

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 -NMRspektroskopischen Daten belegen das hochaufgelöste Massenspektrum sowie eine korrekte Elementaranalyse die Bruttoformel von **6**^[7]. Die Struktur wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse abgesichert^[8] (Abb. 1).

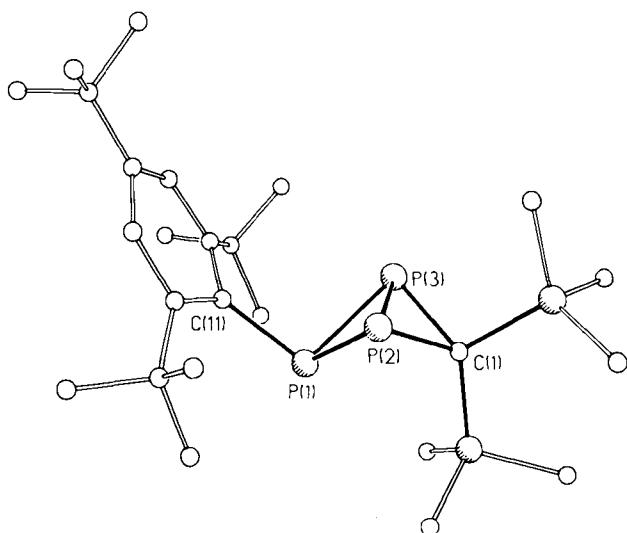


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å]: P(1)-P(2) 2.231(2), P(1)-P(3) 2.223(2), P(2)-P(3) 2.136(1), P(2)-C(1) 1.881(4), P(3)-C(1) 1.883(4).

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 röhrt 24 h bei Raumtemperatur, zieht die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und kristallisiert das zurückbleibende orangefarbene Öl mehrmals aus Pentan um. $F_p = 152^\circ\text{C}$. 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 filtert 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 / LiP(SiMe₃)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. Sejpka, *ibid.* **27** (1986) 171; f) R. Appel, J. Hünerbein, 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}P -[^1H]-NMR (32.2 MHz, H_3PO_4 extern, C_6D_6): AX₂-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*, $^1\text{J} = 1.05$ Hz, 9H; Si(CH_3)), 0.45 (*d*, $^2\text{J} = 2.4$ Hz, 9H; Si(CH_3)), 1.18 (*s*, 9H; ρ -Bu), 1.79 (*d*, $^2\text{J} = 0.9$ Hz, 18H; *o*-Bu), 7.45 (*d*, $^2\text{J} = 2$ Hz, 2H; Aryl-H); MS (70 eV, 300 μA , 80°C): *m/z* (Auswahl) 496, 2432 (M^\ominus), 481 ($M^\ominus - \text{CH}_3$), 439 ($M^\ominus - \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 351 ($M^\ominus - 2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

[8] Röntgenstrukturanalyse von **6**: Schwach gelbe Kristalle aus Pentan. Kristalldimensionen: $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.083(2)$, $b = 28.237(9)$, $c = 12.881(3)$ Å, $\beta = 109.14(2)^\circ$, $V = 3.121$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.06$ g cm⁻³; $\mu = 0.24$ mm⁻¹ (MoK_{α}); 4896 symmetrieeinabhängige 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 Differenz-elektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R = 0.057$ ($R_w = 0.059$, $w^{-1} = \sigma_F^2 + 0.0005 F^2$). 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 $P_2B_4Cl_4^{**}$

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

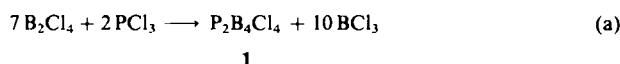
Vielfach wurden höhere Borane durch die Pyrolyse einfacherer Borane hergestellt. Geht man von Mischungen aus Boranen und Kohlenwasserstoffen aus, entstehen Carbaborane^[1]. Beide Syntheseprinzipien lassen sich auf Halogenborane übertragen. Tetrahalogendiboran(4)-Moleküle

[*] 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.

B_2X_4 gehen beim Erhitzen in Trihalogenboran und kurzlebige BX -Spezies^[2] oder stabile Käfigmoleküle B_nX_n ($X = Cl, Br; n = 8-12$) über^[3]. Bei der Copyrolyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen und B_2X_4 entstehen perhalogenierte Carborane^[4]; über den Reaktionsverlauf ist wenig bekannt. Der im folgenden beschriebenen Untersuchung lag die Frage zugrunde, ob durch Copyrolyse auch andere Heteroatome in halogensubstituierte Borcluster eingefügt werden können.

Bei der Pyrolyse einer Mischung von B_2Cl_4 und PCl_3 bei 330°C entsteht neben geringen Anteilen anderer Produkte *closo*-3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-diphosphahexaboran(4) **1** als hygrokopischer, farbloser, kristalliner Festkörper. B_2Cl_4 ist offensichtlich nicht nur Lieferant für „ BCl^- “-Bausteine, sondern wirkt zugleich als Reduktionsmittel. Idealisiert ist die Umsetzung in Gleichung (a) wiedergegeben. Im Mas-



senspektrum des Rohprodukts treten zusätzlich Signale auf, die einem Molekül der Zusammensetzung $P_2B_4Cl_4$ und dessen Fragment-Ionen zugeordnet werden müssen.

Zusammensetzung und Struktur des Phosphaborans **1** ergeben sich aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1). Da beide Phosphoratome je drei Elektronen für Gerüstbindungen zur Verfügung stellen können, ist nach den Wade-Regeln ein *closo*-Hexaboran zu erwarten, dessen Struktur

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1**.

¹¹B-NMR (relativ zu $BF_3 \cdot OEt_2$, 25.67 MHz, C_6D_6 , Raumtemperatur (RT)); $\delta_1 = 2.5$, $\delta_2 = 22.1$ (Intensitätsverhältnis 1:1, Halbwertsbreite 128 Hz). - ³¹P-NMR (relativ zu 85proz. H_3PO_4 , 32.2 MHz, C_6D_6 , RT); $\delta = -187$. - MS (70 eV; berechnetes und gemessenes $^{35}Cl/^{37}Cl/^{11}B/^{10}B$ -Isotopenverteilungsmuster stimmen überein); M^{\oplus} (rel. Intensität 84%), $B_4Cl_4^{\oplus}$ (7), $B_3Cl_4^{\oplus}$ (7), $[M - BCl_3]^{\oplus}$ (100), P_4^{\oplus} (30), $PB_2Cl_2^{\oplus}$ (27), $P_2B_2Cl_2^{\oplus}$ (12), $B_2Cl_2^{\oplus}$ (8), BCl_2^{\oplus} (17)

sich vom Oktaeder ableiten lassen sollte. Der Clusteraufbau folgt aus den Werten für die chemische Verschiebung der Boratome, die *cis*-Anordnung der Phosphoratome aus der Tatsache, daß zwei ¹¹B-NMR-Signale (Verhältnis 1:1) beobachtet werden. Die röntgenographisch ermittelte Struktur (Abb. 1)^[5] bestätigt die Deutung der Spektren.

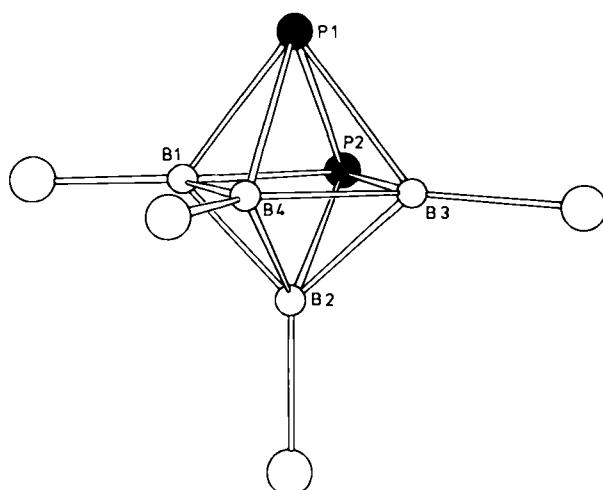


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: P1-P2 222.2(3), B2-B4 167.8(12), übrige B-B(Mittelwert) 173, B-P(Mittelwert) 200, B-Cl(Mittelwert) 176; B1-P1-B3 76.8(4), B1-P2-B3 77.6(4), P1-P2-B2 81.9(3), P2-P1-B4 82.3(3), P2-B2-B4 98.2(5), B1-B2-B3 94.0(6), P1-B4-B2 97.6(5), B1-B4-B3 92.3(6).

Anhand der Abstände und Winkel läßt sich die durch die großen Phosphoratome bedingte Verzerrung des Oktaeders erkennen. Die Winkel an den Phosphoratomen sind durch das Herausrücken aus den idealen Oktaederpositionen verkleinert, die an den *trans*-ständigen Boratomen B2 und B4 vergrößert. Der P-P-Abstand entspricht einer Einachsbinding, die gegenüberliegende Bindung B2-B4 ist mit 168 pm kürzer als für B-B-Bindungen in Clustern üblich. Die B-P- und die übrigen B-B-Bindungen sind, wie für **1** zu erwarten, länger als entsprechende Zweizentrenbindungen. In Phosphaboranen R_3P-Br_3 sind mit einer Ausnahme die B-P-Bindungen kürzer als 190 pm; beim Di-phosphaborirandreiring von $(tBuP)_2BNEt_2$ beträgt der B-P-Abstand 189.3 pm^[6], in einem der wenigen bisher bekannten Cluster mit Phosphoratomen im Gerüst, dem Phosphacarboran $CHPB_{10}H_8Cl_2$, 202 pm^[7].

Arbeitsvorschrift

1.5 g (9.2 mmol) B_2Cl_4 und 1.0 g (7.2 mmol) PCl_3 werden in einen 250-mL-Dickwandkolben mit Aufschlagspitze unter Vakuum einkondensiert. Nach dem Abschmelzen und Auftauen wird das Gemisch 1 h auf 330°C erhitzt und in ca. 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Man entfernt bei 0°C flüchtige Anteile, extrahiert den ockerfarbenen Rückstand mehrmals mit jeweils ca. 5 mL BCl_3 , entfernt das Lösungsmittel, sublimiert den farblosen Festkörper durch gelindes Erwärmen in den gekühlten Kolbenhals und spült mit wenig BCl_3 in ein anderes Pyrolysegefäß. Bortrichlorid wird im Vakuum entfernt. Nach kurzem Tempern bei 240°C und langsamem Abkühlen scheiden sich 50 bis 100 mg **1** in farblosen, hydrolyseempfindlichen Nadeln ab. Im abgeschlossenen, evakuierten Röhrchen schmilzt die Verbindung bei 74-75°C. Ausbeute: 15-25% [bei Reaktion gemäß Gl. (a)].

Eingegangen am 30. September 1987 [Z 2450]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1: 112897-10-6 / B_2Cl_4 : 13701-67-2 / PCl_3 : 7719-12-2.

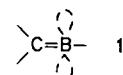
- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 15 (Borverbindungen 2. Carborane 1)*, Springer, Berlin 1974.
- [2] R. Weinmann, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1985.
- [3] T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2366.
- [4] W. Keller, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1987.
- [5] Röntgenstrukturanalyse: orthorhomatisch, Raumgruppe $Pbna$ (Nr. 60), $a = 600.2(2)$, $b = 1240.1(3)$, $c = 2270.6(8)$ pm, $Z = 8$; $\rho_{ber.} = 1.941$ g cm⁻³, $\mu = 16.93$ cm⁻¹ (M_{O_K}); $T \approx 170$ K; 2471 unabhängige Reflexe ($2\theta < 60^\circ$), 1825 beobachtete mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.073$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52767, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 31.
- [7] H. S. Wong, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1350.

Lewis-Basen-Addukte von Methylenboranen**

Von Heidi Lukasch, Günter Schmidt-Lukasch, Uwe Lippold und Armin Berndt*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Auf den ausgeprägten Lewis-Säure-Charakter des dikoordinierten Boratoms von Methylenboranen **1** hat Jutzi bereits 1975 hingewiesen^[1]. In den inzwischen beschriebenen stabilen^[2] Methylenboranen **2-4**^[3-6] wird die Elektronen-



[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. H. Lukasch, Dipl.-Chem. G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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