

auf diese Weise gebildeten, als Diastereomerenpaare vorliegenden Diphosphane **4a,b** (^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta(4\text{a}) = -60$ (-49) ($J(\text{P,H}) = 174$ (213) Hz), 133 (122) ($J(\text{P,P}) = 173$ (263) Hz); $\delta(4\text{b}) = -59$ (-49) ($J(\text{P,H}) = 170$ (212) Hz), 133 (121) ($J(\text{P,P}) = 170$ (260) Hz) werden mit der äquimolaren Menge Et_3N versetzt. Der entstehende Hydrochloridniederschlag wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und der verbleibende Rückstand durch Kristallisation bei -80°C gereinigt. **5a**: 3.04 g (40%), Fp = $117-123^\circ\text{C}$; **5b**: 2.7 g (29%), Fp = $187-192^\circ\text{C}$. – MS: m/z 379 (**5a** $^+$, 30%); 457 (**5b** $^+$, 1%). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta(5\text{a}) = 377$, 214 ($J(\text{P,P}) = 526$, $J(\text{P,H}) = 12$ Hz); $\delta(5\text{b}) = 375$, 213 ($J(\text{P,P}) = 524.5$, $J(\text{P,H}) = 12.7$ Hz).

5c,d: Eine Lösung von 10 mmol **1c** bzw. **1d** in 30 mL Ether wird bei -50°C tropfenweise mit einer äquimolaren Menge **3** in 20 mL Ether versetzt. Man läßt unter Rühren auf 25°C erwärmen, zieht das Lösungsmittel weitgehend ab und nimmt den verbleibenden Rückstand mit 50 mL Hexan auf. Nach dem Abtrennen des Niederschlags (LiCl) werden die gebildeten Diphosphane **4c,d** (Diastereomeregemische; ^{31}P -NMR: $\delta(4\text{c}) = -62.3$ (-51.2) ($J(\text{P,H}) = 178$ (212.5) Hz), 136 (121.3) ($J(\text{P,P}) = 175$ (267) Hz); $\delta(4\text{d}) = -62.8$ (-49.4) ($J(\text{P,H}) = 180$ (214) Hz), 142.1 (119.6) ($J(\text{P,P}) = 179$ (270) Hz)) analog wie für **4a,b** beschrieben zu den Diphosphenen **5c,d** umgesetzt. **5c**: 0.85 g (20%), Fp = $134-137^\circ\text{C}$; **5d**: 1.85 g (35%), Fp = $112-115^\circ\text{C}$. – MS: m/z 421 (**5c** $^+$, 23%); 525 (**5d** $^+$, 6%). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta(5\text{c}) = 379.0$, 212.3 ($J(\text{P,P}) = 527.2$, $J(\text{P,H}) = 13.1$ Hz); $\delta(5\text{d}) = 379.7$, 209.3 ($J(\text{P,P}) = 523$, $J(\text{P,H}) = 13.6$ Hz).

9: Eine Lösung von 5 mmol **5a** in 50 mL Toluol wird unter Kühlung mit der äquimolaren Menge $\text{Ni}(\text{CO})_4$ versetzt. Hierbei verfärbt sich die Lösung unter heftiger Gasentwicklung von hellgelb nach rotbraun. Man läßt auf 25°C erwärmen und engt die Lösung auf ein Viertel ihres Volumens ein. Zugabe von 20 mL Ether und Abkühlung auf -30°C führt zum Ausfallen der analysereinen Komplexverbindung **9**. 2.12 g (80%), Fp = $112-115^\circ\text{C}$ (Zers.). – MS: m/z 520 (**9** $^+$, 5%). – IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO}) = 2085$, 2040, 2012 cm^{-1} . – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 164$, 341 ($J(\text{P,P}) = 561$ Hz).

10: Eine Lösung von 5 mmol **5a** in 30 mL Toluol/Hexan (1/1) wird bei 35°C mit der äquimolaren Menge $[(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{cod})]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) und 200 mg $n\text{Bu}_3\text{P}$, gelöst in 7 mL Toluol, versetzt, wobei sich die Lösung nach kirschrot verfärbt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung auf -80°C gebracht; **10** fällt als tiefroter Feststoff aus. In Lösung zersetzt sich **10** bei 25°C innerhalb weniger Stunden. – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 203 K , $\text{ArylP}^+\text{P}^-\text{NHCMe}_3 \cdot \text{Ni}(n\text{Bu}_3\text{P})_2$): $\delta(\text{A}) = -55.1$, $\delta(\text{K}) = 85.2$, $\delta(\text{M}) = -3.9$, $\delta(\text{X}) = 4.6$; $^1J(\text{A,K}) = 427$, $J(\text{A,M}) = 10$, $J(\text{A,X}) = 47.5$, $J(\text{K,M}) = 30.5$, $J(\text{K,X}) = 30.5$, $J(\text{M,X}) = 3.2$ Hz.

Eingegangen am 9. September 1988 [Z 2962]

[1] S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxygroups*, Wiley, New York 1975.

[2] a) A.-M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Palillous, M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 875; b) in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabile *cis*-Diphosphene wurden allerdings bereits hergestellt: M. Yoshifuji, K. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* 97 (1985) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 211.

[3] Übersicht: A. H. Cowley, N. C. Norman, *Polyhedron* 3 (1984) 389.

[4] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 155; P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *ibid.* 98 (1986) 894 bzw. 25 (1986) 919.

[5] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 752.

[6] W. Paulen, *Dissertation*, Universität Bonn 1984.

[7] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 447.

[8] Röntgenstrukturanalyse von **5a** ($\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{NP}_2$) [von **5b** ($\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NP}_2$): $M_r = 379.5$ [457.6]; gelbe Kristalle, $(0.3 \times 0.3 \times 0.4)$ [$0.15 \times 0.35 \times 0.45$] mm^3]; Raumgruppe $P2_1/c$ [$Pbca$], $a = 10.441(7)$ [$16.917(8)$], $b = 11.094(6)$ [$17.026(7)$], $c = 21.165(7)$ [$19.010(7)$] Å, $\beta = 90.52(4)$ [90°], $V = 2.451$ [5.475] nm^3 , $Z = 4$ [8], $\rho_{\text{ber}} = 1.03$ [1.11] g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.18$ [0.17] mm^{-1} ; 4315 [4831] symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 2293 [2567] mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (258 [284] Parameter) verwendet; P-, N- und C-Atome anisotrop (ungeordnete Methyl-C-Atome der *para-tert*-Butylgruppe von **5a** isotrop), H-Atome (durch Differenzelektronendichtebestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert, Amin-H-Atom frei verfeinert; $R = 0.076$ [0.076] ($R_w = 0.074$ [0.072], $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-53329 (**5a**) und CSD-53407 (**5b**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] In Diaminodiphosphenen mit einer orthogonalen Anordnung des Aminliganden zum zentralen π -System ist die P-N-Bindung 177 pm lang: E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 95 (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 486.

[10] Vgl. hierzu B. V. Cheney, M. W. Schulz, J. Cheney, W. G. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4195, zit. Lit.

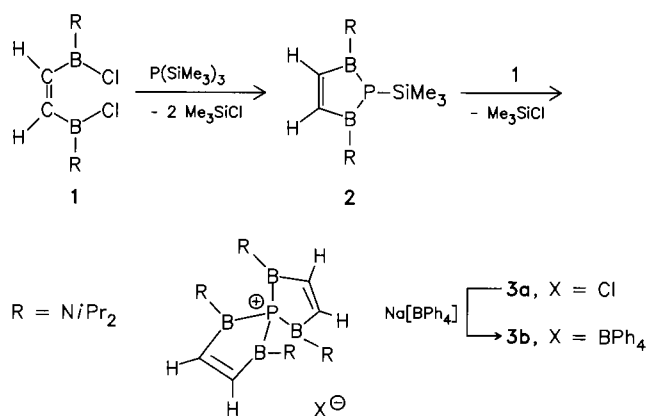
Ein Tetraborylphosphonium-Ion mit spiroheterocyclischem Aufbau**

Von Matthias Drieß, Pascal Frankhauser, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bor-Phosphor-Verbindungen mit organischen Substituenten sind weit weniger untersucht als die entsprechenden Bor-Stickstoff-Verbindungen^[1]. In Phosphinoboranen ($\text{R}_2\text{P}-\text{BR}_2$), $n = 1-4$ ^[2], liegen σ^3 - oder σ^4 -koordinierte Bor- und Phosphoratome vor; in Phosphonioboranen ($\text{R}_3\text{P}-\text{BR}_3$, „Phosphanboranen“) haben B- und P-Atome die Koordinationszahl 4. Für BP-Verbindungen mit λ^5 -Phosphor- und λ^3, σ^3 -Boratomen, zu denen auch *P*-Borylphosphorane $\text{R}_2\text{B}-\text{PR}_4$ und *P*-Borylphosphonium-Ionen $[\text{R}_2\text{B}-\text{PR}_3]^+$ gehört, gibt es unseres Wissens bisher kein Beispiel.

Wir berichten hier über die Tetraborylphosphonium-Verbindungen **3a,b** als erste Verbindungen mit λ^5, σ^4 -Phosphor- und λ^3, σ^3 -Boratomen. Der spirocyclische Aufbau des Phosphonium-Ions mit tetraedrischer Koordination am Phosphoratom ist durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse von **3b** gesichert.



Die Verbindung **3a** wurde erstmals in 17% Ausbeute als farbloser Feststoff bei der Synthese des $\text{C}_2\text{B}_2\text{P}$ -Derivats **2** aus dem Diborylethen **1** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ erhalten^[3]. Setzt man **1** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ im Molverhältnis 2 : 1 bei 140°C um, so steigt die Ausbeute an **3a** auf 64%. Für die kinetische Stabilisierung des Spirokations von **3** sind die voluminösen NiPr_2 -Gruppen an den Boratomen essentiell; andere Derivate von **3**, z. B. mit $\text{R} = \text{NMe}_2$, NEt_2 , wurden nicht erhalten.

3a ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut löslich, in Toluol und THF dagegen nicht. Der ionische Aufbau von **3a** läßt sich nach Ersatz von Cl^- durch das nicht koordinierende $[\text{BPh}_4]^-$ -Ion (\rightarrow **3b**) durch Vergleich der ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen belegen: **3a** und **3b** haben fast identische δ -Werte (-190.5 bzw. -187.3).

Die für Phosphoniumsalze ungewöhnliche Hochfeldlage der ^{31}P -NMR-Signale von **3** erklärt sich aus dem σ -elektropositiven Charakter der Boratome gegenüber Phosphor, für den es schon lange andere Hinweise gibt^[4]. Der elektropositive Charakter der Boratome in **3** ist mit dem von H-Atomen als Substituenten vergleichbar [$\text{MePH}_3^+\text{Cl}^-$: $\delta(^{31}\text{P}) = -156$ ^[5]]; das Phosphoratom in Tetraorganophos-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. M. Drieß, Dipl.-Chem. P. Frankhauser, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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

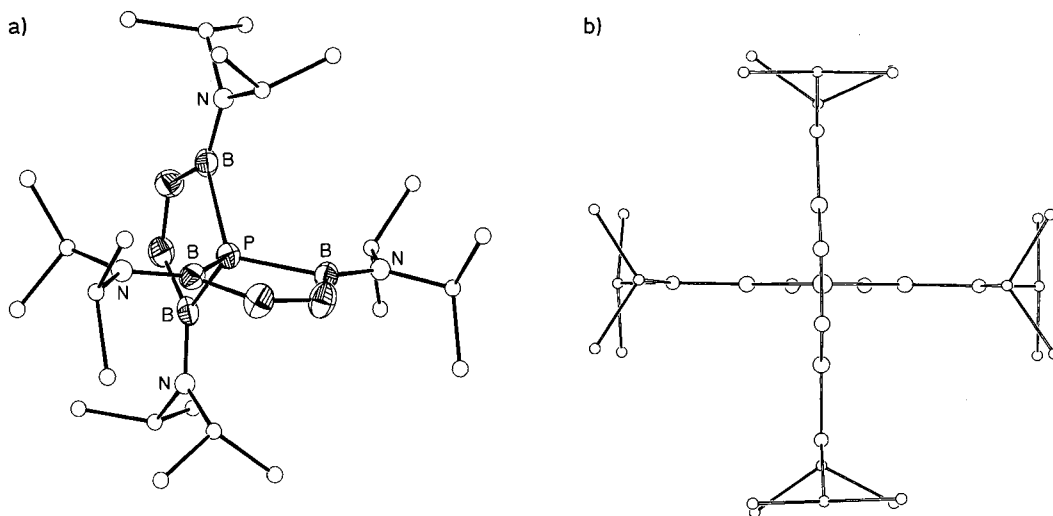


Abb. 1. Das Kation von **3b**. a) Struktur im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P-B 1.957–1.961(5), B-C 1.548–1.568(7), C-C 1.330, 1.334(6), B-N 1.357–1.374(7); B-P-B (innerhalb der Ringe) 93.0, 93.5; P-B-C 103.8–104.5(3), B-C-C 118.9–119.6(4). b) Projektion in Richtung der S_4 -Achse.

phonium-Verbindungen dagegen zeigt Resonanzen im Tieffeldbereich^[6]. Beim Vorliegen eines Phosphorans mit P–Cl-Bindung wäre eine noch stärkere Abschirmung des ^{31}P -Kerns zu erwarten^[7]. Die ^{11}B -NMR-Spektren von **3a, b** zeigen ein Signal bei $\delta = 41.9$ ($b_{1/2} = 479$ Hz), das von **3b** zusätzlich bei $\delta = -3.73$ das Signal für $[\text{BPh}_4]^-$. Das ^1H -NMR-Spektrum von **3a** weist ein Dublett bei $\delta = 7.65$ für die Olefinprotonen auf, wobei die Kopplungskonstante ($^3J_{\text{PH}} = 16.7$ Hz) im Mittel 11 Hz größer ist als in **2**^[3]. Dies weist auf den höheren s-Anteil der Bor-Phosphor-Bindung in **3** hin. Wegen der vorliegenden BN- π -Bindung sind die beiden *i*Pr-Gruppen einer NiPr_2 -Einheit inäquivalent.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** bestätigt den ionischen Aufbau auch für den festen Zustand (Abb. 1a)^[8]. Das Kation hat angenähert D_{2d} -Symmetrie (Abb. 1b). Die $\text{C}_2\text{B}_2\text{P}$ -Ringe sind eben (maximale Abweichung von der besten Ebene 0.008 bzw. 0.019 Å) und stehen senkrecht aufeinander (90.9°). Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedisch koordiniert, wobei die B-P-B-Winkel innerhalb der Ringe erheblich kleiner (93–94°) als die zwischen den Ringen (116–119°), aber 4–5° größer als in 2,5-Dihydro-2,5-bis(diisopropylamino)-1-phenyl-1H-1,2,5-phosphadiborol (Ph statt SiMe_3 in **2**)^[9] sind. Die Bindungslängen stimmen gut mit denen des *P*-Phenyl-substituierten $\text{C}_2\text{B}_2\text{P}$ -Derivats^[9] überein, dessen Ring jedoch nicht eben ist.

Experimentelles

3a (1,1'-Spiro[bi]2,5-bis(diisopropylamino)-2,5-dihydro-1H-1,2,5-phosphonadiborol]chlorid): Eine Schmelze aus 5.16 g (16.17 mmol) **1** [10] und 2.02 g (8.08 mmol) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ wird etwa 5 h auf 140°C erhitzt, bis kein Me_3SiCl mehr abdestilliert. Dabei wird die flüssige Reaktionsmischung allmählich fest. Das Rohprodukt wird zweimal mit Petrolether extrahiert und anschließend in CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren einer gelben, unlöslichen Verbindung wird bei –30°C **3a** als farbloses Pulver erhalten. – Ausbeute: 2.9 g (5.16 mmol, 64%); $\text{Fp} = 273^\circ\text{C}$ (Zers.). – ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.01$ (d, 24H, $J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz), 1.28 (d, 24H), 3.27 (d sept, 4H, $^4J(\text{P,H}) \approx 1$ Hz), 3.40 (d sept, 4H, $^4J(\text{P,H}) = 2.9$ Hz), 7.65 (d, 4H, $^3J(\text{P,H}) = 16.7$ Hz). – ^{13}C -NMR (50 MHz): $\delta = 21.38$ (s; CH_3), 25.28 (s; CH_3), 47.13 (d, $^3J(\text{P,C}) = 6.5$ Hz; NCH), 60.20 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11$ Hz; NCH), 159 (br; BC). – MS (DCI (Feld-desorption + chemische Ionisation), CH_4): m/z 562 (3%, M^+), 546 (3%, $[M - \text{Me} - \text{H}]^+$), 519 (6%, $[M - i\text{Pr}]^+$), 43 (100%, $i\text{Pr}^+$).

3b: Eine Lösung von 320 mg (0.57 mmol) **3a** in 10 mL CH_2Cl_2 wird mit 340 mg (0.99 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ versetzt und 1 h gerührt. Man filtriert von Unlöslichem ab, entfernt CH_2Cl_2 und kristallisiert aus wenig Acetonitril um (–30°C). Ausbeute: 398 mg (0.47 mmol, 83%).

Eingegangen am 10. August 1988 [Z 2920]

- [1] a) Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, Band 22/4, Erg., 8. Aufl., Springer, Berlin 1975; b) P. I. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123; c) D. B. Sowerby in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Vol. 1, Academic Press, New York 1987, S. 103.
- [2] J. R. Wasson in: Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, Band 19/3, 8. Aufl., Springer, Berlin 1975, S. 93.
- [3] M. Drieß, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1988.
- [4] H. Nöth, W. Schrägle, *Z. Naturforsch. B* 16 (1961) 473.
- [5] E. Fluck, J. Svava, B. Neumüller, H. Riffel, H. Thurn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 536 (1986) 129.
- [6] J. C. Tebb: *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis (Methods Stereochem. Anal.* 8 (1987) 26).
- [7] W. Kutzelnigg (Universität Bochum), persönliche Mitteilung.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **3b**: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.340(3)$, $b = 21.901(6)$, $c = 22.638(5)$ Å, $\beta = 104.30(2)^\circ$, $V = 5448$ Å³, $Z = 4$. 3199 beobachtete Reflexe ($\geq 2\sigma_I$), Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan. Nichtwasserstoffatome anisotrop, Phenylringe und Methylgruppen als starre Gruppen (C–C 1.395 Å, C–H 0.95 Å), H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert; $R = 0.067$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53377, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 99 (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 781.
- [10] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 759.

$\text{LiBH}_4(\text{NaBH}_4)/\text{Me}_3\text{SiCl}$, ein ungewöhnlich starkes und vielseitig einsetzbares Reduktionsmittel**

Von Athanassios Giannis* und Konrad Sandhoff

Metallborhydride vom Typ MBH_4 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \frac{1}{2}\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{Zn}$) gehören zu den wichtigsten Reduktionsmitteln in der Organischen Chemie^[1,2]. Ihre Reaktivität wird von folgenden Faktoren stark beeinflusst: a) dem Lösungsmittel^[2], b) dem Metall-Ion $M^{[2]}$, c) der Anwesenheit von Katalysatoren wie $\text{B}(\text{OMe})_3$ ^[3], *B*-Methoxy-9-borabicyclononan^[3] oder Halogeniden^[4,5] der Metalle Cobalt, Nickel, Iridium, Os-

[*] Dr. A. Giannis, Prof. Dr. K. Sandhoff
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dr. R. Kirstgen, Dr. S. Hilger und Prof. Dr. W. Steglich danken wir für die Edukte der Umsetzungen 13 und 14.