanzcharakteristik nahelegen. Wir fanden jedoch, daß 1. alle zu den Me_3Si -Stammverbindungen analogen $Me_2(H_3B)P$ -Verbindungen existieren können, daß diese 2. thermisch und chemisch überraschend beständig sind, und 3. durch Substitutionsreaktionen den Zugang zu einer Vielfalt von Derivaten eröffnen.

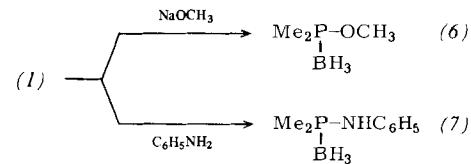
Das dem Chlor(trimethyl)silan entsprechende Chlorophosphan-boran (1) ist aus wohlfeilen Ausgangsstoffen einfach und quantitativ erhältlich (Weg a); die stabile, destillierbare Flüssigkeit ist nur wenig feuchtigkeitsempfindlich^[1].

Durch kontrollierte Hydrolyse oder – besser – mit Ag_2O (Weg b) kann aus (1) das dem Disiloxan analoge (2) hergestellt werden; seine luft- und wasserbeständigen Kristalle, $F_p = 74$ °C, sind ohne Zersetzung sublimierbar.



Die Ammonolyse von (1) mit NH_3 in Diethylether oder die Reaktion mit $NaNH_2$ (Weg c) führen quantitativ zum Analogon des (instabilen)^[2] Amino(trimethyl)silans; das Produkt (3) ist eine bei Raumtemperatur zerfließliche kristalline Substanz, die spontan weder NH_3 noch H_2 abspaltet und sich unzersetzt destillieren lässt. Nach Metallierung mit $n-C_4H_9Li$ in Pentan ergibt die Umsetzung (Weg d) mit weiterem (1) die dem Disilazan entsprechende Verbindung (4); sie ist wie (2) luft- und wasserbeständig, kann sublimiert und an der NH -Gruppe wiederum metalliert werden (Weg e), wodurch (5) als ein vielversprechendes Reagens^[3] zur Verfügung steht.

Einwirkung von $NaOCH_3$ auf (1) in Diethylether/Methanol liefert quantitativ das Methoxyphosphan-boran (6), dessen aromatischer Geruch an den des zugehörigen Silylathers erinnert. Der CH_3O -Rest in (6) ist gegen andere RO -Gruppen austauschbar. Mit Anilin reagiert (1) in Diethylether schon bei Raumtemperatur vollständig zu (7). Andere Amine geben analoge Produkte.



Die Konstitution aller genannten Verbindungen ist durch vollständige Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen [MS, IR, NMR (1H , ^{13}C , ^{31}P)] gesichert.

Die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Prototypen bedürfen eines Kommentars: Es ist eine wenig bekannte Tatsache, daß in Phosphan-boranen R_3PBH_3 die BH_3 -Gruppe aus mehrfach diskutierten^[4], aber nicht voll geklärten Gründen ihre Hydridaktivität so weitgehend verloren hat, daß sie selbst gegen Säuren und Basen unempfindlich ist^[5]. Nach unseren Befunden verhalten sich auch die monofunktionalen Derivate ähnlich, und so erweist sich die $H_3B(CH_3)_2P$ -Gruppe als relativ inerter, leicht austauschbarer Substituent. Es zeichnet sich ab, daß viele von $(CH_3)_3Si$ -Verbindungen bekannte Reaktionen auf $H_3B(CH_3)_2P$ -Verbindungen übertragbar sind, für die Produkte aber eine höhere Polarität charakteristisch ist.

Arbeitsvorschriften

(1): Zu 6.0 g (62.7 mmol) Me_2PCl gibt man bei $0^\circ C$ 63 ml einer 1 M THF-Lösung von $BH_3 \cdot C_4H_8O$ (63.0 mmol). Das Solvens wird bei 20 mbar/ $20^\circ C$ abgezogen und der Rückstand bei 0.1 mbar/ $20^\circ C$ umkondensiert. Ausb. 95%; farblose Flüssigkeit^[1].

(2): Zur Lösung von 0.46 g (4.2 mmol) (1) in 15 ml THF gibt man 0.48 g (2.1 mmol) Ag_2O und röhrt im verschlossenen Gefäß 1 w bei $20^\circ C$. Alle flüchtigen Anteile werden bei 0.1 mbar/ $20^\circ C$ abgezogen, der Rückstand mit 5 ml Pentan gewaschen und bei $60^\circ C/10^{-4}$ mbar sublimiert. Ausb. 66%; $F_p = 74^\circ C$.

(3): Zu 1.10 g (20.2 mmol) $NaNH_2$ in 10 ml THF werden bei $-78^\circ C$ 2.96 g (26.8 mmol) (1) gegeben. Die Reaktionsmischung wird aufgetaut und 1 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (2) ergibt 68% (3). – Das gleiche Produkt entsteht beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von 5.00 g (45.3 mmol) (1) in 75 ml Ether bei $0^\circ C$. Von NH_4Cl wird abfiltriert, das Solvens abgezogen. Ausb. 98%; $F_p = 29^\circ C$.

(4): Zur Suspension von 2.33 g (25.6 mmol) (3) in 20 ml Pentan wird bei $0^\circ C$ ein Äquivalent t -BuLi in Pentan gegeben und das Gemisch 12 h bei $20^\circ C$ gerührt. Dann gibt man bei $0^\circ C$ 2.80 g (25.6 mmol) (1) dazu und röhrt wieder 4 h bei $20^\circ C$. Abziehen des Solvens, Waschen mit 2×10 ml Wasser und Kristallisation aus Toluol. Ausb. 47%; $F_p = 164^\circ C$.

(5): Zu 0.93 g (10.8 mmol) $CH_3ONa \cdot CH_3OH$ in 10 ml Ether werden bei $0^\circ C$ 1.19 g (10.8 mmol) (1) gegeben und 1 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (1). Ausb. 73.5%; farblose Flüssigkeit.

(6): Zu 0.86 g (7.80 mmol) (1) in 20 ml Ether werden 1.45 g (15.6 mmol) Anilin in 5 ml Ether gegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und mit rückkondensiertem Solvens gewaschen wird. Das Filtrat wird eingeengt. Ausb. 88%; $F_p = 57^\circ C$.

NMR-Daten der neuen $H_3B(CH_3)_2P$ -Verbindungen; Kopplungskonstanten in Hz.

Solvans Verbindung	C_6D_6 (2)	C_6D_6 (3)	$CDCl_3$ (4)	$CDCl_3$ (6)	C_6D_6 (7)
1H δCH_3P	1.35, „d“	1.03, d	1.19, „d“	1.51, d	0.60
$^2J(PH)$	9.0	10.5	9.5	9.2	10
8BH_3	1.30, dq	1.05, dq	br	0.48	br
$^1J(BH)$	98	97.5	[a]	96.5	[c]
$^2J(PH)$	14	16.5		16 [b]	
^{31}P δP	127, br	45.5, q	58.4, br	118.2, q	47.4, q
$^1J(PB)$	—	73	—	70.1	70.1
^{13}C δCH_3P	17.2, „d“	17.2, d	17.0, „d“	14.8, d	—
$^1J(PC)$	39.1	41	42	41 [b]	—

[a] $\delta NH = 2.86$, breit. IR: $\nu(NH) = 3180$, $\nu(BH) = 2380$ cm^{-1} .

[b] $\delta CH_3O = 3.63$, d, $^3J(PH) = 12$; $\delta CH_3O = 52.9$, d, $^2J(PC) = 3.9$.

[c] $\delta NH = 3.70$, d, $^2J(PH) = 13$; $\delta C_6H_5 = 5.83-6.97$, m.

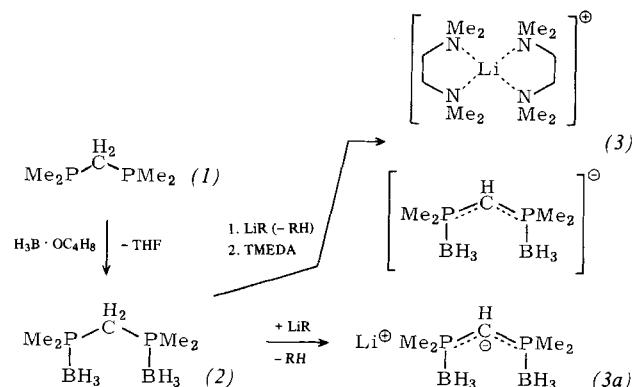
- [1] Frühere Angaben, wonach ein Präparat aus Me_2PCl und B_2H_6 -Gas zersetzungsfähig sein soll, konnten wir nicht bestätigen; die meisten spektroskopischen Daten entsprechen jedoch unseren Befunden für (1): J. D. Odom, S. Riehmiller, J. R. Durig, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1713 (1974).
- [2] N. Wiberg, W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).
- [3] Vgl. die Reaktivität von $LiN(SiMe_3)_2$: U. Wannagat, H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 337 (1961).
- [4] A. B. Burg, R. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 75, 3872 (1953); F. Hewitt, A. K. Holliday, J. Chem. Soc. 1953, 530; F. G. A. Stone, Q. Rev. Chem. Soc. 9, 174 (1955); E. L. Muetterties: Boron Hydride Chemistry. Academic Press, New York 1975.
- [5] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, Teil 3. Springer-Verlag, Berlin 1975, S. 117 ff.

Synthese und Kristallstruktur eines Salzes mit dem Anion $[H_3B(CH_3)_2P \equiv CH \equiv P(CH_3)_2BH_3]^-$; Vorstufen und verwandte Verbindungen^{[[*]]}

Von Hubert Schmidbaur, Erwin Weiß und Beate Zimmer-Gasser^{[[*]]}

Phosphan-borane R_3PBH_3 sind wegen der Verminderung der Polarität ihrer HB- und BP-Strukturelemente durch spezifische Bindungsverhältnisse an der H_3BP -Gruppe relativ inert. Daran geknüpfte CH_3 -Gruppen ($R = Me$) haben jedoch aufgrund der Stabilität der korrespondierenden Ylid-Basen deutlich aciden Charakter^[1]. Dieser sollte in Verbindungen des Typs $[R_2(H_3B)P]_2CH_2$ noch stärker ausgeprägt sein und eine Metallierung am zentralen C-Atom ermöglichen.

Ausgehend vom Bisphosphan (1)^[2] und dem Boranaddukt $H_3B \cdot OC_4H_8$ haben wir nun die Verbindung (2) synthetisiert, die in gestapelten hexagonalen Schuppen kristallisiert (eine Kristallstrukturanalyse der extrem dünnen Blättchen scheiterte). Die Umwandlung in ein Metallderivat gelingt mit Alkylolithium in einem inerten Lösungsmittel, und durch Fällung mit Tetramethylethylendiamin (TMEDA) konnte ein kristallines Li-Komplexsalz (3) isoliert werden.



Um die Geometrie von $Me_2(H_3B)P$ -Verbindungen an einem Beispiel näher kennenzulernen, wurde (3) durch Röntgen-Strukturanalyse^[3] untersucht. Wie erwartet liegen im Kristall unabhängige Ionen vor. Im Anion (Abb. 1) weisen die beiden P-Atome eine tetraedrische Ligandenanordnung PC_3B auf. Die Abstände in der gewinkelten (128.6°) PCP-Brücke sind nahezu gleich und deutlich kürzer als die terminalen PC-Bindungen, was die ylidische Natur der Brücke beweist. Die Längen der äußeren PC- und PB-Bindungen differieren wenig, so daß die Gesamtgestalt der $H_3B(CH_3)_2P$ -

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. E. Weiß, Dipl.-Chem. B. Zimmer-Gasser

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[[*]] Die Chemie der $H_3B(CH_3)_2P$ -Gruppe, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [4].