

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

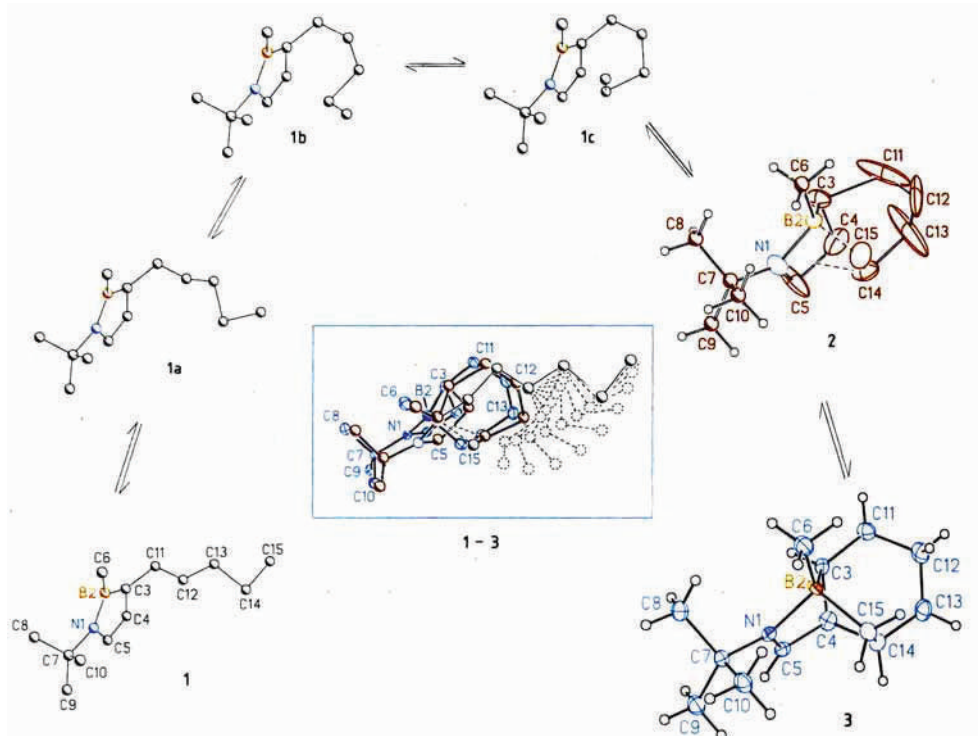
Reversible Knüpfung und Öffnung einer Bor-Kohlenstoff-Bindung

Von Günter Schmid*, Wolfgang Meyer-Zaika,
Roland Boese und Norbert Augart

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Lithiumsalze von 2,5-Dihydro-1*H*-1,2-azaborolen^[1] dienen in vielfältiger Weise als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Übergangs- und Hauptgruppenmetallkomplexen^[2-4]. Gruppen wie E(CH₃)₃ (E = Si, Ge, Sn, Pb) werden in der Regel an das C3-Atom der Anionen σ -gebunden, es resultieren also 2,3-Dihydroazaborole^[5]. Nach diesem Prinzip läuft auch Reaktion (a) ab, bei der 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-3-(4-pentenyl)-1*H*-1,2-azaborol **1** als farblose Flüssigkeit entsteht (K_{p20 Torr} = 126–127°C; 65% Ausbeute)^[6].

Schema 1. Möglicher Ablauf der reversiblen Reaktion **1** \rightleftharpoons **3**. In der Mitte ist eine „Stroboskopaufnahme“ des postulierten Ablaufs zu sehen.



1 läßt sich ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-spektroskopisch leicht charakterisieren^[6]. Überraschenderweise lagert das destillativ erhaltene **1** beim langsamen Abkühlen unterhalb von etwa 80°C in das tricyclische, kristalline **3**^[8a] um,

in dem die ursprünglich olefinischen Kohlenstoffatome C14 und C15 der Pentenylgruppe mit den Ringatomen C4 bzw. B2 verknüpft sind. Der Vorgang ist reversibel, d. h. bei Temperaturen über 80°C, schneller noch beim Destillieren, wird aus **3** wieder die Pentenylverbindung **1**. Diese erstarrt beim raschen Abkühlen glasartig, kristallisiert jedoch nicht.

Schema 1 soll zeigen, wie wir uns den Umlagerungsvorgang vorstellen, wobei **1a–1c** lediglich Modelle für mögliche Konformationsänderungen des Pentenylrests auf dem Weg von **1** nach **3** sind. Den Anlaß für die Umlagerung sehen wir in einer Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronenpaar der Pentenylgruppe und dem elektrophilen Boratom, die schließlich zur Bildung der B2-C15- σ -Bindung führt. Das Knüpfen der B2-C15- und C4-C14-Bindungen ist mit Umhybridisierungen der Atome B2 und C4 von sp² nach sp³ verbunden. Dies hat zur Folge, daß der Fünfringheterocyclus nicht länger planar ist. Die Wechselwirkung B2-C15 macht das C14-Atom stark

elektrophil, so daß dieses nunmehr mit dem π -Elektronenpaar der C4-C5-Doppelbindung des Heterocyclus wechselwirkt. Diese außergewöhnlichen Bindungsverhältnisse sind in **2** verifiziert (siehe unten). Mit der Bildung der

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. W. Meyer-Zaika, Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. N. Augart
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

B2-C15- und der C4-C14-Bindung geht die der C5-N1-Doppelbindung einher.

Obwohl **2** noch nicht das thermodynamisch stabilste Produkt ist, ist es kristallographisch eine eigenständige Struktur. Beim Übergang von **2** nach **3** werden die Fehlorderungen im Kristall aufgehoben, da in **3**, „normale“ Bindungen zwischen C4 und C14 sowie B2 und C15 vorliegen und die Winkelung des Heterocyclus abgeschlossen ist.

Weder neigen Dihydroazaborole im allgemeinen zur Dimerisierung, noch reagieren sie z. B. mit Alkenen. Auch bei Analoga von **1**, die eine Butenyl- oder Hexenylgruppe am C3-Atom tragen, werden dem Schema 1 entsprechende Vorgänge nicht beobachtet. Das ungewöhnliche Verhalten von **1** kann daher darauf zurückgeführt werden, daß die Reaktion $1 \rightleftharpoons 3$ mit der Pentenylgruppe als Substituenten weitgehend spannungsfrei ablaufen kann. Der Übergang von **1** nach **3** und umgekehrt läßt sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Erwärmt man z. B. **3** in Toluol auf 80°C, so nimmt dessen Signal bei $\delta = 4.6$ mit der Zeit ab und dasjenige von **1** bei $\delta = 50.2$ zu. Nach 1 h beträgt das Intensitätsverhältnis der Signale etwa 1 : 1, und nach 3 h ist die Umwandlung quantitativ. **2** ist nur kristallographisch, nicht aber in Lösung nachweisbar. Die Wechselwirkung eines Ring-Boratoms mit einer olefinischen C-C-Bindung wurde erstmals 1964 aufgrund von IR-Daten vermutet^[7].

Kristalle von **3**^[8b,c] (triklin, $P\bar{1}$) wurden durch mehrtägiges Stehenlassen der flüssigen Verbindung im Kühlschrank gewonnen. Datensammlungen bei 303 K für zwei Kristalle, von denen einer knapp unterhalb des Schmelzpunktes (308 K) zwei Wochen getempert worden war, lieferten vergleichbare Strukturdaten, ebenso wie weitere Messungen bei 260, 180 und 100 K. Die Schwingungsamplituden der anisotrop verfeinerten Atomparameter stiegen von 100 bis 303 K nahezu linear an. Somit sind für **3** Fehlorderungen, auch kurz unterhalb des Schmelzpunktes, auszuschließen. Ebenso gibt es keine Anzeichen für eine Phasenumwandlung im Kristall in die polymorphe Struktur von **2**^[9] (monoklin, $P2_1/n$), von dem durch Bridgeman-Technik zylindrische Kristalle aus der Schmelze zwischen 301 und 317 K in einer Lindemann-Kapillare (Durchmesser 0.3 mm) gezogen wurden^[10]. Auch hier wurden für mehrere Kristalle vergleichbare Strukturdaten erhalten. Datensammlungen und Verfeinerungen bei 298, 288 und 248 K ergaben besonders für die Atome C11, C12, C13, C4 und C5 anisotrope Schwingungsamplituden, deren Analyse auf starke Fehlorderungen bei den Meßtemperaturen schließen läßt. Die Richtung der Fehlorderungen geht aus der Zeichnung von **2** in Schema 1 hervor. Ob es sich um dynamische oder statistische Fehlorderungen handelt, kann nicht entschieden werden, jedoch sprechen die elektronischen Verhältnisse in **2** für dynamische Effekte. Die Fehlorderungen waren nicht auflösbar, was unter anderem auch Elektronendichtekarten zeigten. Damit konnten die Atomlagen nicht genau bestimmt werden, und die *R*-Werte und Standardabweichungen sind entsprechend hoch. Strukturbestimmungen für **2** bei $T < 248$ K waren wegen starker Reflexverbreiterungen nicht möglich.

Eingegangen am 20. Oktober 1987 [Z 2481]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, R. Boese, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1052.
- [2] G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 17.
- [3] G. Schmid, D. Zaika, R. Boese, *Angew. Chem.* **97** (1985) 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 602.
- [4] G. Schmid, O. Boltsch, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 435.
- [5] G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.*, im Druck.

- [6] **1**: Synthese durch tropfenweises Versetzen einer Lösung von 16.3 g (110.1 mmol) des Lithiumsalzes in 150 mL THF mit 17.0 g (110.1 mmol) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ bei -78°C . Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden alle bis 200°C und 10^{-3} Torr flüchtigen Produkte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert. Fraktionierende Destillation liefert bei 126–127°C (20 Torr) 13.4 g (65%) **1** als wasserklare Flüssigkeit; korrekte Elementaranalyse: MS: m/z 205 (M^+); ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 2.38$ (br, 1 H; H3), 5.43 (dd, $^3J = 4$, $^4J = 2$ Hz, 1 H; H4), 6.53 (dd, $^3J = 4$, $^4J = 2$ Hz, 1 H; H5), 0.72 (s, 3 H; B-CH₃), 1.19 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.45, 1.78, 2.10 (je m, je 2 H; 3 CH₂), 5.82 (m, 1 H; H14), 5.01 (dd, m, $^3J_{\text{trans}} = 8.85$, $^3J_{\text{trans}} = 19.5$ Hz, 2 H; H15); ^{11}B -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 50.2$; ^{13}C (^1H)-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 373 K): $\delta = 41.8$ (br; C3), 114.1 (C4), 139.1 (C5), 53.6 (C(CH₃)₃), 31.5 (C(CH₃)₃), 1.53 (br; B-CH₃), 28.3, 29.1, 34.4 (3 CH₂), 136.7 (C14), 115.8 (C15).
- [7] R. Köster, *Prog. Boron Chem.* **1** (1964) 314.
- [8] **3**: ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 2.38$ (br, 1 H; H3), 2.00 (m, 1 H; H4), 7.09 (d, $^4J = 7$ Hz, 1 H; H5), 0.55 (s, 3 H; H6), 0.96 (s, 9 H; H8–H10), 1.46, 1.65, 1.88 (je m, je 2 H; H11–H13), 0.03 (dd, 1 H; H14), 1.98 (m, 2 H; H15); ^{11}B -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 4.6$; ^{13}C (^1H)-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 46.7$ (br; C3), 55.7 (C4), 171.2 (C5), 59.8 (C7), 28.9 (C8–C10), 2.6 (br; C6), 18.5, 26.9, 32.4 (C11–C13), 35.3 (C14), 22.6 (br; C15). b) Zelldaten (100 K): $a = 6.065(3)$, $b = 7.064(3)$, $c = 14.960(10)$ Å, $\alpha = 99.27(5)^\circ$, $\beta = 94.82(5)^\circ$, $\gamma = 97.01(4)^\circ$, $P\bar{1}$, $Z = 2$; 1644 unabhängige Reflexe, 1266 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), ω -Datensammlung, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R = 0.048$; maximale Restelektronendichte 0.20 e Å⁻³. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B2 1.668(3), C5–N1 1.282(3), C4–C5 1.482(3), C3–C4 1.535(4), B2–C3 1.642(4), C4–C14 1.571(4), C14–C15 1.547(3), C15–B2 1.646(4), B2–C6 1.595(4), C3–C11 1.528(3), C11–C12 1.528(4), C12–C13 1.525(4), C13–C14 1.533(3); N1–B2–C3 94.0(2), N1–B2–C15 98.6(2), C15–B2–C3 101.7(2), B2–C15–C14 103.0(2), C4–C14–C15 103.3(2), C13–C14–C15 112.0(2), N1–C5–C4 112.2(2), C5–C4–C3 101.9(2), C4–C3–B2 93.3(2), B2–N1–C5 105.9(2). c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52789, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] **2**: Zelldaten (288 K): $a = 6.493(3)$, $b = 18.035(8)$, $c = 11.638(5)$ Å, $\beta = 101.61(3)^\circ$, $P2_1/n$, $Z = 4$; 1250 unabhängige Reflexe, 983 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), ω -Datensammlung, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R = 0.135$; maximale Restelektronendichte 0.58 e Å⁻³ [8c].
- [10] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Obwald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316.

Das erste Triphosphabicyclobutan – Hinweise auf ein 1,2,3-Triphosphabutadien**

Von Rolf Appel*, Bärbel Niemann und Martin Nieger

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen, die sich von Butadien durch Ersatz von einem oder zwei C-Atomen durch zweifach koordinierte P-Atome ableiten, sind erst seit wenigen Jahren bekannt^[1]. Sie sind gute Komplexbildner und eignen sich – wie die reinen Kohlenstoffverbindungen – für Cycloadditionen^[2].

Nach der erfolgreichen Synthese eines 1,2,4-Triphosphabuta-1,3-diens^[3] versuchten wir nun ein 1,2,3-Triphosphabuta-1,3-dien herzustellen. Dabei zeigte sich jedoch, daß aus dem Dichlorphosphan **1**^[4] und dem bis(trimethylsilyl)phosphinosubstituierten Phosphaalken **2**^[5] nicht das offenkettige Triphosphabutadien **5**, sondern das Triphosphabicyclobutan **6** entsteht. Die Kondensation gemäß (b) lieferte ebenfalls **6**. Die Bildung des Bicyclus führen wir auf eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von **5** zurück^{***}.

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. B. Niemann, Dipl.-Chem. M. Nieger Anorganisch-chemisches Institut der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 67. Mitteilung. – 66. Mitteilung: R. Appel, J. Hünerbein, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[***] Ebenfalls ein Triphosphabicyclobutansystem, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)$ statt Aryl in **6**, konnte bei der Umsetzung von $\text{R}_2\text{NN}(\text{R})-\text{P}=\text{P}-\text{R}$ mit $\text{Cl}-\text{P}=\text{CR}_2$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$, erhalten werden: E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.