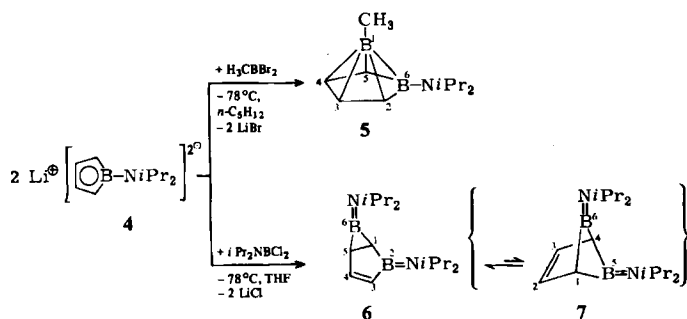


5<sup>[5]</sup> und das erste 2,6-Diborabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivat 6<sup>[6]</sup>. Mit nur einem Aminosubstituenten liegt das Carbaboran 5 vor, das im Gegensatz zur Stammverbindung 1 (R=H) überraschend empfindlich gegen Luft und protische Reagentien ist. Mit zwei Aminosubstituenten ist hingegen die klassische Struktur 6 stabil.



Scheme 1.

Bei verschiedenen Temperaturen registrierte <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, daß 6 durch eine Gerüstumlagerung mit  $\Delta G^\ddagger = 45 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  automerisiert<sup>[7]</sup>. Bei Raumtemperatur liegt effektive C<sub>2v</sub>-Symmetrie vor, und die iPr<sub>2</sub>N-Gruppen rotieren schnell um die B-N-Bindung; alle acht CH<sub>3</sub>-Gruppen sind äquivalent und die Signale aller vier Ring-C-Atome sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch <sup>11</sup>B(<sup>10</sup>B)-Quadrupol-Wechselwirkung verbreitert. Vermutlich steht also 6 mit dem weniger stabilen Isomer 7 über [1,3]<sub>s</sub>-sigmatrope Verschiebungen im Gleichgewicht; ein alternativer Mechanismus über eine nido-Carbaboran-Struktur 1 (R=iPr<sub>2</sub>N) ist unwahrscheinlich, weil die bekannten Derivate von 1 statische Strukturen mit nichtäquivalenten RB-Gruppen haben<sup>[1]</sup>. Hinweise für das Auftreten von 2 (R=iPr<sub>2</sub>N) wurden nicht gefunden.

Eingegangen am 3. Juli 1984 [Z 913]

- [1] Stammverbindung: E. Groszek, J. B. Leach, G. T. F. Wong, C. Ungermann, T. Onak, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2770; V. R. Miller, R. N. Grimes, *ibid.* 11 (1972) 862; Alkyl-Derivate: P. Binger, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2675; P. Binger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 286; L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 213; H.-O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2884; B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 412.
- [2] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4585; G. E. Herberich, B. Heßner, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) C 36; *Chem. Ber.* 115 (1982) 3115; S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. van Ekeren, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* 3 (1984) 271.
- [3] R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781.
- [4] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 1388.
- [5] 5: farblose, luft- und wasserempfindliche Flüssigkeit, fraktionierend destilliert, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein, Ausbeute 17%. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.45$  („t“, J = 3.9 Hz; 3-/4-H), 3.37 („t“, J = 3.9 Hz; 2-/5-H), 3.50 (sept., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 1.16 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H), -0.13 (br., BCH<sub>3</sub>). - <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 23$  (BN), -48 (BCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 98$  (d, <sup>1</sup>J(CH) = 180 Hz, C-3/4), 65 (m, br., C-2/5), 47 (d, <sup>1</sup>J(CH) = 132 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2C), 23 (q, <sup>1</sup>J(CH) = 126 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4C), BCH<sub>3</sub> nicht beobachtet. - MS (70 eV) m/z 189 (M<sup>+</sup>, 17%), 174 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 100%).
- [6] 6: farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, Fp = 21°C, destilliert, elementaranalytisch rein, Ausbeute 62%. - <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C):  $\delta = 7.19$  (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz; 4-H), 5.69 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz; 3-H), 4.02 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1H), 3.25 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3H), 2.23 (d, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz; 5-H), 1.12 (m, 1-H und CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 25H). - <sup>11</sup>B-NMR (32 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50°C):  $\delta = 44$  (Halbwertsbreite 890 Hz bei -50 und 140 Hz bei 100°C; eine Auflösung in zwei Signale ist kaum zu erwarten). - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C):  $\delta = 160.8$  (d, <sup>1</sup>J(CH) = 154 Hz, C-4), 127.8 (d, br., <sup>1</sup>J(CH) = 146 Hz; C-3), 28.5 (br., C-5), 16.3 (d, br., <sup>1</sup>J(CH) = 146 Hz, C-1), Signale mit Schwerpunkten bei 52.9, 52.1, 50.9, 43.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4C), Signale mit Schwerpunkten von 25.4-21.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8C), davon 6 CH<sub>3</sub>-Gruppen unterscheidbar. - MS (70 eV) m/z 274 (M<sup>+</sup>, 73%), 259

(M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 45), 231 (M<sup>+</sup> - iPr, 80), 174 (M<sup>+</sup> - NiPr<sub>2</sub>, 100). - Raumtemperatur-NMR-Spektren mit einer Bezifferung gemäß 7: <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = 4.71$  („d“, 2-/3-H), 3.40 („d“, 1-/4-H), 3.48 (sept., <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4H), 1.14 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24H). - <sup>11</sup>B-NMR (32 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = 44$ . - <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = 95$  (br., C-2/3), 74 (br., C-1/4), 50 (d, <sup>1</sup>J(CH) = 134 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4C), 24 (q, <sup>1</sup>J(CH) = 126 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8C).

[7] Abgeschätzt nach

$$\Delta G^\ddagger = 1.914 \cdot 10^{-2} T_c(9.97 + \lg |T_c/\Delta\nu|) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, S. 93 ff.

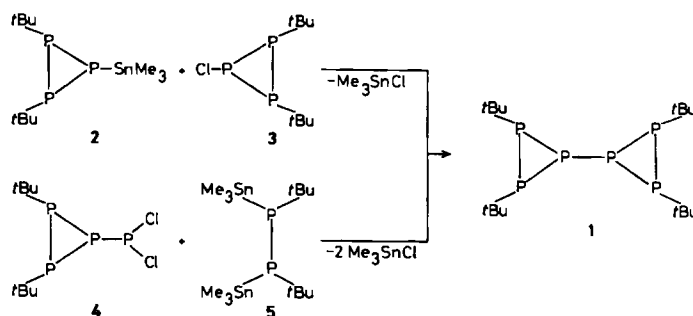
## P<sub>6</sub>Bu<sub>4</sub> - das erste 1,1'-Bicyclotriphosphan\*\*

Von Marianne Baudler\* und Bernd Makowka

Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Triorgano-cyclotriphosphane (PR)<sub>3</sub> sind in größerer Zahl bekannt<sup>[1]</sup>. Das Synthesepotential von Phosphor-Dreiringverbindungen ist jedoch noch kaum genutzt worden. Ausgehend von funktionalisierten Cyclotriphosphanen des Typs (PR)<sub>2</sub>PX (X = funktionelle Gruppe) ist uns jetzt die Verknüpfung von zwei P<sub>3</sub>-Ringgerüsten über eine σ-Bindung gelungen.

2,2',3,3'-Tetra-tert-butyl-1,1'-bicyclotriphosphan 1 wird durch Reaktion von 1,2-Di-tert-butyl-3-trimethylstannylcyclotriphosphan 2<sup>[2]</sup> mit 1,2-Di-tert-butyl-3-chlorcyclotriphosphan 3<sup>[2]</sup> oder durch [1 + 2]-Cyclokondensation von 1,2-Di-tert-butyl-3-(dichlorphosphino)cyclotriphosphan 4<sup>[2]</sup> mit 1,2-Di-tert-butyl-1,2-bis(trimethylstannyl)diphosphan 5<sup>[2]</sup> erhalten. Die Entmetallierung von 1-Kalium-2,3-di-tert-butyl-cyclotriphosphid<sup>[3]</sup> mit Iod, 1,2-Dihalogenalkanen oder N-Halogenaminen führt dagegen bevorzugt zu (PrBu)<sub>4</sub><sup>[4]</sup> und daneben zu anderen tert-Butylphosphanen.



Das rein isolierbare 1<sup>[5]</sup> ist ein farbloser, kristalliner Feststoff (Fp = 122-124°C, Zers., geschlossenes Rohr), der unter Schutzgas beständig ist. Er löst sich gut in Tetrahydrofuran (THF) sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, mäßig in Methanol. Die in festem Zustand gegen Luftsauerstoff wenig empfindliche Verbindung wird in Lösung rasch oxidiert. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum [12 eV, 40°C, m/z 414 (M<sup>+</sup>, 8%), 357 (M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 100)] gesichert. Die IR- und Raman-Spektren zeigen Banden im Bereich der P-P-Valenz- und Deformationsschwingungen<sup>[6]</sup>. Die Konstitution von 1 ergibt sich aus den NMR-

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, B. Makowka  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 149. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 148. Mitteilung: M. Baudler, M. Hintze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Daten (Tabelle 1), vor allem aus der vollständigen Analyse des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Abb. 1).

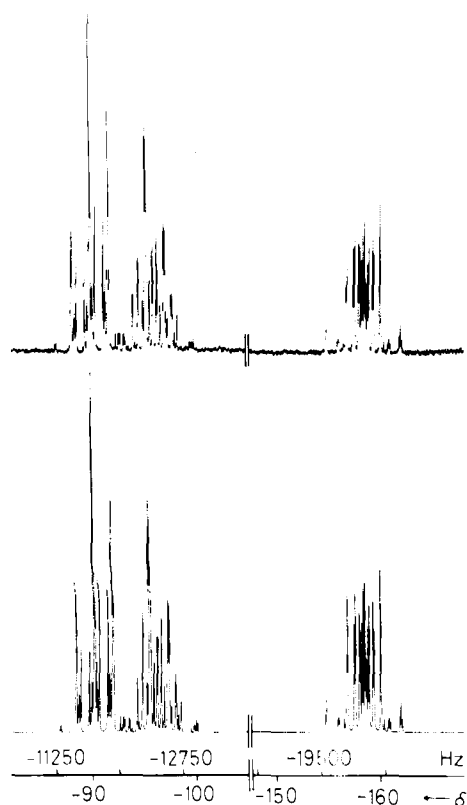


Abb. 1. Oben: Beobachtetes 121.497 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** in THF bei 25°C. Unten: berechnetes Spektrum von **1**.

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}$ -[a],  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [b] von **1**.

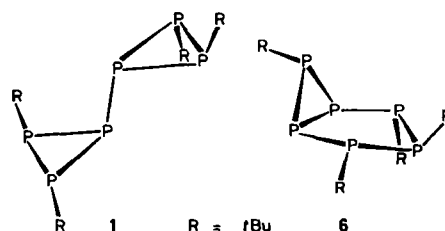
	$\delta$	$J(\text{PP})$ [Hz]	
$^{31}\text{P}$	-96.2 ( $\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{A}'$ )	-220.9 ( $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}, \text{P}_\text{A}'\text{P}_\text{B}'$ )	-171.6 ( $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}, \text{P}_\text{A}'\text{P}_\text{C}'$ )
	-90.2 ( $\text{P}_\text{B}, \text{P}_\text{B}'$ )	+164.6 ( $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}, \text{P}_\text{A}'\text{P}_\text{C}'$ )	-0.5 ( $\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}, \text{P}_\text{B}'\text{P}_\text{C}'$ )
	-158.4 ( $\text{P}_\text{C}, \text{P}_\text{C}'$ )	+15.9 ( $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{A}'$ )	-233.8 ( $\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{C}, \text{P}_\text{B}'\text{P}_\text{C}'$ )
		+9.8 ( $\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{B}'\text{P}_\text{A}'$ )	+6.9 ( $\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{B}'$ )
$^1\text{H}$ [c]	+0.97 ( $\text{P}_\text{A}\text{tBu}$ )		
	+1.45 ( $\text{P}_\text{B}\text{tBu}$ )		
$^{13}\text{C}$ [c]	+30.42 ( $\text{P}_\text{A}\text{C}$ )		
	+29.90 ( $\text{P}_\text{A}\text{C}'$ )		
	+34.24 ( $\text{P}_\text{B}\text{C}$ )		
	+33.23 ( $\text{P}_\text{B}\text{C}'$ )		

[a] THF, 25°C. [b] [ $\text{D}_6$ ]Benzol, 26°C. [c] Die Zuordnung gelang durch selektive Entkopplungsexperimente.

Die chemischen Verschiebungen aller P-Atome liegen in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich<sup>[1]</sup>. Während die Signallagen der *tert*-butylsubstituierten Atome weitgehend mit dem Mittel der  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von Tri-*tert*-butyl-cyclotriphosphan ( $\delta_\text{cis} = -71.0$ ,  $\delta_\text{trans} = -109.6$ <sup>[2]</sup>) übereinstimmen, sind die Signale der nur an Phosphor gebundenen P-Atome stark hochfeldverschoben. Dies dürfte auf eine Verkleinerung der exocyclischen Bindungswinkel<sup>[6]</sup> bei Ersatz einer *tert*-

Butylgruppe in  $(\text{PrBu})_3$  durch eine „P-Seitenkette“ zurückzuführen sein und wird auch bei vergleichbaren Verbindungen beobachtet [ $(\text{PrBu})_2\text{P}-\text{P}(\text{tBu})\text{Cl}$ :  $\delta = -157.6$ <sup>[2]</sup>;  $(\text{PrBu})_2\text{P}-\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12})_2$ :  $\delta = -159.4$ <sup>[9]</sup>]. Konstitutionsbeweisend ist außerdem die große positive Kopplungskonstante  $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{C}) = ^2J(\text{P}_\text{A}'\text{P}_\text{C}')$ , die ein Indiz für eine Annäherung der freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen ist<sup>[10]</sup>.

Von den beiden möglichen Konfigurationsisomeren, die sich in der Anordnung der jeweils *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen beider Dreiringe zueinander unterscheiden, liegt nach IR- und Raman-Spektren (Nichterfüllung des Alternativverbots)<sup>[6]</sup> sowie den Größenverhältnissen der  $^3J_\text{PP}$ -Kopplungskonstanten [ $^3J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{A}') > ^3J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{B}')$ ]<sup>[10]</sup> das sterisch günstigere all-*trans*-Isomer ( $\text{C}_2$ -Symmetrie) als Enantiomerenpaar vor.



Das 1,1'-Bicyclotriphosphan **1** ist ein Konstitutionsisomer des Bicyclo[3.1.0]hexaphosphans **6**, das bei der Enthaplogenierung eines Gemisches aus *t*BuPCl<sub>2</sub> und PCl<sub>3</sub> mit Magnesium entsteht<sup>[10c]</sup>. Bei der Thermolyse von **1** (128°C) findet neben Disproportionierung in  $\text{PrBu}_3$ ,  $\text{P}_8\text{tBu}_6$ <sup>[11]</sup> und P-reichere *tert*-Butylphosphane in geringem Umfang eine Isomerisierung zu **6** statt.

Eingegangen am 16. Juli 1984 [Z 926]

- [1] a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; b) *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; c) M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 438.
- [2] M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 446 (1978) 169.
- [4] K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1320.
- [5] Arbeitsvorschrift: **1**: Unter Schutzgas werden zu einer Lösung von 4.5 g (12.1 mmol) **2** in 50 mL THF bei -40°C unter Rühren innerhalb weniger Minuten 2.9 g (12.0 mmol) **3** in 20 mL THF getropft. Man rührt noch 1 h bei -40°C und 2 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel bei vermindertem Druck und kondensiert das Trimethylstannylchlorid über ein Kniestück ab (Badtemperatur: 40–45°C, Kühlfalle: -196°C, Druck: 0.1 Torr, Dauer: 4 h). Lösen des festen, gelben Rückstandes unter kräftigem Rühren in 150 mL Methanol (40°C) und Kühlen auf -78°C (12 h) ergibt einen hellgelben Feststoff, der in der Kälte abgetrennt und nacheinander aus THF/Methanol (1:1) und THF umkristallisiert wird (jeweils Lösen bei Raumtemperatur, Kristallisation bei -35°C); Ausbeute 1.3 g (26%) farbloses **1**.
- [6] IR (<600 cm<sup>-1</sup>, KI-Preßling): 570 (m), 523 (w, sh), 482 (m), 444 (m), 425 (w, sh), 391 (m), 359 (m), 349 (m) cm<sup>-1</sup>; Raman (<600 cm<sup>-1</sup>, Krypton): 580 (m), 572 (m), 532 (s), 470 (vw), 451 (m), 421 (m), 390 (m), 363 (vw), 340 (m), 259 (m), 245 (m), 189 (s), 147 (s) cm<sup>-1</sup>.
- [7] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1305.
- [8] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 797.
- [9] B. Makowka, Diplomarbeit, Universität Köln 1981; M. Baudler, E. Därr, unveröffentlicht.
- [10] a) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 955; c) M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967; d) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 537.
- [11] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.