

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 Bridgman-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

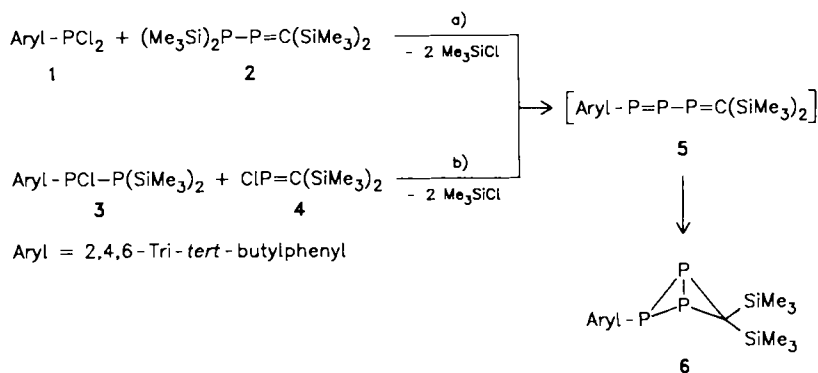
Verbindungen, die sich von Butadien durch Ersatz von einem oder zwei C-Atomen durch zweifach koordinierte P-Atome ableiten, sind erst seit wenigen Jahren bekannt^[1]. Sie sind gute Komplexbildner und eignen sich – wie die reinen Kohlenstoffverbindungen – für Cycloadditionen^[2].

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

[**] Niederkordinierte 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.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** zeigt ein AX_2 -System mit $\delta_{\text{A}} = -65.8$ und einem stark hochfeldverschobenen X-Teil für die Brückenkopf-P-Atome ($\delta_{\text{X}} = -244.3$). Ähnliche Verschiebungswerte werden für Tetraphosphabicyclobutanderivate angegeben^[6]. Neben den ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten belegen das hochaufgelöste Massenspektrum sowie eine korrekte Elementaranalyse die Bruttoformel von **6**^[7]. Die Struktur wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse abgesichert^[8] (Abb. 1).

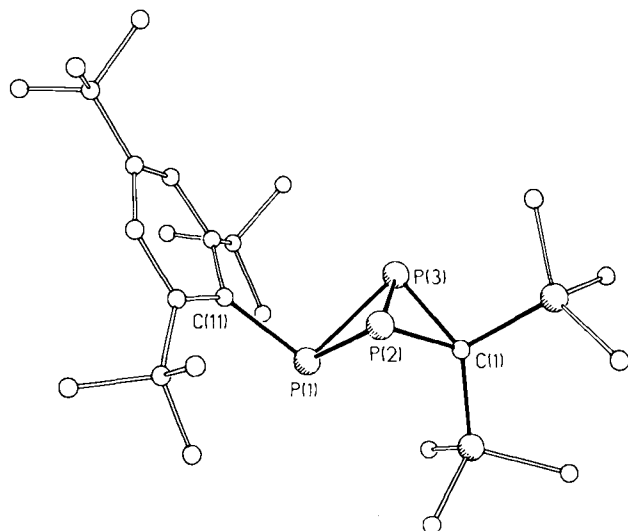


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å]: P(1)-P(2) 2.231(2), P(1)-P(3) 2.223(2), P(2)-P(3) 2.136(1), P(2)-C(1) 1.881(4), P(3)-C(1) 1.883(4).

Die Bindung zwischen den Brückenkopf-P-Atomen im Bicyclus ist mit 2.136(1) Å deutlich kürzer, während die P-C-Bindungen länger sind als die P-P- bzw. P-C-Bindungen in acyclischen Verbindungen. Der Faltungswinkel zwischen den Ebenen P(1)-P(2)-P(3) und P(2)-P(3)-C(1) beträgt 105°.

Arbeitsvorschriften

6: a) 1.8 g (5 mmol) **1** werden in 10 mL Toluol gelöst und 1.7 g (5 mmol) **2** zugegeben. Man rührt 24 h bei Raumtemperatur, zieht die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und kristallisiert das zurückbleibende orange Öl mehrmals aus Pentan um. $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$. Ausbeute: 0.5 g (20%). b) Zu einer Lösung von 1.7 g (5 mmol) **1** in 20 mL Ether tropft man bei -80°C 1.6 g (5 mmol) in Ether gelöstes $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur kommen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Pentan auf und filtriert von LiCl ab. Anschließend werden zu der so erhaltenen Lösung von **3** 0.12 g (5 mmol) **4** getropft, und es wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie bei (a).

Eingegangen am 30. November 1987 [Z 2516]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1: 79074-00-3 / 2: 114032-10-9 / 3: 114032-11-0 / 4: 79454-85-6 / 5: 114032-13-2 / 6: 114032-12-1 / $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$: 59624-91-8.

- [1] a) R. Appel, H. Kunze, F. Knoch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3151; b) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *ibid.* 116 (1983) 938; c) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *ibid.* 118 (1985) 1352; d) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1661; e) G. Märkl, H. Seipka, *ibid.* 27 (1986) 171; f) R. Appel, J. Hünnerbein, N. Siabalis, *Angew. Chem.* 99 (1987) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 779.
- [2] N. Hoa Tran Huy, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3475.
- [3] R. Appel, B. Niemann, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 932.
- [4] M. Yoshifujii, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [5] K. H. Dunker, *Dissertation*, Universität Bonn 1987.
- [6] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; b) R. Riedel, H.-D. Hansen, E. Fluck, *ibid.* 97 (1985) 1050 bzw. 24 (1985) 1056.
- [7] NMR-Daten: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.2 MHz, H_3PO_4 extern, C_6D_6): AX_2 -System mit $\delta_{\text{A}} = -65.8$, $\delta_{\text{X}} = -244.3$, $J_{\text{AX}} = 174.7$ Hz; ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.06$ (t, $^4J = 1.05$ Hz, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.45 (d, $^5J = 2.4$ Hz, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.18 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.79 (d, $^5J = 0.9$ Hz, 18H; *o*-*t*Bu), 7.45 (d, $^4J = 2$ Hz, 2H; Aryl-H); MS (70 eV, 300 μA , 80°C): m/z (Auswahl) 496.2432 (M^+), 481 ($M^+ - \text{CH}_3$), 439 ($M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 351 ($M^+ - 2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **6**: Schwach gelbe Kristalle aus Pentan. Kristalldimensionen: $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.083(2)$, $b = 28.237(9)$, $c = 12.881(3)$ Å, $\beta = 109.14(2)^\circ$, $V = 3.121 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.06 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$ ($\text{MoK}\alpha$); 4896 symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$), 3725 mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (266 Parameter) verwendet, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop (C(32) isotrop), H-Atome (durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R = 0.057$ ($R_w = 0.059$, $w^{-1} = \sigma^2 + 0.0005 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52796, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das erste *closo*-Diphosphahexaboran $\text{P}_2\text{B}_4\text{Cl}_4^{**}$

Von Wolfgang Haubold*, Willi Keller und Gisela Sawitzki
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Vielfach wurden höhere Borane durch die Pyrolyse einfacherer Borane hergestellt. Geht man von Mischungen aus Boranen und Kohlenwasserstoffen aus, entstehen Carborane^[1]. Beide Syntheseprozesse lassen sich auf Haloborane übertragen. Tetrahalogendiboran(4)-Moleküle

[*] Prof. Dr. W. Haubold, Dr. W. Keller, Dr. G. Sawitzki
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.