

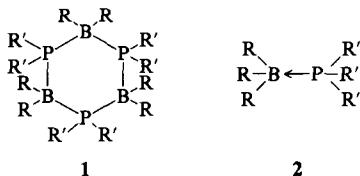
# Verbindungen mit Bor-Phosphor-Mehrfachbindung

Von Philip P. Power\*

Bor-Phosphor-Verbindungen sind nicht annähernd so gründlich untersucht wie ihre Bor-Stickstoff-Analoga. Bis vor kurzem waren ganze Klassen von B-P-Verbindungen, für die es in der B-N-Chemie wohlbekannte Entsprechungen gibt, entweder unbekannt oder nur unzureichend charakterisiert. Neue Arbeiten zeigen nun aber, daß sich Bor-Phosphor-Verbindungen mit variierenden B-P-Mehrfachbindungsanteilen herstellen und charakterisieren lassen. Diese Verbindungen umfassen nicht nur monomere Phosphinoborane, sondern auch Phosphandiborane (Borylphosphide), drei- (Diphosphaborirane) und viergliedrige Ringe (Diphosphadiborethane), B-P-Analoga von Borazin, von Allyl-Kationen und -Anionen sowie von Butadien und Käfigverbindungen. Die Unterschiede zwischen B-P- und B-N-Verbindungen können in vielen Fällen durch eine hohe Inversionsbarriere am Phosphor, die die  $\pi$ -Wechselwirkung vermindert, erklärt werden. Dies führt gewöhnlich bei Verbindungen wie  $R_2BPR'_2$  zur Bildung von Assoziaten mit B-P- $\sigma$ -Bindungen.  $\pi$ -Bindungen können unter Bildung eines annähernd planaren  $>BP<$ -Systems gezielt über sterische und elektronische Faktoren begünstigt werden. Weiterhin belegen theoretische Untersuchungen, daß die p-p- $\pi$ -Überlappung in einem planaren B-P-System ähnlich gut ist wie im B-N-Analogon. Gute Beispiele bieten die Phosphandiborane sowie die B-P-Analoga des Borazins und der  $\pi$ -Allyl-Kationen, in denen die Molekülstrukturen und Bindungslängen für starke Bor-Phosphor- $\pi$ -Bindungen sprechen.

## 1. Einleitung

Seit der Entdeckung des Borazins durch Stock et al. im Jahre 1926<sup>[1]</sup> haben Bor-Stickstoff-Verbindungen stets Beachtung gefunden<sup>[2]</sup>, und zwar zum Großteil wegen ihrer isoelektronischen Beziehung zu Kohlenstoffspezies. Das Interesse an Verbindungen, in denen Bor an die schwereren Elemente der Stickstoffgruppe – P, As, Sb oder Bi – gebunden ist, hat sich dagegen erst langsam entwickelt<sup>[3]</sup>. Ein Grund hierfür war die viel größere Tendenz einfacher Systeme wie  $R_2BPR'_2$  zur Assoziation (intermolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Phosphor mit einem leeren p-Orbital des Bors). Dies ergibt gewöhnlich sehr stabile, im allgemeinen ( $\sigma$ -gebundene) cyclische Oligomere **1** geringer Reaktivität, in denen sowohl Bor als auch Phosphor vierfach koordiniert sind<sup>[3]</sup>. Andere Spezies mit Vierfachkoordination sind die Donor-Acceptor-Addukte der Formel  $R_3BPR'_3$  **2**, die ebenfalls thermisch sehr stabil sind. Im Gegensatz dazu waren gut

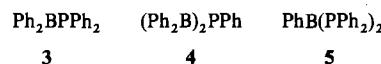


Ein cyclisches Oligomer ( $R_2BPR'_2$ )<sub>3</sub>    **1**  
Ein Phosphan-Boran-Addukt  $R_3BPR'_3$     **2**

charakterisierte Substanzen mit Bindungen zwischen jeweils dreifach koordinierten Bor- und Phosphorzentren viel schwieriger zu erhalten. Anders als die Koordinationszahl 4 eröffnet die Koordinationszahl 3 (oder weniger) die Möglichkeit einer  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor- und Phos-

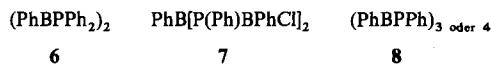
phor-p-Orbitalen. Die vorliegende Übersicht befaßt sich vornehmlich mit Verbindungen, die verschieden stark ausgeprägte B-P- $\pi$ -Bindungsanteile aufweisen.

Frühe kryoskopische Messungen an den Verbindungen **3**–**5** (und ähnlichen Derivaten) zeigten, daß sie in Benzol bei Konzentrationen von etwa einem Gewichtsprozent monomer sind<sup>[4, 5]</sup>. Aus Dipolmoment- und IR-Messungen wurde ferner geschlossen, daß Diarylphosphinoborane vom Typ **3** nicht assoziiert waren, und zwar nicht wegen  $\pi$ -Bindung zum Phosphor, sondern weil das Borzentrum  $\pi$ -Bindungen mit



seinen Arylsubstituenten eingeht. Ältere Molmassenbestimmungen nach der Methode der isopiastischen Lösungen wiesen darauf hin, daß  $Me_2BPH_2$  in Ether monomer ist, aber innerhalb einiger Tage polymerisiert<sup>[6]</sup>.

Schließlich wurde auf die Synthese des interessanten Diphosphadiboreans **6**<sup>[5]</sup> hingewiesen, dessen Existenz aber lediglich durch Molmassenbestimmung belegt werden konnte. In anderen Arbeiten wurden die Spezies **7**<sup>[7]</sup> und eine Mischung von Verbindungen der Formel **8**<sup>[8]</sup> postuliert. Kei-



ne war für Strukturzuordnungen ausreichend charakterisiert. Ferner ging aus MO-Berechnungen hervor, daß Analoga von Borazin mit P statt N (vgl. **34**) als stabile Verbindungen existieren sollten<sup>[9]</sup>. Es ist angesichts dieser ermutigenden Ergebnisse bemerkenswert, daß die erste Verbindung mit B-P-Mehrfachbindungsanteilen erst 1986 strukturell charakterisiert wurde<sup>[10]</sup>. In der Tat gab es bis vor kurzem nur wenige strukturelle oder spektroskopische ( $^1H$ -,  $^{11}B$ - und  $^{31}P$ -NMR-)Daten über Substanzen mit Bindungen zwischen dreifach koordiniertem Bor und Phosphor. Seltene Ausnahmen waren die Verbindungen **9**<sup>[11]</sup>, die ersten spek-

[\*] Prof. P. P. Power  
Department of Chemistry  
University of California  
Davis, CA 95616 (USA)

troskopisch charakterisierten Diphosphadiboretane, und die Dreiringverbindung **10**<sup>[12]</sup>, deren Röntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 4.3) die erste einer Verbindung mit direkter Verknüpfung dreifach koordinierter Bor- und Phosphorzentrten war (**10** enthält keine B-P Mehrfachbindungsanteile). In den letzten fünf Jahren sind viele wichtige Publikationen von zahlreichen Arbeitsgruppen erschienen; so wurde über die ersten strukturell charakterisierten Phosphanylborate (auch als Borylphosphide zu formulierende Anionen)<sup>[10, 13–15]</sup>, 1,2<sup>-[16]</sup> und 1,3<sup>-[13, 14, 17–20]</sup> Diphospha-



9

10

diboretane, die B-P-Analoga der Borazine (Verbindungen vom Typ **34**)<sup>[20]</sup>, eine große Zahl von Heterocyclen mit Bindungen zwischen Bor und Phosphor sowie anderen Atomen (siehe Abschnitt 4.3, 5.1, 6), außerdem über monomere Phosphinoborane<sup>[17, 21]</sup>, B-P-Gerüstanaloga des Allyl-Kations<sup>[22, 23]</sup>, -Anions<sup>[22, 23]</sup> und Butadiens<sup>[24]</sup> sowie von Käfigverbindungen<sup>[25]</sup> berichtet. Alle diese neuen Informationen über die B-P-Mehrfachbindung dürfen aber erst der Anfang einer mutmaßlichen Goldader an chemischer Erkenntnis sein.

Gemeinsames Merkmal vieler dieser kürzlich charakterisierten Verbindungen sind die relativ kurzen (1.8–1.9 Å) B-P-Bindungen<sup>[10, 20–23]</sup>. Dies hat zu umfangreichen Spekulationen bezüglich der Stärke der Bindung geführt, die aus der Überlappung des leeren p-Orbitals des Bors und des nichtbindenden Orbitals des Phosphors resultiert. Dieser strukturelle Aspekt ist auch aufgrund der isoelektronischen Beziehung der Paare BP, CSi und AlN (im weiteren auch GaAs, AlP, InP) im Zusammenhang mit Mehrfachbindungen bei Hauptgruppenelementen von aktuellem Interesse.

## 2. Die B-P-Bindung

Der entscheidende Parameter bei der Diskussion der Bindungsordnung ist die Bindungslänge, die von zahlreichen Faktoren wie Koordinationszahl, Art der Substituenten, Molekülkonfiguration und elektronischer Delokalisierung beeinflußt wird. Alle Aussagen bezüglich des Vorliegens einer Mehrfachbindung aufgrund von  $\pi$ -Überlappung sind im Wechselspiel dieser Faktoren zu sehen. Durch Addition der Kovalenzradien von Phosphor (1.11 Å) und Bor (0.82 Å) erhält man als Erwartungswert einer Bor-Phosphor-Einfachbindung zwischen dreifach koordiniertem Bor und Phosphor ungefähr 1.93 Å<sup>[26]</sup>. Es ist instruktiv, diese Voraussage im Licht theoretischer Untersuchungen am hypothetischen Molekül  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  und der verwandten Verbindung  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  zu betrachten. Experimentelle Befunde an Derivaten von  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  werden in Abschnitt 4 diskutiert.

Die theoretischen Daten belegen deutlich den starken Einfluß der Molekülkonformation auf die Länge der B-P-Bindung in  $\text{H}_2\text{BPH}_2$ <sup>[27]</sup>. Die Rechnungen wurden für vier Zustände dieses Moleküls durchgeführt (Abb. 1). Im Zustand niedrigster Energie (dem Grundzustand) ist das Phosphozentrum pyramidal, und der BP-Abstand beträgt 1.91 Å. In den optimierten planaren und orthogonalen Formen sind die Bindungen 1.83 Å und 1.98 Å lang. Aus den Rechnungen geht eindeutig hervor, daß B-P-Verbindungen nicht im glei-

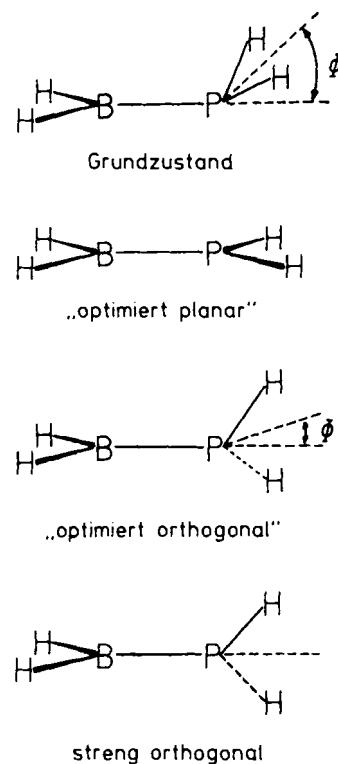


Abb. 1. Schematische Darstellung der vier möglichen  $\text{H}_2\text{BPH}_2$ -Konformere [27].

chen Maß wie B-N-Verbindungen planare Einheiten bilden können. Dies ist wahrscheinlich eher der hohen Inversionsbarriere am Phosphor (z. B. für  $\text{PH}_3$  36.7 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[28]</sup> als einer inhärent geringen und ineffektiven Überlappung zwischen p-Orbitalen des Bors und Phosphors zuzuschreiben. Die Inversionsbarriere des Phosphors in  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  ist in der Tat auf nur 8.14 kcal mol<sup>-1</sup> herabgesetzt, was für starke Konjugation in der planaren Form spricht<sup>[27]</sup>. Der Energieunterschied zwischen der optimierten planaren und der nicht optimierten orthogonalen Form wurde zu 40.4 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet; das sind nur 2.2 kcal mol<sup>-1</sup> weniger als in  $\text{H}_2\text{BNH}_2$ . Auch die Ergebnisse von Populationsanalysen stimmen mit den Ergebnissen dieser Rechnungen überein. So ergeben sich beispielsweise in der planaren Form von  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  Gesamt- und  $\pi$ -Überlappungspopulationen von 0.99 und 0.29, für  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  0.70 und 0.30. Durch den Übergang von der planaren zur nicht optimierten orthogonalen Form vermindert sich die Elektronenbesetzung des leeren p-Orbitals am Bor im Fall von  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  von 0.29 auf 0.01, bei  $\text{H}_2\text{BNH}_2$  wird sie von 0.29 auf 0.04 herabgesetzt.

Kurz, es wird vorhergesagt, daß in planarem  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  ungefähr im gleichen Umfang Konjugation auftritt wie in  $\text{H}_2\text{BNH}_2$ , aufgrund der recht hohen Inversionsbarriere am Phosphozentrum allerdings eine nicht-planare Umgebung des Phosphors begünstigt ist.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Behandlung der B-P-Bindung ist die Polarität des B-P-Paares. Zwischen Bor und Phosphor ist der Elektronegativitätsunterschied sehr gering ( $B = 2.01, P = 2.06$ , vgl.  $N = 3.07$ )<sup>[29]</sup>. Ein rein  $\sigma$ -gebundenes Bor-Phosphor-Paar würde somit nur geringe Partialladungen aufweisen. In einem Bor-Phosphor-Mehrfachbindungssystem wird Ladung über  $\pi$ -Wechselwirkung vom Phosphor zum Bor übertragen, so daß  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungs-

polaritäten im Sinne einer gegenseitigen Aufhebung wirken. Ein B-P-Paar könnte somit merklich schwächer polarisiert sein als das entsprechende B-N-System. Solche Unterschiede sind möglicherweise bei Betrachtungen der Aromatizität oder Reaktivität von B-P-Systemen von Bedeutung.

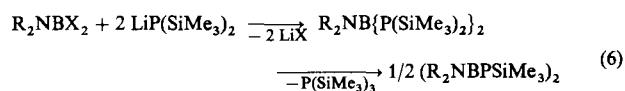
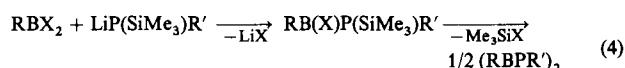
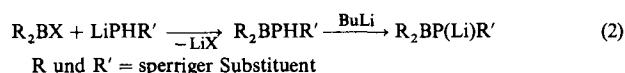
### 3. Synthesestrategien

Alle wichtigen Synthesen der Titelverbindungen verwenden entweder sterisch anspruchsvolle Gruppen oder elektronenreiche Substituenten, um Assoziationen der Bor- und Phosphorzentren zu vermindern oder auszuschalten. Da der Kovalenzradius von Bor wesentlich kleiner als der von Phosphor ist, reichen weniger sperrige Reste aus, um das leere p-Orbital des Bors für die Annäherung von  $\sigma$ -Donoren zu blockieren. Mehrere Arbeitsgruppen konnten zeigen, daß die Koordinationszahl von Bor durch zwei Mesitylsubstituenten im allgemeinen auf drei begrenzt wird<sup>[30]</sup>. In anderem Zusammenhang hat die Mes<sub>2</sub>B-Gruppe (Mes = Mesyl) bei der Stabilisierung von Carbanionen Anwendung gefunden<sup>[30, 31]</sup>, die Reaktivität dieser Ionen zeigt viele Charakteristika von Ylidien<sup>[32]</sup>. Vermutlich läßt sich das Borzentrum durch die meisten Substituenten abschirmen, die dem Mesitylrest in Größe oder Form ähneln. Es sei betont, daß die Stabilisierung des Borzentrums in erster Linie sterisch bedingt ist, da die Lewis-Acidität des p-Orbitals am Bor durch Wechselwirkung mit den Ring- $\pi$ -Elektronen der Mesitylsubstituenten wegen des großen Diederwinkels zwischen den Mesitylringen und der Ebene durch die Boratome praktisch nicht vermindert wird<sup>[31]</sup>.

Alternativ kann die Assoziation von Bor-Phosphor-Verbindungen durch Einführung  $\pi$ -gebundener Substituenten am Bor verhindert werden. Hierzu wird zur Zeit meistens die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe (tmp) verwendet<sup>[13, 14, 17, 18]</sup>. Diese Spezies bilden durch side-on-Überlappung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem leeren p-Orbital des Bors  $\pi$ -Bindungen aus. Dies verringert den Lewis-sauren Charakter des Bors so effektiv, daß es nicht so leicht durch andere Elektronenpaar-Donoren angegriffen wird. Auch wenn tmp eine große Gruppe ist, so gründet sich seine Wirkung doch in erster Linie auf die  $\pi$ -Bindung zum Bor. Enthält ein B-tmp-Derivat Phosphorsubstituenten, so konkurrieren diese letztlich mit dem Stickstoff um das p-Orbital des Bors. Bislang spricht alles dafür, daß in diesem Prozeß der Donor-Charakter des Stickstoffs überwiegt<sup>[13, 17, 18]</sup>. Hierfür ist vermutlich in erster Linie die niedrigere Inversionsbarriere am Stickstoff maßgeblich. Der Einsatz anderer Donorgruppen wie -OR<sup>[23]</sup> oder -SR zur Verringerung der Lewis-Acidität des Bors ist ebenso möglich, jedoch bislang wenig untersucht.

Mehrere Synthesewege zur Knüpfung von B-P-Bindungen sind in den Gleichungen (1)–(6) zusammengestellt.

Die einfachste Route ist die Reaktion zwischen Borhalogeniden und Alkalimetallphosphiden. Dies ist gegenwärtig die Methode der Wahl zur Synthese von Phosphinoboranen [Gl. (1)]<sup>[21]</sup>, der B-P-Allylanaloga [Gl. (1)]<sup>[22, 23]</sup>, von Phosphandiylboraten [Gl. (2)]<sup>[10]</sup> und den Bor-Phosphor-Analoga von Benzol und Cyclobutadien [Gl. (3)]<sup>[20]</sup>. Im Fall der letztgenannten Ringverbindungen verläuft die Reaktion unter Abspaltung eines primären Phosphans. Synthesen unter Eliminierung von Me<sub>3</sub>SiCl aus benachbarten  $\geq$ PSiMe<sub>3</sub>-



und  $\geq$ BCl-Einheiten [Gl. (4)]<sup>[13, 14, 17, 18, 25]</sup> oder HCl aus  $\geq$ PH- und  $\geq$ BCl-Gruppen in Gegenwart von Basen [Gl. (5)]<sup>[13, 14, 17, 18]</sup> sowie Disproportionierungen unter Eliminierung von P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [Gl. (6)]<sup>[11]</sup> haben sich ebenfalls als äußerst leistungsfähig erwiesen.

### 4. Strukturdaten

#### 4.1. Phosphinoborane

Detaillierte Strukturinformationen über Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor und Phosphor sind erst in der letzten Zeit zugänglich geworden. Nach der Strukturuntersuchung eines dreigliedrigen Ringes 1981<sup>[12]</sup> erschienen erst 1986 weitere Strukturanalysen von Bor-Phosphor-Verbindungen<sup>[10, 13, 17, 18, 21]</sup>. Die einfachsten Verbindungen leiteten sich von der Stammverbindung Phosphinoboran H<sub>2</sub>BPH<sub>2</sub> ab<sup>[14, 17, 21]</sup>. Es handelte sich dabei um die Spezies 11<sup>[14, 17]</sup> (Abb. 2) und 12<sup>[21]</sup> (Abb. 3), die durch Zugabe des

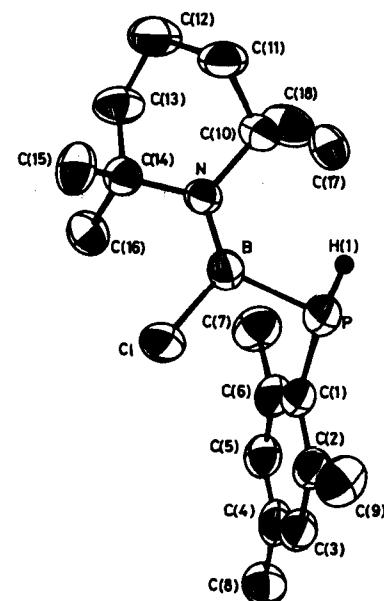


Abb. 2. Struktur von (tmp)ClBP(H)Mes 11 im Kristall [17]. Der B-P-Abstand beträgt 1.948(3) Å, die Winkelsumme am Phosphor 307.1°.

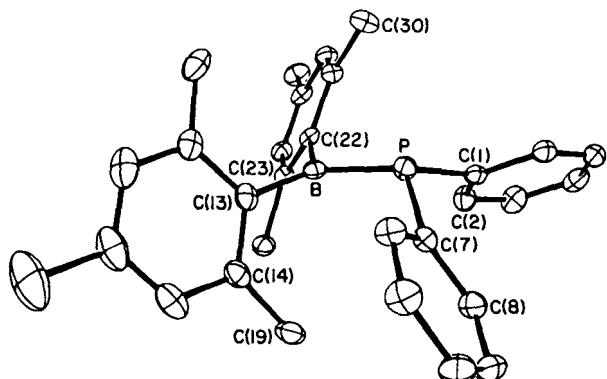


Abb. 3. Struktur von  $\text{Mes}_2\text{BPPh}_2$  12 im Kristall [21]. Der B-P-Abstand beträgt  $1.859(3)$  Å, die Winkelsumme am Phosphor  $339.4^\circ$ .

entsprechenden Lithiumphosphids zum substituierten Borhalogenid synthetisiert wurden [vgl. Gl. (1)]. Beide Verbindungen sind monomer und zeichnen sich durch ein trikoordin-

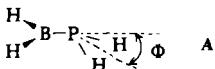


nierteres, planares Borzentrum und unterschiedlich ausgeprägte pyramidale Koordination am Phosphor aus. Von drei weiteren monomeren Phosphinoboranen sind die Strukturen bestimmt worden<sup>[33, 34]</sup>. Die wichtigen Strukturdaten dieser fünf Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Be-

Tabelle 1. Wichtige Strukturparameter von Phosphinoboranen.

	Abstand B-P [Å]	Winkelsumme am P [°]	$\Phi$ [°][a]	Lit.
13	1.839(8)	$\approx 360$	$\approx 0$	[33]
14	1.844(6)	356	3	[33]
12	1.859(3)	339.4	40	[21]
15	[b] 1.897(3)	315	61	[34]
11	1.948(3)	307.1	71	[17]
	[c] 1.91	306.7	70	[27,35]

[a]  $\Phi$  = Diederwinkel am P, siehe Formel A. [b] 1-Ad = 1-Adamantyl. [c] Berechnete Werte.



sonders augenfällig ist die gute Korrelation zwischen Pyramidalisierung am Phosphor und B-P-Bindungslänge.

Ebenso besteht bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Wird in 13 am Phosphor Planarität durch sperrige Mesitylsubstituenten erzwungen<sup>[33]</sup>, so findet man eine kurze Bindungslänge von  $1.839(8)$  Å (vorhergesagt für die planare Form von  $\text{H}_2\text{BPH}_2$ :  $1.83$  Å). Ist am Bor ein Aminosubstituent vorhanden, wird als anderes Extremum in 11 ein großer B-P-Abstand von  $1.948(3)$  Å gefunden (Abb. 2). Die Struktur von 11 spiegelt deutlich die Dominanz der Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit dem p-Orbital des Bor wider: ein langer B-P-Abstand, für dreibindige Phosphane typische Winkel am Phosphor und ein B-N-Abstand von  $1.380(3)$  Å, der auf eine starke dative  $\pi$ -Wechselwirkung hinweist. Die Struktur von 15<sup>[34]</sup> kommt vielleicht dem Grundzustand von  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  ( $\text{B-P} = 1.91$  Å) am nächsten; auch hier stimmen Theorie und Experiment gut überein. Die Inversionsbarrieren in 12 und 15, bestimmt durch dynamische  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, liegen bei 10 bzw.  $11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (etwas höher als der für  $\text{H}_2\text{BPH}_2$  berechnete Wert)<sup>[33]</sup>.

## 4.2. Phosphandiylborate (Borylphosphide)

Phosphinoborane sind von weitergehendem Interesse: Ist nämlich der Phosphor mit Wasserstoff verbunden, so kann dieser leicht mit  $n\text{BuLi}$  entfernt werden. Es resultieren Lithiumsalze mit dem Anion Phosphandiylborat (oder Borylphosphid)  $[\text{R}_2\text{BPR}]^\ominus$ . Für die Salze 16a–c, 17–20 sind die Strukturen bestimmt worden<sup>[10]</sup>. 20 weist ein nacktes  $[\text{Mes}_2\text{BPMes}]^\ominus$ -Ion auf. Die Struktur von 16b<sup>[10a]</sup> zeigt Abbildung 4. Versetzt man 16a, b, d mit [12]Krone-4, um das

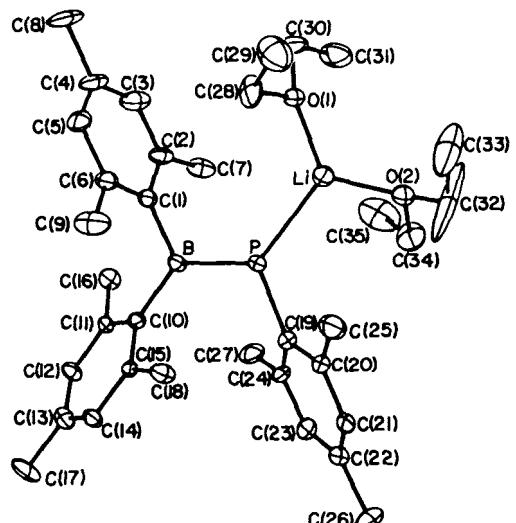


Abb. 4. Struktur von  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Mes}_2\text{BPMes}]$  16b im Kristall [10a]. Der B-P-Abstand beträgt  $1.823(7)$  Å.

$\text{Li}^\oplus$ -Ion zu entfernen, erhält man Salze wie 20 mit Anionen vom Typ des in Abbildung 5 gezeigten. Im Gegensatz zu den neutralen Phosphinoboran-Vorstufen sind in den deprotonierten Spezies die Phosphorzentren planar koordiniert. Weiterhin sind die Diederwinkel zwischen den Bor- und Phosphorebenen klein (gewöhnlich  $< 10^\circ$ ). Die B-P-Abstände sind kurz und variieren im Bereich  $1.810(4)$  bis  $1.836(2)$  Å.

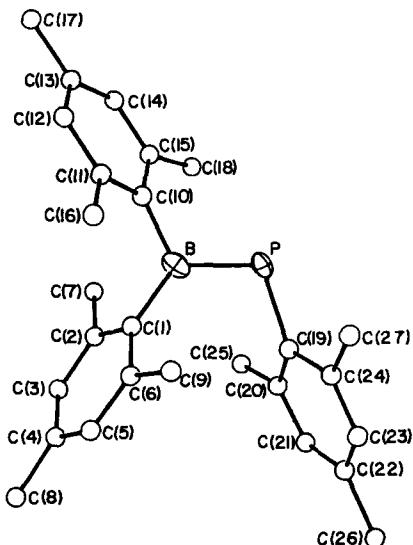
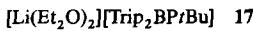


Abb. 5. Struktur des Anions  $[\text{Mes}_2\text{BPMes}]^\ominus$  von 20, das durch Behandeln des Lithiumsalzes **16b** (Abb. 4) mit [12]Krone-4 erhalten wurde. Der B-P-Abstand beträgt 1.835 Å.

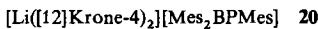
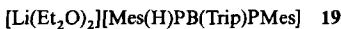
Diese Merkmale deuten auf einen beträchtlichen Mehrfachbindungsanteil in den B-P-Bindungen. Die Planarität am Phosphor ist wahrscheinlich auf eine verstärkte  $\pi$ -Wechselwirkung aufgrund erhöhter Elektronendichte am Phosphoratom zurückzuführen. Auch neueste Rechnungen mit verfeinerten Methoden<sup>[35]</sup> an den Spezies  $\text{Li}[\text{H}_2\text{BPH}]$  und  $[\text{H}_2\text{BPH}]^\ominus$  decken sich gut mit den experimentellen Ergebnissen und belegen einen echten Doppelbindungscharakter in diesen planaren Molekülen ebenso wie in der planaren Konfiguration von  $\text{H}_2\text{BPH}_2$ . So ergeben z. B. Berechnungen der Bindungsordnung in  $[\text{H}_2\text{BPH}]^\ominus$  nach zwei Verfahren<sup>[36, 37]</sup> B-P-Bindungsordnungen von 1.83 bzw. 2.01. Behandelt man das Chlorgborylphosphan **21** mit  $t\text{BuLi}$ , erhält



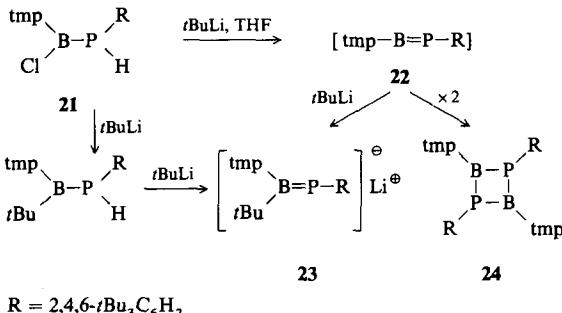
a, R = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; b, R = Mes; c, R = 1-Ad; d, R = Ph



Trip = 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>



man das Anion **23**. Interessant an dieser Reaktion ist die gleichzeitige Bildung der Ringverbindung **24**. Demnach ist die B=P-Spezies **22** als Intermediat zu postulieren<sup>[14]</sup>. Dieses Intermediat soll bei der massenspektrometrischen Unter-



suchung des Dimers (das allem Anschein nach bei hoher Temperatur dissoziert<sup>[13, 14]</sup>) nachweisbar sein.

### 4.3. B-P-Ring- und Käfigverbindungen

Die ersten durch NMR, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisierten Diphosphadiborethane wurden 1977 vorgestellt<sup>[11]</sup>. Es handelte sich um die Verbindungen **9**, die durch Thermolyse von **25** bei 150 °C synthetisiert wurden [siehe Gl. (6)]. 1981 wurde über Synthese und Röntgenstrukturanalyse der verwandten Dreiringverbindung **10**<sup>[12]</sup> berichtet. Dies war die erste Kristallstrukturuntersuchung einer Substanz mit einer Bindung zwischen dreifach koordinierten Bor- und Phosphorzentren (Abb. 6). Die

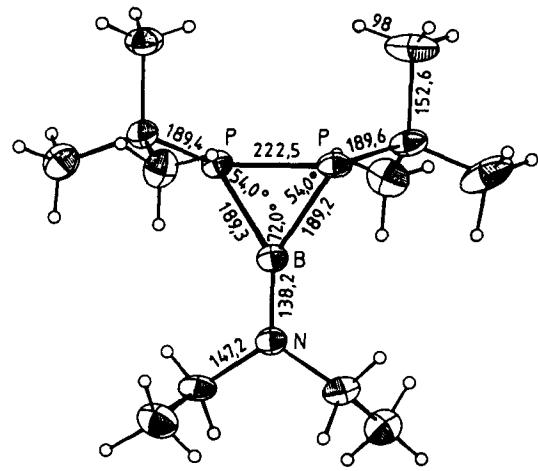
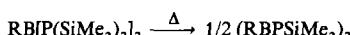


Abb. 6. Struktur des Diphosphaborirans  $\text{Et}_2\text{NB}(\text{P}t\text{Bu})_2$  **10** im Kristall [12].

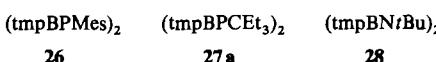
B-P-Abstände betragen im Mittel 1.893(2), der B-N-Abstand 1.382(3) Å. Die B-P-Bindung ist etwas kürzer als eine Einfachbindung, doch lässt die Länge der B-N-Bindung auf beträchtliche B-N- $\pi$ -Bindungsanteile schließen. Die ersten



R = NMe<sub>2</sub>, Ph



Röntgenstrukturanalysen von Diphosphadiboretanen wurden 1986 vorgestellt; es handelte sich dabei um die Verbindungen **24**<sup>[13]</sup>, **26**<sup>[17]</sup> (Abb. 7) und **27a**<sup>[18]</sup>. Sie wurden syn-



thetisiert durch Reaktion von tmpBCl<sub>2</sub> mit LiP(SiMe<sub>3</sub>)R ( $\rightarrow$  **24**), mit einem Äquivalent einer 1:1-Mischung aus LiPH-Mes und Li<sub>2</sub>PMes ( $\rightarrow$  **26**) bzw. mit LiPHCEt<sub>3</sub> ( $\rightarrow$  **27a**) unter Eliminierung von Me<sub>3</sub>SiCl oder HCl im zweiten Schritt [siehe Gl. (4)]. Als Besonderheit weisen sie ein planares B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Grundgerüst auf. Die Phosphorzentren sind pyramidal, und trigonal-planare Anordnung wurde sowohl am Bor als auch am Stickstoff bei B-N-Abständen von 1.38 bis 1.431 Å gefunden. Die B-P-Abstände betragen 1.916(3), 1.96(2) und 1.925 Å (Mittelwerte), die Winkelsumme am Phosphor ist

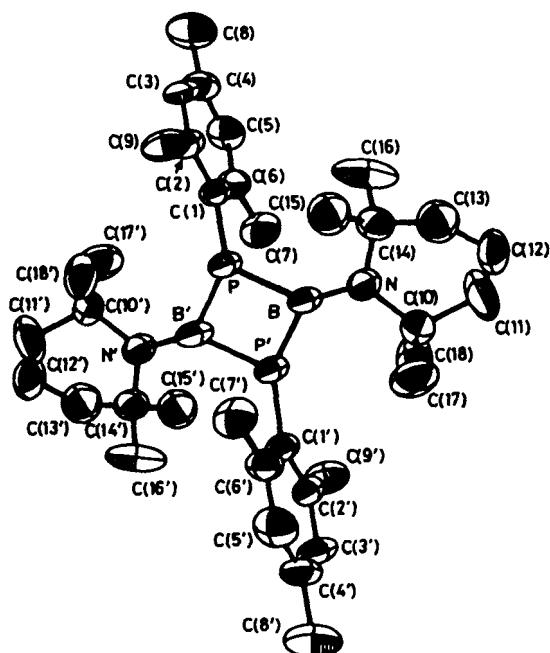
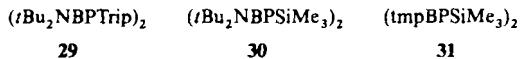


Abb. 7. Struktur des Diphosphadiboretans ( $\text{tmpBPMes}$ )<sub>2</sub>, 26 im Kristall [17]. Die B-P-Bindungslänge beträgt 1.916(3) Å.

329.0 und 339.9°. Somit gibt es kaum Anzeichen für eine dative  $\text{P} \rightarrow \text{B}-\pi$ -Bindung. Ferner ist von Bedeutung, daß die exocyclische  $\pi$ -Bindung in diesen Verbindungen stärker ausgeprägt ist als im Diazadiboretan 28 ( $\text{B-N}_{\text{exo}} = 1.465(3)$  Å), in welchem zusätzlich die Stickstoffatome im Ring um das p-Orbital des Bors konkurrieren<sup>[38]</sup>. Auch der B-N-Abstand in 27a<sup>[18]</sup> ist mit 1.431(2) Å zwar außergewöhnlich groß, aber dennoch mit einer signifikanten B-N- $\pi$ -Bindung vereinbar. Durch diese Daten werden ferner die Rechnungen bestätigt (siehe Abschnitt 5.2)<sup>[27, 35]</sup>, die eine geringe Tendenz des Phosphorzentrums zur  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung vorhersagen.

Weitere Diphosphadiboretane mit Aminosubstituenten am Bor wurden auf drei Wegen hergestellt<sup>[18 b]</sup>. Drei der Produkte, die Verbindungen 29–31, sind strukturell



charakterisiert worden<sup>[18 b]</sup>. Ihre Strukturmerkmale stimmen weitgehend mit den in anderen Arbeiten<sup>[13, 17, 18]</sup> bereits dargelegten überein. In den Verbindungen 30 und 31 wurden lange B-P-Bindungen gefunden [1.947(4)–1.969(12) Å]. Dies zeigt, daß mit wachsender sterischer Überfüllung die B-P-Bindungslänge zunimmt, wie bereits anhand von 24 festgestellt<sup>[13, 17]</sup> wurde. Man beachte, daß diese B-P-Abstände ungefähr denen in B-P-Verbindungen mit Vierfachkoordination entsprechen. Dieser Trend setzt sich möglicherweise dahingehend fort, daß der Ring bei noch stärkerer sterischer Beanspruchung zerfällt, so daß die interessanten monomeren Spezies  $\text{R}_2\text{NBPR}'$  entstehen. Es sei jedoch erwähnt, daß die Barriere für die Dimerisierung von hypothetischem  $\text{H}_2\text{N}-\text{B}=\text{PMe}$  zu  $(\text{H}_2\text{N}-\text{BPMe})_2$  zu nur 5 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet wurde (MNDO III)<sup>[18 b]</sup>.

Auch Diphosphadiboretane ohne Aminosubstituenten am Bor sind zugänglich<sup>[20b, 33, 34]</sup>. Die fehlende Konkurrenz um das Bor-p-Orbital ermöglicht eine genauere Einschätzung

von dessen Bereitschaft, mit dem einsamen Elektronenpaar am Phosphor in Wechselwirkung zu treten. Alkyl- oder arylsubstituierte Diphosphadiboretane können einfach durch Behandeln eines Organodihalogenborans mit zwei Äquivalenten LiPPh synthetisiert werden [Gl. (3)]. Zwei Beispiele sind 32<sup>[20b]</sup> und 33<sup>[33, 34]</sup> (Abb. 8). Der

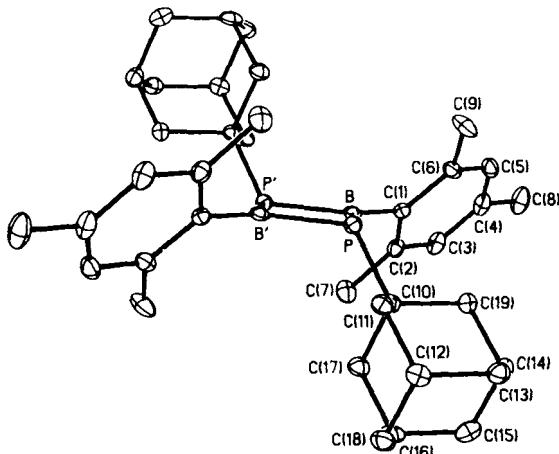


Abb. 8. Struktur des Diphosphadiboretans ( $\text{MesBP}(1\text{-Ad})$ )<sub>2</sub>, 33 im Kristall. Der Mittelwert der B-P-Bindungslängen beträgt 1.900(2) Å, die Winkelsumme am Phosphor 328.9° [33, 34].

$\text{B}_2\text{P}_2$ -Ring ist planar, und die Phosphorzentren sind pyramidal. Die beobachteten <sup>1</sup>B-NMR-Verschiebungen stehen mit dreifach koordiniertem Bor in Einklang, während die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen deutlich hochfeldverschoben sind ( $\delta \approx -70$ ). Die letztgenannten Werte liegen in der Tat bei  $\Delta\delta = 100$  höherem Feld als die der delokalisierten Borazin-Analoga ( $\text{RBPR}'$ )<sub>3</sub>, 34 (Tabelle 2), was die völlig unterschied-

Tabelle 2. <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) ausgewählter B-P-Verbindungen.

Verbindung	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H [a]		$\Delta$ (o-p)
		<i>o</i>	<i>p</i>	
34a	(MesBPh) <sub>3</sub>	42.5	2.36	1.94
34b	(MesBPcyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	51.9	2.63	2.17
34c	(MesBPMes) <sub>3</sub>	60.5	2.52	1.84
			2.47	0.68
			2.47	0.75
34d	(PhBPMes) <sub>3</sub>	14.5	2.45	1.93
33	(MesBP(1-Ad)) <sub>2</sub>	-69.8	2.49	2.16
15	Mes <sub>2</sub> BP(H)(1-Ad)	0.45	2.24	2.0
12	Mes <sub>2</sub> BPh <sub>2</sub>	26.7	2.28	2.02
14	Mes <sub>2</sub> BPrBu <sub>2</sub>	75.0	2.56	2.14
	PMesH <sub>2</sub>	-153.9	2.20	0.12
	BMesBr <sub>2</sub>	-	2.76	0.10

[a] Protonen der Methylgruppen des Mesitylsubstituenten.

lichen Bindungsverhältnisse in diesen vier- bzw. sechsgliedrigen Ringsystemen unterstreicht. In 33 betragen die Winkelsummen am Phosphor 331.3 und 328.9° und die B-P-Bindungslängen 1.897(6) und 1.899(2) Å<sup>[20b, 33]</sup>. Diese Bindungen sind, wie zu erwarten, etwas kürzer als in  $\text{B}_2\text{P}_2$ -Ringen mit Aminogruppen am Bor. Trotzdem wäre angesichts

der großen Substituenten am B und P eine stärkere Einebnung am Phosphor denkbar. Diese Befunde können erklärt werden, wenn man das Molekül in Abbildung 8 als substituiertes Cyclobutadien-Analogon auffaßt. In diesem Fall bietet die Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare des Phosphors zum Bor nur einen geringen energetischen Vorteil, da zwei dieser Elektronen nichtbindende  $\pi$ -Niveaux besetzen würden. Der durch Delokalisierung auftretende Energiegewinn ist, wenn überhaupt vorhanden, wahrscheinlich zu gering, um die Inversionsbarriere am Phosphor zu überwinden. Die Bindungsverhältnisse der in den Abbildungen 7 und 8 dargestellten Verbindungen sind schematisch in Abbildung 9 zusammengefaßt. In der aminosubstituierten Verbin-

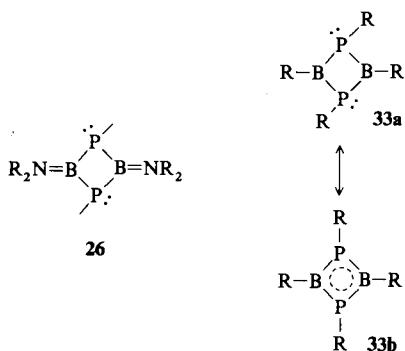


Abb. 9. Schematische Darstellungen des aminosubstituierten Diphosphadiboretans **26** (vgl. Abb. 7) und zweier mesomerer Grenzformeln **a** und **b** eines organosubstituierten Diphosphadiboretans **33** (vgl. Abb. 8).

dung **26** gibt es keine Delokalisierung; man stellt B-P-Einfachbindung und B-N- $\pi$ -Bindung fest. Die Verhältnisse in **33** werden durch Struktur **33a** in Abbildung 8 am besten wiedergegeben, doch könnte auch Struktur **33b** aufgrund kürzerer B-P-Bindungen und der abgeflachten Umgebung des Phosphors einen geringen Beitrag liefern.

Weitere interessante  $BP_2N$ - und  $AsB_2N$ -Vierring-Systeme sind bekannt<sup>[39]</sup>, zum Beispiel **35a** (Abb. 10) und **35b**. Diese

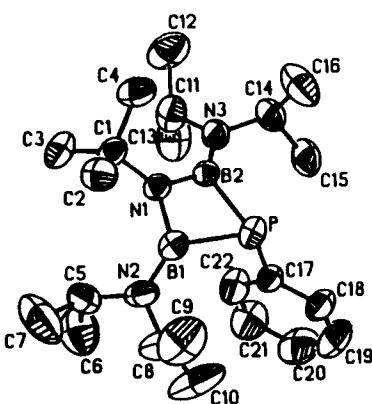
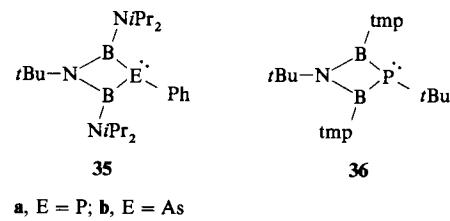


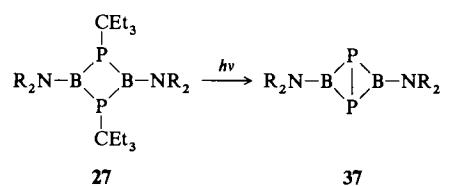
Abb. 10. Struktur des Azaphosphadiboretans **35a** mit mittleren B-P-Abständen von 1.955(3) Å. Das Stickstoffzentrum ist planar, die Winkelsumme am Phosphor beträgt 280.7° [39].

weisen große B-P- und B-As-Abstände mit Mittelwerten von 1.955(3) bzw. 2.066(4) Å auf, wenn die Boratome exocyclische Aminosubstituenten tragen. Noch längere B-P-Abstände [1.97(1) Å] wurden im sterisch noch stärker überladenen Ringsystem **36** gefunden<sup>[40]</sup>. Interessanterweise sind



in allen diesen Verbindungen die Stickstoffzentren im wesentlichen planar, die P- und As-Zentren dagegen ausgeprägt pyramidal.

Auch über andere Ringsysteme mit B-P-Bindungen sind Details bekannt geworden. Dreigliedrige  $BP_2$ -Ringe wie **10** mit Aminosubstituenten am Bor sind seit 1981 bekannt<sup>[12]</sup>. Sie wurden durch Reaktion eines Bisalkalimetallsalzes eines Diphosphans mit einem Aminoborhalogenid synthetisiert. In neuen Arbeiten<sup>[41]</sup> wurde diese Verbindungsklasse um dreigliedrige Ringe mit verschiedenen Kombinationen von B, N, Si und P erweitert; die resultierenden Verbindungen ließen sich mit einer Vielfalt an Reagentien umsetzen. Anellierte Systeme **37** aus dreigliedrigen Bor-Phosphor-Ringen können durch Photolyse der Vierringvorstufen **27** hergestellt werden<sup>[42]</sup>.



**a**,  $NR_2$  = tmp; **b**,  $NR_2$  =  $NiPr_2$

Die Struktur des Produkts **37a** zeigt Abbildung 11<sup>[42]</sup>. Die B-P-Abstände betragen im Mittel 1.906(6) Å, und der

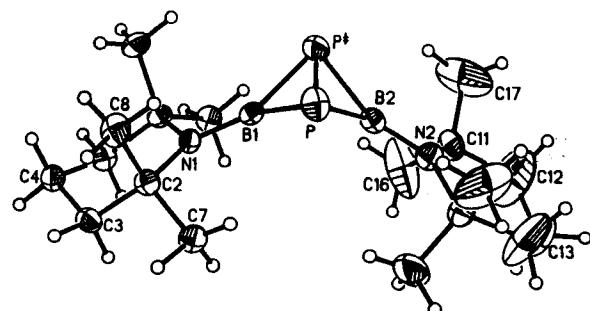
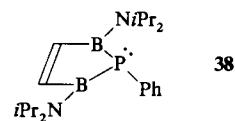
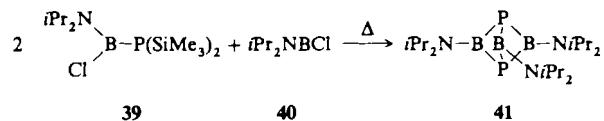


Abb. 11. Struktur des Bicyclus **37a** aus zwei dreigliedrigen  $BP_2$ -Ringen im Kristall [42] (Einzelheiten siehe Text).

P-P-Abstand ist, vermutlich aufgrund hoher Ringspannung, mit 2.349(2) Å extrem groß. Ein mittlerer B-N-Abstand von 1.383(8) Å zeigt eine ungestörte B-N- $\pi$ -Wechselwirkung an. Ein anderes interessantes Ringsystem ist das Phosphadiborolderivat **38**<sup>[43]</sup>. Hier beträgt die Winkelsumme am Phos-



phor 295.9° und der B-P-Abstand 1.949(2) Å. Die Inversionsbarriere am Phosphor wurde durch dynamische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu 10–15 kcal mol $^{-1}$  abgeschätzt. Weitere bemerkenswerte BP-Ringsysteme sind kürzlich vor gestellt worden. Sie enthalten aber entweder fünfbindigen<sup>[44]</sup> oder vierfach koordinierten<sup>[45, 46]</sup> Phosphor und sind daher nicht Gegenstand dieser Übersicht.



Die Reaktion zwischen dem Phosphinoboran **39** und dem Boran **40** bei 160 °C liefert **41** (Abb. 12), das erste Beispiel einer Käfigverbindung mit dreifach koordiniertem Bor und

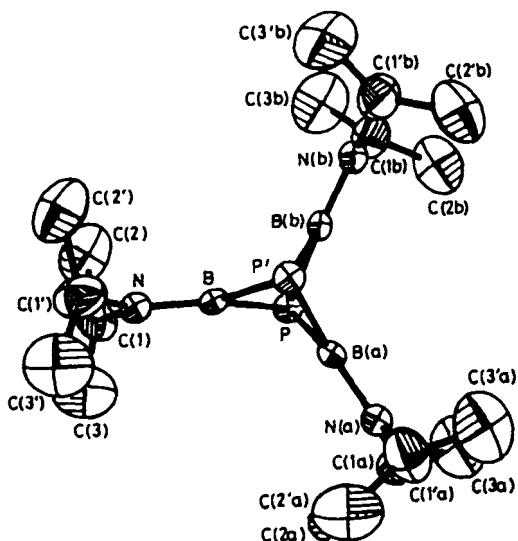


Abb. 12. Struktur der ersten Käfigverbindung **41** mit dreifach koordiniertem Bor und Phosphor [25].

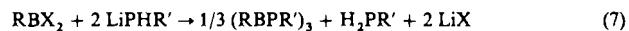
Phosphor<sup>[25]</sup>. Sie hat ein trigonal-bipyramidales  $\text{B}_3\text{P}_2$ -Grundgerüst. Der B-P-Abstand ist mit 1.969(8) Å etwas größer als in den viergliedrigen Ringen. Der B-N-Abstand von 1.34(2) Å entspricht einer starken B-N- $\pi$ -Überlappung, die eine B-P-Mehrfachbindung verhindert.

## 5. Mögliche Aromatizität in B-P-Ringen; acyclische Systeme mit Delokalisierung

### 5.1. Benzol- oder Borazinanalogia

Die vorangegangene Diskussion hat gezeigt, daß, abgesehen von wenigen ungewöhnlichen Ausnahmen, die Mehrzahl der bislang bekannten Ringe mit *endo*-B-P-Verknüpfung auch Bindungen zwischen Bor und exocyclischen  $\text{NR}_2$ -Gruppen aufweist, die zumeist Delokalisierung oder dative  $\pi$ -Bindung zwischen Phosphor und Bor wirkungsvoll verhindert. In den beiden Fällen ohne Aminosubstituenten am Bor wurde das Ausbleiben der Delokalisierung mit der Bildung einer energetisch ungünstigen antiaromatischen

„Cyclobutadien“-Struktur des Moleküls<sup>[20b, 33, 34]</sup> begründet. Umgekehrt sollte ein sechsgliedriger Ring mit dreifach koordinierten, alternierenden B- und P-Atomen ausgedehnte Delokalisierung aufweisen, da in diesem Fall drei der  $\pi$ -MOs bindenden Charakter hätten. Man fand, daß bei geeigneter Größe der Substituenten am Bor und am Phosphor in der Reaktion (7) gute Ausbeuten an sechsgliedrigen Ringen



vom Typ **34** erhalten wurden<sup>[20]</sup>. Die Struktur eines der Produkte zeigt Abbildung 13.

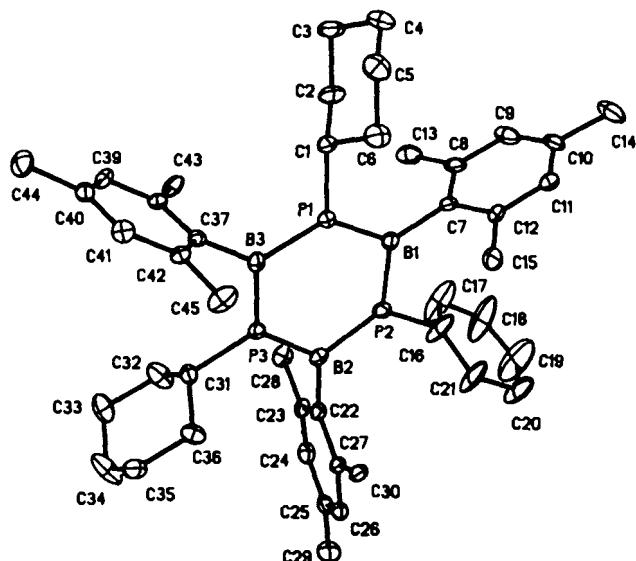
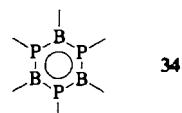


Abb. 13. Struktur des Borazin-Analogons ( $\text{MesBPcyclo-C}_6\text{H}_{11}$ )<sub>3</sub> **34b** im Kristall [20]. Die B-P-Bindungen sind alle gleich lang (1.84 Å).

Die wichtigsten Merkmale der Ringe sind: a) die  $\text{B}_3\text{P}_3$ -Einheit und die sechs *ipso*-Kohlenstoffatome der Substituenten sind coplanar; b) alle B-P-Bindungslängen sind im wesentlichen gleich; c) die B-P-Bindungen sind kurz (ca. 1.84 Å). Diese Strukturdaten belegen eindeutig eine erhebliche Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare am Phosphor über das sechsgliedrige Ringsystem **34**.



Die strukturellen Unterschiede zwischen diesen Systemen und den organosubstituierten viergliedrigen Ringen<sup>[20b, 33, 34]</sup> in Abschnitt 4.3 sind augenfällig. In letzteren sind die Phosphorzentren pyramidal und die B-P-Bindungen etwa 1.9 Å lang. Auch spektroskopisch sind bedeutende Unterschiede festzustellen. So zeigen z. B. die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten große Differenzen der chemischen Verschiebungen von vier- und sechsgliedrigen Ringen (Tabelle 2). Auch bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten treten interessante Abweichungen auf. Bei den acyclischen B-P-Verbindungen und dem  $\text{B}_2\text{P}_2$ -Vierring streuen die Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen *ortho*-

und *para*-Methylprotonen der Mesylgruppe um einen Mittelwert von  $\Delta\delta \approx 0.2$ . Im Gegensatz dazu wurden für die benzolartigen Verbindungen Differenzen von  $\Delta\delta = 0.42 - 0.75$  beobachtet. Eine mögliche Erklärung wäre ein induzierter Ringstrom im  $B_3P_3-\pi$ -System (Abb. 14). Im Zusammen-

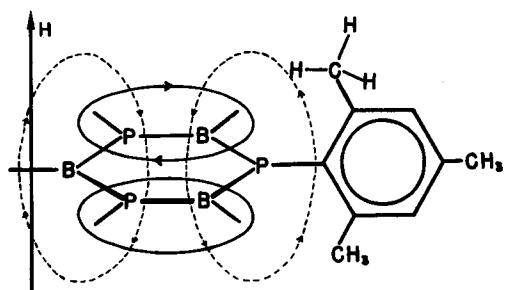
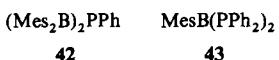


Abb. 14. Mögliche Ursache der ungewöhnlich großen Differenz der chemischen Verschiebungen von *ortho*- und *para*-Methylprotonen der Mesylgruppen.

hang mit dem möglichen aromatischen Charakter der  $B_3P_3$ -Gruppierung sollte man sich erinnern, daß B-P-Bindungen nicht sehr polar sind; somit könnte die geringe Polarität des  $B_3P_3$ -Ringes einen Ringstrom begünstigen. Der Nachweis des aromatischen Charakters dieser Verbindungen erfordert aber noch anspruchsvollere spektroskopische Untersuchungen und theoretische Berechnungen.

## 5.2. Acyclische $\pi$ -Systeme

Es sind noch weitere  $\pi$ -Systeme mit B-P-Gerüsten synthetisiert worden; so ist über mehrere Analoga des Allyl-Kations und -Anions mit  $B_2P$ - bzw.  $BP_2$ -Einheiten mit einer Vielfalt an Substituenten berichtet worden<sup>[22, 23]</sup>. Beispiele sind **42** (Abb. 15) und **43**, die sich durch einfache Salzelimini-



nierung synthetisieren ließen<sup>[22]</sup>. Das Allyl-Kation-Analogon **42** hat eine zweizählige Drehachse in Richtung der P-C-Bindung. Die Gruppierung  $CPB_2$  ist somit planar, aber die Planarität bezieht auch die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome an jedem Boratom mit ein. Der Winkel BPB ist mit  $133^\circ$  leicht aufgeweitet. Zwar ist trigonal-planar koordinierter Phosphor ein bekanntes Strukturmerkmal zahlreicher Phosphhandylmetallkomplexe des Typs  $RP[\text{M}(\text{CO})_n]_2$ <sup>[47]</sup>, doch unterscheidet sich der Phosphor in **42** hiervon grundlegend, da er vier Elektronenpaare in seiner Valenzschale hat. Drei davon werden für  $\sigma$ -Bindungen zu einem Kohlenstoff- und zwei Boratomen gebraucht, das übrige Paar steht für  $\pi$ -Donorbindungen in die leeren p-Orbitale der Boratome zur Verfügung. In den verbrückten Metallphosphandiylen tritt der Phosphor umgekehrt als  $\pi$ -Acceptor auf. Die Planarität der  $B_2PC_5$ -Gruppierung in **42** ist ein starkes Indiz für  $\pi$ -Bindung in der BPB-Einheit. Diese  $\pi$ -Bindung erreicht ein Maximum durch die parallele Ausrichtung der drei p-Orbitale, obwohl dabei die sterische Belastung aufgrund der Coplanarität der fünf Organogruppen und des kurzen B-P-Abstands von  $1.871(2)$  Å beträchtlich zunimmt.

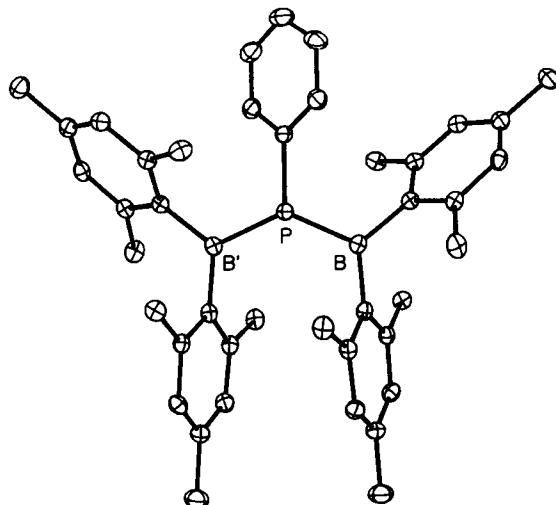


Abb. 15. Struktur des Allylkation-Analogons ( $\text{Mes}_2\text{B})_2\text{PPh}$  **42** im Kristall [22]. Die Anordnung  $B_2PC(ipso)_2$  ist planar, die B-P-Bindungslänge beträgt  $1.871(2)$  Å, der Winkel BPB  $131.0(2)^\circ$ .

Im Allyl-Anion-Analogon **43** ist das Bor planar koordiniert mit B-P-Abständen von  $1.879(2)$  und  $1.901(2)$  Å; die Phosphorzentren sind in diesem Fall jedoch pyramidal. Die B-P-Abstände sind etwas ungleich, und dementsprechend ist auch die Pyramidalisierung geringfügig verschieden<sup>[22]</sup>. Die B-P-Abstände in **42** und **43** sind mit dem MO-Schema der Allylgruppe in Einklang, wobei in **43** das zusätzliche Elektronenpaar ein nicht-bindendes Orbital besetzt. Der etwas längere der beiden B-P-Abstände von **43** ( $1.901$  Å) ist mit größerer gegenseitiger Abstoßung der Elektronen konsistent. Herstellung und Strukturen der Verbindungen **44** und **45**<sup>[23]</sup> zeigen, daß die elektronischen Eigenschaften der Sub-

stituenten am Bor deutlich den Grad der Mehrfachbindung  $P \rightarrow B$  beeinflussen. Für **44** mit Br als Substituenten (−I-Effekt, Abb. 16) ergibt sich ein mittlerer B-P-Abstand von

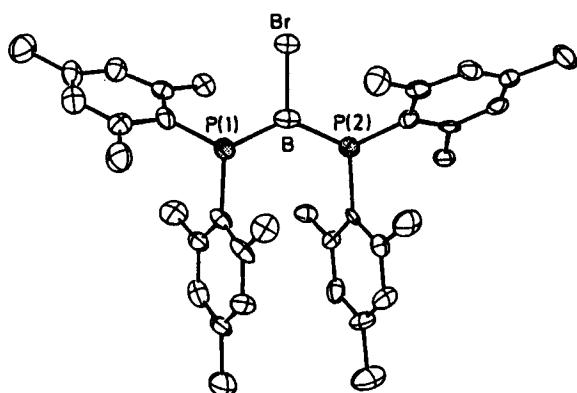
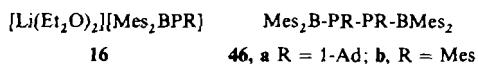


Abb. 16. Struktur des Allylianion-Analogons  $\text{BrB}(\text{PMes}_2)_2$  **44** im Kristall [23]. Die B-P-Abstände von ca.  $1.83$  Å sind aufgrund des −I-Effekts des Halogens recht kurz.

$1.83$  Å, während dieser Wert im OEt-Derivat (+M) **45**  $1.93$  Å beträgt.

Es konnten noch weitere B-P-Analoga von Kohlenstoffverbindungen hergestellt werden. Als Vorstufe von Phosphidoliganden diente das Salz **16**, das wegen des „P → B-Effekts“ verminderte Neigung zur Verbrückung aufweist. Bei Reaktionen von **16** mit Übergangsmetallhalogeniden wurde festgestellt, daß die Phosphidogruppe zu den 1,2-Diboryldiphosphanen **46** oxidiert werden konnte<sup>[24]</sup>. Diese Verbin-



dungen begründen eine neue Klasse von Diphosphanen mit einer Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften (Abb. 17). Am auffälligsten sind die kurzen P-P-Bindungen (ca. 2.11 Å) und

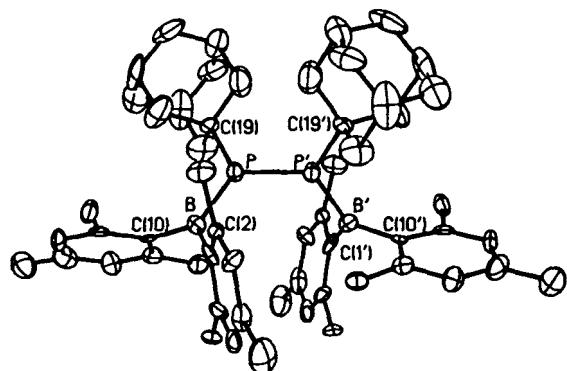
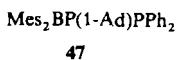


Abb. 17. Struktur des Butadien-Analogons ( $\text{Mes}_2\text{BP}(1\text{-Ad})_2$ ), **46a** [24]. Die P-P-Einfachbindung ist mit ca. 2.1 Å extrem kurz.

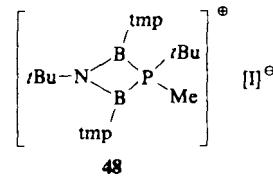
die planaren Phosphor- und Borzentren. Die Analogie zwischen diesen Verbindungen und Butadien liegt auf der Hand. Der Verdrillungswinkel zwischen den beiden Phosphorebenen beträgt jedoch circa  $70^\circ$ , so daß kaum eine konjugative Wechselwirkung zwischen den beiden B-P- $\pi$ -Systemen besteht. Die Kürze der P-P-Bindungen könnte der veränderten Hybridisierung (annähernd  $\text{sp}^2$ ) des Phosphors zugeschrieben werden. Die Überlappung dieser  $\text{sp}^2$ -Hybride mag zu kürzeren P-P-Bindungen führen als in normalen Diphosphanen, deren P-P-Abstände etwa 2.22 bis 2.23 Å betragen. Bei letzteren ist der s-Anteil der bindenden Orbitale geringer als im  $\text{sp}^3$ -Hybrid (zwischen  $\text{sp}^3$  und  $\text{p}^3$ ), da die Winkel am Phosphor generell kleiner sind als der Tetraederwinkel. Interessanterweise hat das „gemischte“ Diphosphan **47** mit einem normalen P-gebundenen Phosphoratom und einem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten B-gebundenen Phosphoratom eine P-P-Bindungslänge von 2.173(2) Å<sup>[33]</sup>, die nahe dem aus 2.11



und 2.22 bis 2.23 Å für eine P-P-Bindung interpolierten Wert liegt. Diese Strukturdaten legen nahe, daß ungefähr die Hälfte der bei P-P-Doppelbindungen (Länge ca. 2.02 Å) beobachteten Kontraktion auf Umhybridisierung, der Rest auf p-p- $\pi$ -Überlappung beruht. Im Gegensatz dazu können bei CC-Doppelbindungen nur 25–30 % der Verkürzung einer Umhybridisierung zugeschrieben werden.

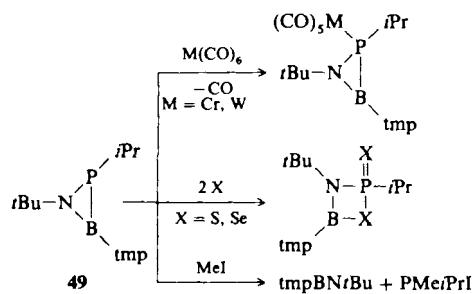
## 6. Untersuchungen zur Reaktivität

Da viele der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Verbindungen erst in jüngster Zeit entdeckt worden sind, steht die Erforschung ihrer Chemie noch ganz am Anfang. In vielen Fällen sind Bor-Phosphor-Verbindungen luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die in Abschnitt 5.1 vorgestellten quasiaromatischen Verbindungen reagieren indessen nur langsam (einige Tage in „nassem“ THF) mit Wasser zu B-O-Verbindungen und primären Phosphanen<sup>[20]</sup>. Mit Brom setzen sich die Ringsysteme rasch zu  $\text{RPBr}_2$  und  $\text{RBBR}_2$  um. Die viergliedrigen 1,3-Diphosphadiboretane gehen eine interessante Photolysereaktion zu anellierten Ringsystemen wie **37a** ein (Abb. 11)<sup>[42]</sup>. Das verwandte viergliedrige 1,3,2,4-Azaphosphadiboretan-Gerüst ist ebenfalls untersucht worden<sup>[40]</sup>. Ein Derivat bildet mit Methyliodid das Methylphosphoniumsalz **48**, das durch  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie Elementaranalyse charakterisiert wurde<sup>[40]</sup>. Über das einsame Elektronenpaar am Phosphor



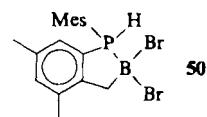
kann sich ein  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex bilden. Selen verdrängt die iPrP-Einheit aus dem Ring; es resultiert ein viergliedriger  $\text{NB}_2\text{Se}$ -Cyclus.

Auch das dreigliedrige Ringsystem **49** ist zu einer Vielfalt von Reaktionen befähigt, z. B. mit  $\text{M}(\text{CO})_6$ , S, Se oder  $\text{MeI}$ <sup>[41]</sup>. Diese einfachen Reaktionen zeigen deutlich,

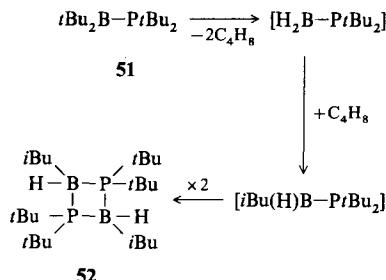


daß in **49** das freie Elektronenpaar am Phosphor ungehindert verfügbar ist; seine Wechselwirkung mit dem p-Orbital des Bors ist dagegen fast völlig zu vernachlässigen.

Substanzen mit Bindungen zwischen vierfach koordiniertem Bor und Phosphor sind in der Regel sehr stabil. Wird aber ein koordinativ ungesättigter Zustand herbeigeführt, können Umlagerungs- und Eliminierungsreaktionen auftreten. So wurde z. B. beim Versuch der Synthese von  $\text{Br}_2\text{BPMes}_2$  der neuartige Heterocyclus **50** erhalten, der wohl



durch C-H-Bindungsaktivierung in einer der *ortho*-CH<sub>3</sub>-Gruppen des Mesitylsubstituenten entstanden ist<sup>[23]</sup>. C-H-Aktivierung vereitelte auch die Synthese des Phosphinoborans **51**; in diesem Fall wurde das Dimer **52** isoliert<sup>[48]</sup>. Die vorgeschlagene Reaktionssequenz umfaßt eine doppelte Eliminierung (Retro-Hydroborierung) von Isobuten, gefolgt von einer anti-Markovnikov-Hydroborierung und Dimerisierung zum Produkt **52**.



## 7. Ausblick

Mehrere Jahrzehnte nach den ersten Berichten über Phosphinoborane und Boran-Phosphan-Addukte werden nun die ersten Verbindungen mit Bor-Phosphor-Mehrachbindungen untersucht. Es mutet schon ironisch an, daß exotische Verbindungen mit (isoelektronischen) Kohlenstoff-Silicium-Doppelbindungen einige Jahre vor ihren einfachen Bor-Phosphor-Gegenstücken, den Phosphinoboranen, isoliert und strukturell charakterisiert worden sind. Auf dieser Linie liegt auch, daß selbst die Synthese der den Borazinen entsprechenden Bor-Phosphor-Verbindungen lange auf sich warten ließ, obwohl sie nichts Schwierigeres als die Zugabe zweier Äquivalente LiPPh zu R'BH<sub>2</sub> erfordert. Die ersten Ergebnisse zeigen bereits, daß hier noch viel Interessantes zu entdecken ist. Die Synthese stabiler Verbindungen des Typs RBPR', das heißt B-P-Analoga der Iminoborane, ist ein naheliegendes Ziel. Auch die Koordinationschemie der bereits bekannten Verbindungen und die Synthese einer großen Vielfalt von B-P-Käfigverbindungen sind erfolgversprechende Gebiete. Aus den bisherigen Befunden geht deutlich hervor, daß die Substituenten am Bor einen sehr starken Einfluß auf die B-P-Mehrachbindungen haben können. So werden in den meisten Fällen, in denen Stickstoff am Bor gebunden ist, keine oder nur geringe Mehrachbindungsanteile der B-P-Bindung beobachtet, befindet sich dagegen ein elektronenziehender Substituent am Bor, wird die  $\pi$ -Bindung zum Phosphor verstärkt. Es sollte daher möglich sein, den B-P-Mehrachbindungscharakter durch Wahl geeigneter Substituenten sehr genau zu steuern.

## Ergänzung (3. April 1990)

Inzwischen wurden auch Spezies mit zweifach koordiniertem Bor und Bor-Phosphor-Mehrachbindungen beschrieben. In den Anionen der kristallinen Salze K<sub>3</sub>BP<sub>2</sub> und K<sub>3</sub>BAs<sub>2</sub> betragen die Bindungslängen B-P und B-As 1.767 bzw. 1.868 Å<sup>[49]</sup>. Diese kurzen Abstände sind in Einklang mit früheren Vorhersagen<sup>[10]</sup> und zweifach koordiniertem, sp-hybridisiertem Bor.

*Der Autor dankt seinen zahlreichen im Literaturverzeichnis genannten Mitarbeitern, die viele der beschriebenen Experi-*

*mente mit großem Geschick und Eifer durchführten. Ebenso sei der National Science Foundation für die finanzielle Förderung gedankt.*

Eingegangen am 12. September 1989 [A 758]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Frank Bringewski, Heidelberg

- [1] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59 (1926) 2215.
- [2] K. Niedenzu, J. W. Dawson: *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer, Berlin 1965.
- [3] J. R. Wasson in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, Borverbindungen, Teil 3*, Springer, Berlin 1975, S. 93.
- [4] G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* 1961, 1000.
- [5] G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* 1961, 5053.
- [6] A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3872; A. B. Burg in J. F. Liebman, A. Greenberg, R. E. Williams (Hrsg.): *Advances in Boron and the Boranes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 1.
- [7] A. D. Tevebaugh, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 302.
- [8] W. D. English, *Chem. Abstr.* 57 (1962) 11239; US-Pat. 3 035 095.
- [9] D. A. Brown, C. G. McCormack, *J. Chem. Soc.* 1964, 5385.
- [10] a) R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6817; b) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, *ibid.* 111 (1989) 1306.
- [11] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 431 (1977) 61.
- [12] a) M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 18; b) M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *ibid.* 474 (1981) 31.
- [13] A. M. Arif, J. E. Boggs, A. H. Cowley, J.-G. Lee, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6083.
- [14] C. Couré, J. Escudé, B. Garrigues, M. Lazraq, J. Satgé, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 1230.
- [15] R. A. Bartlett, X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Phosphorus Sulfur* 20 (1987) 245.
- [16] M. Baudler, M. Hintze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 522 (1985) 184.
- [17] A. M. Arif, A. M. Cowley, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 889.
- [18] a) P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2681; b) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *ibid.* 121 (1988) 871.
- [19] J. Escudé, C. Couré, M. Lazraq, B. Garrigues, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 13 (1987) 379.
- [20] a) H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1270; b) *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 144.
- [21] X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4616.
- [22] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3919.
- [23] H. H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, K. Mundl, S. König, C. Krüger, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 373.
- [24] D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6887.
- [25] G. L. Wood, E. N. Duesler, C. K. Narula, R. T. Paine, H. Nöth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 496.
- [26] Der Radius von Bor ist Gegenstand einer Kontroverse [10a], die durch Berücksichtigung der Koordinationszahl zu einem guten Teil beigelegt werden kann. Der Wert 0.82 Å scheint sinnvoll für dreifach koordiniertes Bor. So haben zum Beispiel Substanzen mit Bindungen zwischen dreifach koordiniertem Bor und Kohlenstoff B-C-Bindungslängen von circa 1.58–1.60 Å [20a]. Zieht man den gemeinsam akzeptierten Kohlenstoffradius von 0.77 Å ab, dann erhält man einen Wert von 0.81–0.83 Å für Bor. Größere Abstände beobachtet man bei vierfach koordiniertem Bor. Typische B-P-Abstände für solche Verbindungen liegen um etwa 2.0 Å, entsprechend einem effektiven Radius von 0.9 Å für vierfach koordiniertes Bor.
- [27] O. Gropen, *J. Mol. Struct.* 36 (1977) 111. Weitere neuere Rechnungen: E. Magnusson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5235; *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 735; J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1987, 487.
- [28] J. M. Lehn, B. Münsch, *Mol. Phys.* 23 (1972) 91. Die Gegenwart von Substituenten wie etwa Silylgruppen kann aber überaus starke Auswirkungen auf die Inversionsbarriere haben, z.B. im Silylphosphan Me<sub>2</sub>SiPh(iPr)<sub>2</sub> 18.9 kcal mol<sup>-1</sup>, siehe R. D. Baehler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4759 und A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang, K. Mislow, *ibid.* 93 (1971) 6507. Diese Untersuchungen zeigen, daß es eine starke Korrelation zwischen der Elektronegativität des Substituenten und der Inversionsbarriere gibt. Vermutlich kann die Erniedrigung der Barriere in Phosphinoboranen in gewissem Maß der geringen Elektronegativität der Borylgruppe zugeschrieben werden. Es sei jedoch bemerk, daß die berechneten und experimentellen Inversionsbarrieren dieser Verbindungen mit 8–11 kcal mol<sup>-1</sup> wesentlich niedriger sind als die der Silylverbindungen, obwohl die Elektronegativität des Bors (2.01) größer ist als die des Siliciums (1.74) [29].
- [29] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958) 264.
- [30] H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2302; J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 297; A. Peiter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 620.

- [31] R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 1916; M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541.
- [32] A. Pelter, B. Singaram, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 635.
- [33] D. C. Pestana, P. P. Power, unveröffentlicht.
- [34] H. V. R. Dias, D. C. Pestana, M. Petrie, P. P. Power, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- [35] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, unveröffentlicht.
- [36] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 270; 110 (1984) 440; *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 73.
- [37] M. A. Natiello, J. A. Medrano, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 180; *ibid.* 110 (1984) 445.
- [38] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 31 (1987) 123.
- [39] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1045.
- [40] P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, W. Rattay, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1439.
- [41] P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* 122 (1989) 423.
- [42] P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 7.
- [43] M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 99 (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 781.
- [44] D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 121 (1988) 565.
- [45] H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 555 (1987) 79.
- [46] M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 100 (1988) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 399.
- [47] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 406.
- [48] H. H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* 361 (1989) C25.
- [49] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Hartweg, *Angew. Chem.* 102 (1990) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 65.

## WUT ZUR LÜ KE



**Fehlt schon wieder Ihre VCH-Zeitschrift?  
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos  
auf dem neuesten Stand sein.  
Mit jedem Heft dabei –**

***das Abo bringt's***



Tel. (06201) 602216, Postfach 101161, D-6940 Weinheim