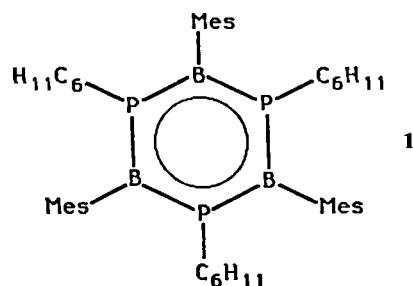


Synthese und Röntgenstrukturanalyse von (2,4,6-Me₃C₆H₂BPC₆H₁₁)₃, einem Bor-Phosphor-Analogon von Borazol**

Von H. V. Rasika Dias und Philip P. Power*

Die isoelektronische Natur der Paare BN und CC hat großes Interesse an Bor-Stickstoff-Verbindungen hervorgerufen. Am bekanntesten dürften dabei die Borazole^[1] und verwandte Derivate sein. Sie weisen viele für aromatische Verbindungen charakteristische Eigenschaften auf; exemplarisch sei die große Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften von Borazol B₃N₃H₆ und Benzol C₆H₆ genannt. Im krassen Gegensatz dazu sind Bor-Phosphor-Verbindungen nicht annähernd so eingehend untersucht worden, und ein stabiles Bor-Phosphor-Analogon des Borazols wurde bisher nicht beschrieben. Um einen Einblick in die Natur der BP-Einfach- und Mehrfachbindungen zu erhalten, haben wir kürzlich Synthese und Struktur eines monomeren Phosphinoborans^[2] und einiger Phosphinidenborate^[3] untersucht. Wir berichten nun über (MesBPC₆H₁₁)₃ **1** (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, C₆H₁₁ = Cyclohexyl), das erste röntgenstrukturanalytisch sowie ³¹P- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch charakterisierte BP-Analogon eines Borazols.



Die B₃P₃-Verbindung **1** wurde in mäßiger Ausbeute in Form blaßgelber Kristalle bei dem Versuch der Synthese von MesB(PH-C₆H₁₁)₂ erhalten. Die Struktur von **1** im Kristall^[4] ist in Abbildung 1 dargestellt. **1** hat ein planares^[5-7] B₃P₃C₆-Gerüst mit nahezu gleich langen BP-Bindungen (durchschnittlich 1.84 Å), die deutlich kürzer sind als 1.92 bis 1.96 Å, der BP-Abstand, der einer Bindungsordnung von 1 entspricht^[8]; die Bindungslänge von **1** liegt zwischen der des monomeren Phosphinoborans Mes₂BPPH₂ **2** (1.859(3) Å)^[2] und der der Phosphinidenborate [Mes₂BPMe]⁹ **3** und [Li(Et₂O)Mes₂BPR] **4** (R = Ph, C₆H₁₁, Mes) (1.82–1.83 Å)^[3]. Die Strukturdaten der monomeren Verbindung **2** weisen auf eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom und dem leeren p-Orbital des Boratoms hin, während die Verbindungen **3** und **4** einen starken BP-Doppelbindungsanteil aufweisen sollten. Der B₃P₃-Ring hat also mindestens drei für aromatische Systeme charakteristische Eigenschaften: 1. Planarität, 2. gleiche BP-Bindungslängen, 3. verkürzte BP-Bindungen. Auch ist von Bedeutung, daß die Elektronegativitäten von B und P praktisch gleich sind, so daß die B₃P₃-Einheit sehr viel weniger polar sein sollte als die entsprechende B₃N₃-Einheit. Da jedoch keine Vergleichsdaten existieren, können aus den ¹H-, ¹³C-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren leider keine Rück-

schlüsse auf die Anwesenheit eines Ringstroms gezogen werden.

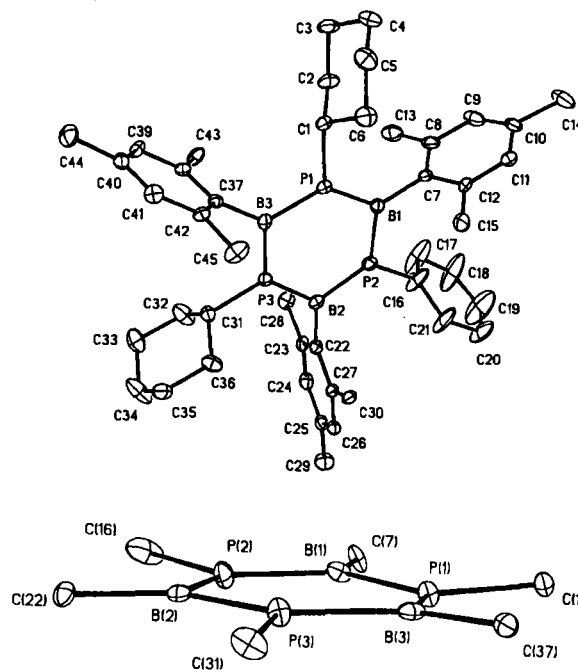


Abb. 1. Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) der Struktur von **1** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-P1 1.838(6), P1-B3 1.833(6), B3-P3 1.835(6), P3-B2 1.851(6), B2-P2 1.837(7), P2-B1 1.844(7), B1-C7 1.577(8), B2-C22 1.570(8), B3-C37 1.577(8), P1-C1 1.837(6), P2-C16 1.842(7), P3-C31 1.836(6); P1-B1-P2 114.8(3), P2-B2-P3 113.8(3), P1-B3-P3 116.0(3), B1-P1-B3 124.2(3), B1-P2-B2 126.0(3), B2-P3-B3 125.0(3).

Die ³¹P- und ¹¹B-NMR-Daten stehen mit den durch Röntgenbeugung ermittelten Strukturdaten in Einklang. Das ³¹P-NMR-Signal von **1** (Singulett bei δ = 51.85) erscheint bei sehr viel tieferem Feld als die entsprechenden Signale von Mes₂BPPH₂ (**2**, δ = 30.2) und MesB(PPh₂)₂^[9] (δ = -0.02), was eine zur Delokalisierung des freien Elektronenpaars passende geringere Elektronendichte am P-Atom nahelegt. Das breite Singulett bei δ = 52.6 im ¹¹B-NMR-Spektrum erscheint in einem ähnlichen Bereich wie das entsprechende Signal von **2** (δ = 51.7). Es ist jedoch stärker tieffeldverschoben als in der für einen Vergleich am geeignetsten erscheinenden Verbindung MesB(PPh₂)₂ (δ = 30.1). Borazole absorbieren im Gegensatz dazu allgemein bei höherem Feld (Δδ ≈ 10 ppm) als Monoaminoborane und bei ähnlichem Feld wie Diaminoborane^[10]. Versuche zur Synthese von Derivaten von **1** mit anderen Substituenten sowie der schwereren Homologen sind im Gange.

Arbeitsvorschrift

1: 3.55 g (12 mmol) MesBBr₂ [11] in 20 mL Hexan wurden bei 0°C zu einer Lösung von C₆H₁₁PHLi (dargestellt aus 2.86 g (25 mmol) C₆H₁₁PH₂ und 15.5 mL einer 1.6 M nBuLi-Lösung in Hexan) in 80 mL Et₂O gegeben. 12 h Rühren bei Raumtemperatur ergab eine gelbe Lösung. Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck und Extraktion mit Hexan bei 50°C lieferten nach Filtration und Konzentrieren der Lösung sowie Kühlen auf 0°C blaßgelbe Kristalle von **1**. Ausbeute: 1.45 g, 48%; Fp > 275°C. ³¹P-NMR (THF/C₆D₆, H₃PO₄ ext.): δ = 59.9; ¹¹B-NMR (THF/C₆D₆, BF₃·OEt₂ ext.): δ = 52.6.

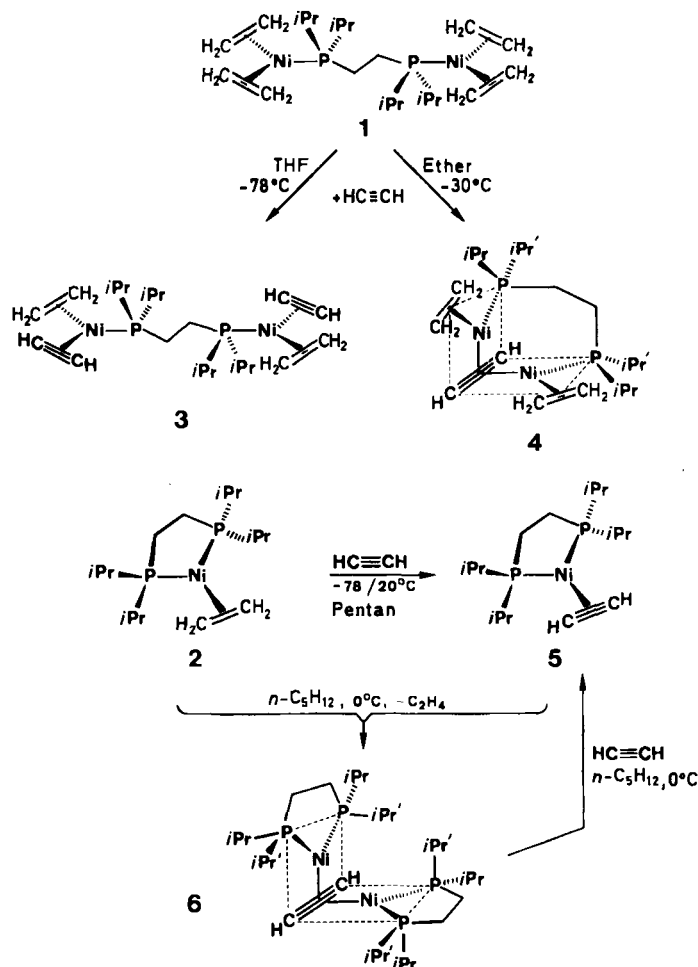
Eingegangen am 25. August 1987 [Z 2412]

[*] Prof. P. P. Power, H. V. R. Dias
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der A. P. Sloan Foundation gefördert.

[1] A. Stock, E. Pohland, *Chem. Ber.* 59 (1926) 2215. Siehe auch P. Paetzold, C. von Plöth, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1069 für die Struktur eines BN-Analogons von Dewar-Benzol.

- [2] a) X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4616. Ein monomeres Phosphinboran mit einer Aminogruppe am Bor - (tmp)CIBPHMes (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) - wurde ebenfalls beschrieben [2b]. Die Bindungslängen und -winkel legen nahe, daß das Bor-p-Orbital eher an der Bindung zu Stickstoff als an der zu Phosphor beteiligt ist; b) A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 889.
- [3] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6817.
- [4] Kristalldaten von 1, bei 130 K mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$); $a = 14.136(5)$, $b = 14.078(6)$, $c = 22.303(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90.45(3)^\circ$ monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, 4185 unabhängige Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.077$. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52671, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Daher besteht ein Unterschied zwischen 1 und den Diphosphadi-boretanen $\{[(\text{tmp})\text{BPMes}]_2$ [2b], $\{[(\text{tmp})\text{BP}(2,4,6\text{-}i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$ [6] und $\{[(\text{tmp})\text{BPCEt}_3]_2$ [7], in denen alle Phosphorzentren pyramidal sind.
- [6] A. M. Arif, J. E. Boggs, A. H. Cowley, J.-G. Lee, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6083.
- [7] R. T. Paine, P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2681.
- [8] Der BP-Abstand in Borphosphid BP beträgt beispielsweise 1.96 \AA : J. A. Perri, S. La Placa, B. Post, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 310. Für weitere Diskussionen siehe [3].
- [9] H. V. R. Dias, P. P. Power, unveröffentlicht.
- [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer, Berlin 1978.
- [11] O. Exner, U. Folli, S. Marcaccioli, P. Vivarelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 757.



Verknüpfung zweier Ethinmoleküle am Nickelatom zu einem Nickelacyclopentadien-Komplex

Von Klaus-Richard Pörschke*

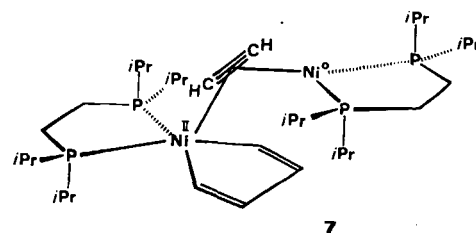
Die Ni-katalysierten Cyclooligomerisationen von Acetylen nach Reppe verlaufen wahrscheinlich nach einem schrittweisen Mechanismus mit einer Nickelacyclopentadien-Zwischenstufe^[1]. Verbindungen dieses Typs sind für andere Metalle bereits bekannt^[2], wogegen mit Nickel bisher nur Derivate hergestellt wurden^[3]. Bei unseren Untersuchungen über Ethin-Komplexe von Nickel(0)^[4] beobachteten wir jetzt eine von Nickel(0) bei -78°C (!) herbeigeführte Verknüpfung zweier Ethinmoleküle zu einem Nickelacyclopentadien-Komplex mit Bis(diisopropylphosphino)ethan als stabilisierendem Liganden.

Bei Umsetzung von Tris(ethen)nickel(0)^[5] mit stöchiometrischen Mengen $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ in Pentan sind die kristallinen Ethenkomplexe $\{(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\{\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2\}$ 1 und $\{(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)\}$ 2 isolierbar. Reaktion von 1 mit Ethin in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C liefert den Ethen/Ethin-haltigen Zweikernkomplex $\{(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\{\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2)_2\}_2\}$ 3^[6] als farblose feinkristalline und sehr empfindliche Verbindung. Bei Durchführung der Reaktion in Ether bei -30°C konnten gelbe Kristalle von $\{(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\{\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\mu\text{-}\text{C}_2\text{H}_2)\}_2\}$ 4^[7] mit einem Brücken-Ethinliganden isoliert werden. Aus 2 entsteht mit Ethin der auch in Lösung besonders beständige Ethin-Komplex $\{(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)\}$ 5 (C_2H_2 : $\nu = 1598 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{H}} = 7.29$, $\delta_{\text{C}} = 123.8$, $J(\text{CH}) = 202 \text{ Hz}$). Durch Reaktion von 5 mit dem Ethen-Komplex 2 bei 0°C erhält man unter Ethen-Freisetzung $\{[(i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)\text{Ni}]_2(\mu\text{-}\text{C}_2\text{H}_2)\}$ 6 ($\mu\text{-}\text{C}_2\text{H}_2$: $\nu = 1315 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{H}} = 5.52$, $\delta_{\text{C}} = 86.3$, $J(\text{CH}) = 188 \text{ Hz}$), in dem der Ethinligand zwei Bis(phosphan)nickel(0)-Einheiten verbrückt. 6 wird von Ethin bei 0°C unter Bildung von 5 gespalten. Von 5 ($d(\text{C}\equiv\text{C}) =$

$1.287(7) \text{ \AA}$) und 6 ($d(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.335(7) \text{ \AA}$) liegen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vor^[8].

Läßt man bei -78°C auf eine Lösung von 1 in Pentan gleichzeitig $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ und Ethin im Überschuß einwirken, so scheiden sich im Verlauf von 48 h feine gelbe Kristalle des Nickelacyclopentadien-Komplexes 7 ab. Offenbar bildet sich 7 über 3; vermutlich geht der Brücken- $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ -Ligand von 3 unter Einfluß des zugesetzten $i\text{Pr}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2$ in eine Chelat-Anordnung über, und im Zuge dieser Umorientierung werden zwei Ethinmoleküle mit Nickel zur Nickelacyclopentadien-Gruppe verknüpft, während ein drittes Ethinmolekül als Ligand das Ni^{II} - und das Ni^0 -Zentrum verbrückt.

7 ist durch seine IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert^[9]. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung des Brük-



ken-Ethinliganden von 7 liegt mit $\nu = 1315 \text{ cm}^{-1}$ bei gleicher Wellenzahl wie die von 6. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten des Ethinliganden von 7 ($\delta_{\text{H}} = 5.96$, $\delta_{\text{C}} = 98.8$, $J(\text{CH}) = 190 \text{ Hz}$) sind ähnlich denen von 6 und lassen

[*] Dr. K.-R. Pörschke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1