

Synthese und Strukturbestimmung von $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_3$ und $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_4$

B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann und H. Binder*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

E. Fluck

Frankfurt a. M., Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1993.

Professor Ernst-Otto Fischer zum 75. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. Das bei der Spaltung des Dreiringes $(i\text{-Pr})_2\text{BN}(t\text{-BuP})_2$ mit Kalium gebildete Diphosphid $\text{K}(t\text{-Bu})\text{P}=\text{BN}(i\text{-Pr})_2=\text{P}(t\text{-Bu})\text{K}$ reagiert bei -78°C mit $t\text{-BuPCl}_2$ unter Ringerweiterung zu $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_3$, $-1,2,3\text{-Tri-}t\text{-butyl-triphospha-diisopropyl-aminoboretan}$, (1) — mit einem P_3B -Ringgerüst. In analoger Weise entsteht bei der Reaktion zwischen $\text{K}(t\text{-Bu})\text{P}=(t\text{-BuP})_2=\text{P}(t\text{-Bu})\text{K}$ und $(i\text{-Pr})_2\text{NCl}_2$ das

P_4B -Ringsystem $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_4$ — $1,2,3,4\text{-Tetra-}t\text{-butyl-tetraphospha-5-diisopropylaminoborolidin}$, (2) —. 1 und 2 konnten in reiner Form isoliert, NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. 1 zeigt bei 200 K zwei Konformationsisomere; bei 2 konnten ^{31}P - $^{10,11}\text{B}$ -Isotopieverschiebungen nachgewiesen werden.

Synthesis and Structure Analysis of $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_3$ and $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_4$

Abstract. The diphosphide $\text{K}(t\text{-Bu})\text{P}=(t\text{-BuP})_2=\text{P}(t\text{-Bu})\text{K}$ obtained by the cleavage reaction of the 3-membered ring system $(i\text{-Pr})_2\text{BN}(t\text{-BuP})_2$ with potassium reacts with $t\text{-BuPCl}_2$ at -78°C under ring expansion to form the P_3B ring system $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_3$ — $1,2,3\text{-tri-}t\text{-butyl-tri-phospha-4-diisopropyl-aminoboretane}$, (1). — The 5-membered P_4B ring system $(i\text{-Pr})_2\text{NB}(t\text{-BuP})_4$ — $1,2,3,4\text{-tetra-}t\text{-butyl-tetraphospha-5-diisopropylaminoborolidine}$, (2) — is formed from

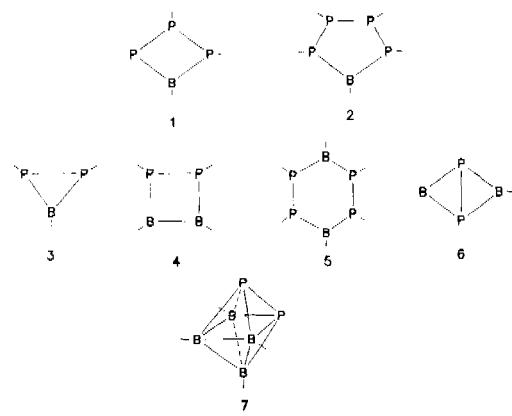
$\text{K}(t\text{-Bu})\text{P}=(t\text{-BuP})_2=\text{P}(t\text{-Bu})\text{K}$ and $(i\text{-Pr})_2\text{NCl}_2$ analogous to the above reaction. 1 and 2 could be obtained in a pure form and characterized NMR spectroscopically and by X-ray structure analysis. 1 shows at 200 K two conformation isomers; for 2 ^{31}P - $^{10,11}\text{B}$ -isotopic shifts could be identified.

Keywords: P_3B and P_4B ring systems; NMR data; crystal structure

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Darstellung von Heterocyclopolyphosphanen gelang uns kürzlich die Synthese eines Triphosphaboretans 1 mit einem P_3B -Ringgerüst sowie eines Tetraphosphaborolidins 2 mit einem P_4B -Ringgerüst. Von binären Phosphor-Bor-Heterocyclen mit direkten P—P-Bindungen sind bisher die monocyclischen Ringsysteme 3, 4 und 5 [1—3], der Bicyclus 6 [4] sowie die closo-Clusterverbindung 7 [5] beschrieben worden (Schema 1). Von diesen konnten nur die Verbindungen 3, 6 und 7 durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.

Der Reaktionstyp, der zur Synthese von 1 bzw. 2 führte, entspricht einer Cyclokondensation. Prinzipiell sollten

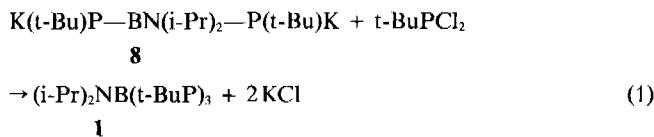


Schema 1

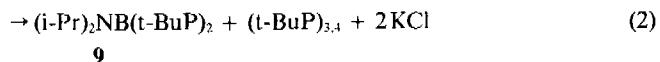
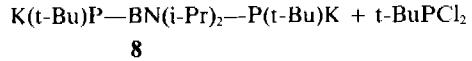
danach sowohl Ringsysteme unterschiedlicher Ringgröße als auch solche mit variierender Elementkombination möglich sein. Über die Darstellung und Charakterisierung von **1** und **2** wird im folgenden berichtet.

Darstellung von (i-Pr)₂NB(t-BuP)₃ (1)

Der Heterocyclus **1** wurde durch eine [3 + 1]-Cyclokonensation von Bis(kalium-t-butyl-phosphino)-diisopropylaminoboran **8** [6] mit t-BuPCl₂ [7] dargestellt, Gl. (1).



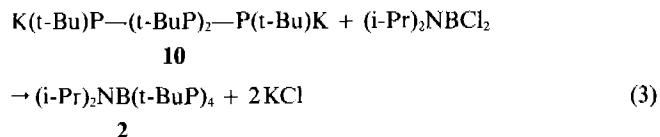
Die Umsetzung wird in n-Hexan bei –78 °C unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur durchgeführt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt bei Raumtemperatur ein AB₂-Spinsystem, das von **1** herührt (s. NMR-Teil); für δ¹¹B wurde ein Wert von 48,1 ppm ermittelt; die zugehörige Linienbreite beträgt im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum 210 Hz. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man außerdem noch die Signale von (t-BuP)_n, (n = 3, 4) [8] und (i-Pr)₂NB(t-BuP)₂ [1]. Die Entstehung der Nebenprodukte (ca. 20%) ist auf eine Redoxreaktion zurückzuführen, Gl. (2).



Nach dem Einengen der Reaktionslösung kann **1** in kristalliner Form erhalten werden.

Darstellung von (i-Pr)₂NB(t-BuP)₄ (2)

Der Aufbau des P₄B-Fünfringsystems (2) gelang in analoger Weise durch eine [4 + 1]-Cyclokonensation. Als P₄-Komponente wurde 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetra-t-butyl-tetraphosphoran **10** [9] eingesetzt, das mit (i-Pr)₂NBCl₂ [10] nach Gl. (3) reagiert.



Die Reaktion verläuft überwiegend unter Bildung von **2**, auch hier findet eine Redoxreaktion statt (vgl. Gl. (2)), die zu den Nebenprodukten (t-BuP)_n, (n = 3, 4) führt. Weitere Nebenprodukte, die gleichzeitig bei der Enthalogenierung der Borkomponente entstehen, wurden nicht näher charakterisiert. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung liefert ein AA'BB'-Spinsystem, das von

Tabelle 1 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von **1** und **2** [13]

	1	2
emp. Formel, Molmasse/a.u.	P ₃ BNC ₁₈ H ₅₁ , 375,26	P ₄ BNC ₂₂ H ₅₀ , 463,351
Kristallgröße/mm ³	0,1 × 0,1 × 0,4	0,3 × 0,3 × 0,2
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppcc	Pbca (Nr. 61), Z = 8	C2/c (Nr. 15), Z = 4
Gitterkonstanten/10 ² pm	a = 9,008(4) b = 17,548(8) c = 30,069(9)	a = 11,296(7) b = 17,281(2) c = 15,271 (3) β = 103,96(3)
Zellvolumen/10 ⁶ pm ³	V = 4753(3)	V = 2893(2)
d ₀₀ /g · cm ⁻³	1,049	1,064
lin. Absorptionskoeffizient μ _{MoKα} /cm ⁻¹	1,8	2,6
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator, MoKα, Szintillationszähler	
Scanart	ω-Scan	ω-Scan
Meßtemperatur/°C	–70	–80
Meßbereich/°	2 ≤ 2θ ≤ 44	2 ≤ 2θ ≤ 60
Datenbereich	0 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 18 0 ≤ l ≤ 31	–15 ≤ h ≤ 15 0 ≤ k ≤ 24 0 ≤ l ≤ 21
gem. Reflexe	8174	4407
davon symmetrieeinunabhängig	2923	4215
davon berücksichtigt	1569 (I > 3σ(I))	2871 (I ≥ 3σ(I))
Zahl der verfeinerten Parameter	331	201
R	0,045	0,053
R _w	0,048	0,056
Güte der Anpassung	0,40	1,05
Restelektronendichten Δρ _{min} /e/10 ⁶ pm ³	–0,29	–0,45
Δρ _{max} /e/10 ⁶ pm ³	0,26	0,61
Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmsystem NRCVAX [11]		

2 herrührt. Für $\delta^{11}\text{B}$ wurde 61,1 ppm ermittelt; dieser Wert liegt im Bereich des dreifach koordinierten Bors; die Halbwertsbreite der ^{11}B -Linie beträgt 280 Hz ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum).

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von **1** und **2** deuten auf eine geringe elektronische Abschirmung der Boratome in beiden Ringen hin und zeigen damit nur eine schwache BN- π -Wechselwirkung an. Danach sollte die Rotation um die exocyclische BN-Bindung bei Raumtemperatur im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht gehindert sein, (s. jedoch NMR-Teil).

Die Kristall- und Molekülstrukturen des $\text{P}_3\text{BNC}_{18}\text{H}_{41}$, **1** und des $\text{P}_4\text{BNC}_{22}\text{H}_{50}$, **2**

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten wurde jeweils ein blaßgelber Einkristall von **1** bzw. **2** ausgewählt und auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer bei ca. -70°C bzw. -80°C vermessen. Die Meßparameter und kristallographischen Daten sind in Tab. 1 aufgelistet.

Strukturlösung und -verfeinerung

Alle Rechnungen zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programmpaket NRCVAX [11] unter Verwendung der Atomformfaktoren für neutrale Atome durchgeführt. Für beide Kristallstrukturen wurden aufgrund der Reflexstatistik die zentrosymmetrischen Raumgruppen, die aus den systematischen Reflexauslösungen ermittelt wurden, zur Strukturrechnung herangezogen. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit

Tabelle 2 Ortsparameter und isotrope Temperatursfaktoren B_{iso} [10^4 pm^2] für **1**

Atom	x	y	z	B_{iso}
P1	0,1107(2)	0,44356(9)	0,17130(5)	2,39(7)
P2	-0,0697(2)	0,51946(9)	0,14873(5)	2,38(7)
P3	0,1976(2)	0,4526(1)	0,10285(5)	2,71(7)
B	0,0710(9)	0,5422(4)	0,1005(2)	2,7(3)
N	0,0571(8)	0,5988(3)	0,0682(2)	3,5(3)
C1	0,0205(9)	0,3465(4)	0,1744(2)	3,6(4)
C2	-0,0627(8)	0,5990(4)	0,1924(2)	2,8(3)
C3	0,4021(8)	0,4719(4)	0,1116(2)	4,0(3)
C4	0,174(1)	0,6059(5)	0,0334(3)	4,9(4)
C5	-0,076(1)	0,6480(5)	0,0674(2)	5,2(5)
C21	-0,076(1)	0,5612(4)	0,2381(2)	4,0(4)
C22	-0,198(1)	0,6499(5)	0,1862(3)	4,8(4)
C23	0,078(1)	0,6447(4)	0,1901(3)	3,8(4)
C11	0,142(1)	0,2895(6)	0,1799(3)	6,4(6)
C12	-0,075(1)	0,3244(5)	0,1346(3)	4,4(4)
C13	-0,077(1)	0,3479(5)	0,2164(3)	6,1(5)
C41	0,281(2)	0,6711(8)	0,0412(3)	8,8(7)
C42	0,117(1)	0,6069(6)	-0,0142(3)	5,9(5)
C51	-0,194(1)	0,6223(6)	0,0350(4)	6,0(5)
C52	-0,043(2)	0,7329(5)	0,0638(3)	7,7(7)
C31	0,480(1)	0,4679(7)	0,0662(3)	6,0(5)
C32	0,465(1)	0,4084(7)	0,1403(3)	6,4(6)
C33	0,436(1)	0,5483(6)	0,1341(3)	5,7(5)

direkten Methoden mit dem Programm SOLVER [11]. Es konnten die Positionen der P-, B-, N- und C-Atome ermittelt und anschließend durch least-squares-Verfahren (volle Matrix) verfeinert werden. Nach Freigabe anisotroper thermischer Parameter wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen die Wasserstoffpositionen erhalten. Auch diese wurden in die least-squares-Verfeinerung einbezogen (außer H122 (**2**)). Die isotropen Temperatursfaktoren der Wasserstoffatome wurden dabei auf einen Wert von $B_{\text{iso}} = 6,3 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ fixiert. Die Verfeinerung wurde so lange fortgeführt, bis für alle Parameter das Verhältnis $shift/error < 0,001$ war. Die Güte der Strukturbestimmung wurde durch die Berücksichtigung eines Extinktions-Koeffizienten nicht beeinflußt.

Tabelle 3 Ortsparameter und isotrope Temperatursfaktoren B_{iso} [10^4 pm^2] für **2**

Atom	x	y	z	B_{iso}
P1	0,57245(7)	0,19568(4)	0,16587(5)	2,43(3)
P2	0,56496(7)	0,31681(4)	0,20664(5)	2,13(3)
B	0,5	0,1372(3)	0,25	2,3(2)
N	0,5	0,0552(2)	0,25	3,0(1)
C1	0,7455(3)	0,1798(2)	0,1987(2)	3,2(1)
C2	0,4711(3)	0,3632(2)	0,0996(2)	2,7(1)
C3	0,5124(4)	0,0123(2)	0,1676(3)	4,1(2)
C11	0,8047(4)	0,2412(3)	0,1522(4)	5,1(2)
C12	0,7992(4)	0,1875(4)	0,2995(3)	6,9(3)
C13	0,7781(6)	0,1025(3)	0,1660(6)	8,5(4)
C21	0,3476(4)	0,3253(2)	0,0619(2)	3,8(2)
C22	0,5471(4)	0,3588(2)	0,0292(2)	3,7(2)
C23	0,4537(5)	0,4478(2)	0,1221(3)	4,2(2)
C31	0,5935(5)	-0,0593(2)	0,1812(4)	5,9(3)
C32	0,3862(6)	-0,0073(3)	0,1066(4)	6,4(3)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **1**

Abstände [100 pm]	Winkel [°]
P1—P2	2,208(2)
P1—P3	2,208(2)
P1—C1	1,889(7)
P2—B	1,967(7)
P2—C2	1,917(6)
P3—B	1,943(8)
P3—C3	1,892(8)
B—N	1,396(9)
N—C4	1,49(1)
N—C5	1,48(1)
C1—C11	1,49(1)
C1—C12	1,52(1)
C1—C13	1,54(1)
C2—C21	1,532(9)
C2—C22	1,52(1)
C2—C23	1,50(1)
C3—C31	1,54(1)
C3—C32	1,52(1)
C3—C33	1,53(1)
C4—C41	1,52(2)
C4—C42	1,52(1)
C5—C51	1,51(2)
C5—C52	1,52(1)
P2—P1—P3	86,03(8)
P2—P1—C1	104,0(2)
P3—P1—C1	105,3(2)
P1—P2—B	82,8(2)
P1—P2—C2	101,8(2)
B—P2—C2	109,7(3)
P1—P3—B	83,4(2)
P1—P3—C3	103,2(2)
B—P3—C3	115,6(3)
P2—B—P3	100,8(3)
P2—B—N	126,9(6)
P3—B—N	130,9(5)
B—N—C4	119,0(6)
B—N—C5	120,0(6)
C4—N—C5	120,9(6)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **2**, symmetrieequivalente Atome sind durch Apostroph gekennzeichnet

Abstände [100 pm]	Winkel [°]
P1—P2	2,191(1)
P1—B	1,962(2)
P1—C1	1,917(4)
P2—P2'	2,201(2)
P2—C2	1,898(3)
B—N	1,416(5)
N—C3	1,496(4)
C1—C11	1,517(5)
C1—C12	1,518(6)
C1—C13	1,502(6)
C2—C21	1,522(5)
C2—C22	1,532(4)
C2—C23	1,526(4)
C3—C31	1,524(5)
C3—C32	1,542(7)
P2—P1—B	104,8(1)
P2—P1—C1	99,8(1)
B—P1—C1	108,4(1)
P1—P2—P2'	104,36(4)
P1—P2—C2	102,16(9)
P2'—P2—C2	101,7(1)
P1—B—P1'	118,0(2)
P1—B—N	121,0(1)
B—N—C3	119,7(2)
C3—N—C3'	120,5(3)

Beschreibung und Diskussion der Molekülstrukturen

Die Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren für **1** und **2** sind in Tab. 2 und 3 angegeben. Daraus berechnete ausgewählte Bindungslängen sowie wichtige Bindungswinkel sind in Tab. 4 und 5 aufgelistet.

Die Molekülstrukturen von **1** und **2** sowie das Numerierungsschema sind in Abb. 1 a, 1 b und 2 dargestellt.

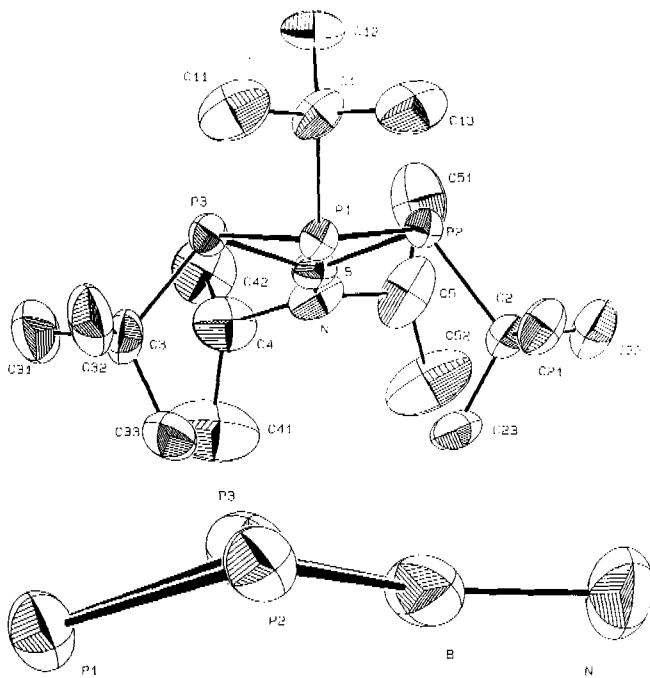


Abb. 1 a) Darstellung der Molekülstruktur von **1** in der Blickrichtung P1—B—N und Numerierungsschema. Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. b) die N—B—P2—P3—P1-Gruppierung zeigt die Faltung des P₃B-Vierringes sowie die schwache Pyramidalisierung am B-Atom

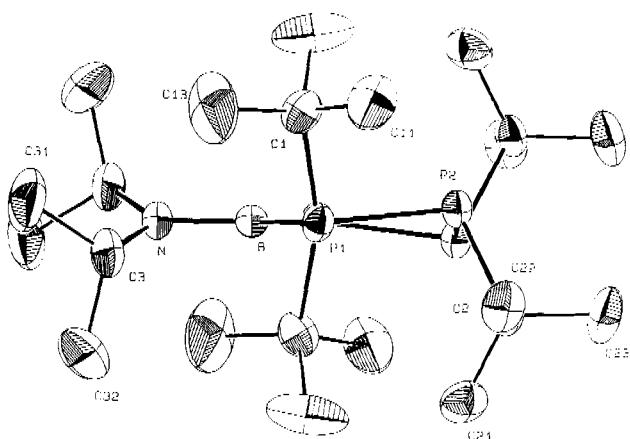


Abb. 2 Darstellung der Molekülstruktur von **2** senkrecht zur B—N-Bindung und Numerierungsschema. Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet

Verbindung **1** liegt im Feststoff als Molekül ohne Eignungssymmetrie vor, während man bei **2** eine zweizählige Achse durch die B=N-Bindung beobachtet. Im Gegensatz zu dem von Fehér et al. beschriebenen Dreiring (t-BuP)₂BN*Et*₂ [12] ist diese Symmetrie hier exakt gegeben.

Wichtigstes Merkmal von **1** und **2** ist das nicht planare, chirale Ringsystem. Bedingt durch die Zentrosymmetrie der Raumgruppen Pbca und C₂/c werden beide enantiomorphen Formen zu gleichen Anteilen in der Elementarzelle beobachtet. Durch das Vorliegen abgewinkelter Ringe wird offensichtlich die auftretende Ringspannung so weit wie möglich kompensiert. Bei beiden Molekülen sind die t-Butylgruppen an benachbarten Phosphoratomen transständig angeordnet, die Verkippung der Ringe und die Konformation der t-Butylgruppen steht in Analogie zu den Nichtmetall-Homocyclen der Elemente der 15. Gruppe. Obwohl man für die B=N-Bindung Doppelbindungscharakter erwartet, beobachtet man für **1** keine ideal planare Koordination des Boratoms. Es ist um 11,6(9) pm aus der von seinen direkten Nachbarn N, P₂ und P₃ beschriebenen Ebene ausgelenkt. Auch die Bindungslängen d_{B-N} liegen nicht bei dem für eine Doppelbindung erwarteten Wert von 131 pm. Mit $d_{B-N} = 139,6(9)$ pm (**1**) bzw. $d_{B-N} = 141,6(5)$ pm (**2**) sind sie jedoch geringer als der Bindungsabstand im hexagonalen Bornitrid ($d_{B-N} = 144,6$ pm) und deutlich kleiner als der Abstand für eine Bor—Stickstoff-Einfachbindung ($d_{B-N} = 151$ pm). Der im Vergleich zu **2** kürzere B—N-Abstand in **1** hat seine Ursache in sterischen Abstoßungen zwischen den Substituenten am Stickstoff und am Phosphor. Damit beträgt der kürzeste Abstand eines Methyl-C-Atoms der am Phosphor gebundenen t-Butylgruppe zu einem der zentralen C-Atome der Isopropylreste am Stickstoff für **1** 374 pm (C₂₂—C₅), aber für **2** nur 339 pm (C₁₃—C₃). So lässt sich die Zunahme der Bor—Stickstoff-Bindungslänge vom Dreiring N—(BP₂)

($d_{B-N} = 138,2(3)$ pm [12]) über den Vierring ($d_{B-N} = 139,6(9)$ pm) zum Fünfring ($d_{B-N} = 141,6(5)$ pm) mit der zunehmenden sterischen Abstoßung der N-Substituenten und der t-Butylsubstituenten der zum Bor benachbarten Phosphoratome erklären. Grund dafür ist die Aufweitung des P—B—P-Winkels von $72,0(1)^\circ$ (Dreiring [12]) über $100,8(3)^\circ$ (Vierring) auf $117,99(22)^\circ$ (Fünfring).

Die Torsion der B=N-Bindung wird deutlich, wenn man die nächsten Bindungspartner, also die Phosphoratome des Rings und die C-Atome der Isopropylreste, betrachtet. Für **1** werden als Diederwinkel für $P_2-B-N-C_5 = 1,6(4)^\circ$ und für $P_3-B-N-C_4 = 14,8(4)^\circ$ berechnet, in **2** beträgt der Wert für $C_3-N-B-P_1 = 22,3(1)^\circ$. Während in **2** bedingt durch die Molekülsymmetrie die beiden B—P-Bindungen äquivalent sind ($d_{B-P} = 196,2(2)$ pm), ergeben sich für **1** zwei unterschiedliche Abstände. Diese sind aufgrund der verschiedenen Diederwinkel verständlich. So findet man $d_{B-P_2} = 196,7(7)$ pm und $d_{B-P_3} = 194,3(8)$ pm. Damit liegen die B—P-Abstände ebenso wie die P—P-Abstände (vgl. Tab. 4) im Bereich typischer Einfachbindungen für diese Elemente.

Dagegen ist die Winkelsumme am Bor ein relativ unempfindliches Kriterium, um Abweichungen von der Idealgeometrie zu erkennen. Sie beträgt $358,6 (1,4)^\circ$ für **1** bzw. $360,0 (0,4)^\circ$ für **2**. Dennoch zeigen die einzelnen Bindungswinkel in 1 z. T. recht große Abweichungen vom Idealwert 120° , nämlich $100,8(3)^\circ$ für P_2-B-P_3 , $126,9(6)^\circ$ für P_2-B-N und $130,9(5)^\circ$ für P_3-B-N . Die Abwinkelung des BP_3 -Vierrings beträgt für die Normalen der Ebenen $P_2-P_1-P_3$ und P_2-B-P_3 $29,6(4)^\circ$.

Die Unterschiede in den beiden P—B-Bindungen und den nicht äquivalenten Substituenten am Stickstoff äußern sich auch in den NMR-Spektren von **1** deutlich, (s. NMR-Teil).

NMR-Spektren von **1** und **2**

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des P_3B -Heterocyclus **1** besteht bei 300 K aus einem scharfen Triplet und einem doppelt so intensiven Dublett, dessen ca. 60 Hz breite Linien im Gegensatz zu **2** (siehe unten) auf eine Rotationsbehinderung des $N[CH(CH_3)_2]_2$ -Substituenten um die B—N-Achse hinweisen (siehe Abb. 3 und l.c. [2]).

Wegen der fehlenden Symmetrie des Moleküls (siehe Abb. 1 a) ist dieses ^{31}P -Spektrum als AMX-Spinsystem zu interpretieren, bei dem die beiden am Bor gebundenen Phosphoratome P_M und P_X nahezu isochron sind (AXX'-Näherung; Bezeichnung der Atome siehe Tab. 6). $\delta^{31}P_M$ und $\delta^{31}P_X$ von **1** liegen erwartungsgemäß zwischen den ^{31}P -chemischen Verschiebungen von $(t\text{-BuP})_2[BN(CH_3)_2]_2$ ($-23,2$ ppm [2]) und $(t\text{-BuP})_4$ ($-57,8$ ppm [9]). Der vergleichsweise kleine $^1J(PP)$ -Betrag von 127 Hz belegt wie beim Heterocyclus $(t\text{-BuP})_3Ge(C_6H_5)_2$ ($-152,6$ Hz [21]) und bei **2** (siehe unten) die trans-Stellung der t-Butylgruppen direkt benachbarter Phosphoratome.

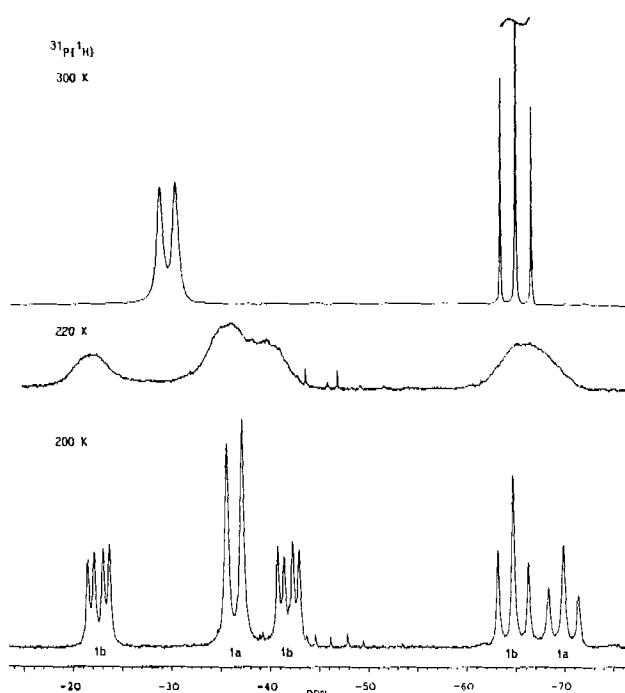
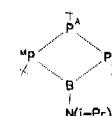


Abb. 3 81,015 MHz $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **1** bei 300 K in Toluol-d₈ (oben; die Mittellinie der 1:2:1 Triplettsstruktur ist nicht vollständig abgebildet). Bei 220 K deuten die beiden zusätzlichen Signale bei tieferen Feldstärken auf die Existenz von Stcreoisomeren hin (Mitte). Bei 200 K ist das AXX'-Spinsystem von **1a** und das AX-System von **1b** aufgelöst (unten; siehe Text)

Tabelle 6 ^{31}P -NMR-Daten des P_3B -Heterocyclus **1** bei 300 K und der beiden Isomeren **1a** und **1b** von **1** bei 200 K in Toluol-d₈ (i-Pr = $CH(CH_3)_2$; siehe Abb. 3)



$\delta^{31}P/\text{ppm}$			$^1J(PP); n = 1, 2$		
300 K ¹⁾	200 K		300 K ¹⁾	200 K	
1	1a	1b	1	1a ¹⁾	1b
P_A	-65,1	-69,8	-64,7	n=1: P_AP_M	127 126 127 ¹⁾
P_M	-29,7	-36,4	-22,6 ²⁾	P_AP_X	127 126 122 ²⁾
P_X	-29,7	-36,4	-41,8 ²⁾	n=2: P_MP_X	- - 52

¹⁾ näherungsweise AXX'-Spinsystem, siehe Text

²⁾ kann nicht zugordnet werden

Bei 200 K sind im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum in einer Toluol-d₈-Lösung zwei Isomere **1a** und **1b** im Verhältnis 1:1,3 zu unterscheiden (siehe Abb. 3 und Tab. 6). Jenes Isomer, das die beiden um ca. 5–7 ppm nach höherem Feld verschobenen Multipletts bei $-36,4$ ppm und $-69,8$ ppm erzeugt, die ihrerseits mit jenen bei 300 K

gemessenen vergleichbar sind (AXX'-Näherung), sei mit **1a** bezeichnet. **1a** ordnen wir der bei der Kristallstrukturanalyse gefundenen Konformation von **1** mit eingefrorener Rotation der $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Gruppe um die B—N-Achse zu (vgl. Abb. 1 a und 1 b). Bei dieser Konformation ist davon auszugehen, daß die geringe – im Kristallstrukturteil quantifizierte – Abweichung des Moleküls von der Idealsymmetrie nur solche Veränderungen in den Differenzen der beiden Abschirmungen von P_M und P_X verursacht, die innerhalb der Linienbreite von ca. 40 Hz (0,5 ppm) liegen. Das zweite Isomer **1b** zeigt bei 200 K ein ^{31}P -AMX-Spinsystem, dessen A-Teil wegen der geringen Unterschiede der beiden $^1\text{J}(\text{PP})$ -Beträge Triplottcharakter besitzt (siehe Tab. 6). Die relativ große ^{31}P -Verschiebungsdifferenz der Phosphoratome P_M und P_X des Isomers **1b** von 19,2 ppm kann nicht allein auf eine pyramidale Inversion am Bor zurückgeführt werden, da das Boratom nur wenig (11,6 pm siehe Strukturteil und Abb. 1 b) unterhalb der durch N, P_M und P_X aufgespannten Ebene liegt; bei einem „Durchschwingen“ des Boratoms durch diese Ebene sollte nur eine geringfügige Veränderung der Molekülgeometrie und damit von $\delta^{31}\text{P}_M$ und $\delta^{31}\text{P}_X$ zu erwarten sein.

In dem gewinkelten P_3B -Heterocyclus **1a** ($29,6^\circ$), bei dem P_M und P_X ca. 17,8 pm [22] oberhalb der durch den Vierring gelegten Ausgleichsebene AE liegen (siehe Abb. 1 b), können Librationsschwingungen [23] auftreten, bei denen die t-Butylgruppen an den Phosphoratomen P_M und P_X stets unterhalb der durch das N-Atom und die beiden zugehörigen Methin-C-Atome aufgespannten Ebene NC_2 verbleiben. Diese Libration kann bei 200 K so eingefroren sein, so daß P_M und P_X unterhalb sowie P_A oberhalb von AE liegen. Damit kommt es zu einer räumlichen Annäherung der an P_M und P_X gebundenen t-Butylsubstituenten, die ihrerseits zu einer Vergrößerung der Torsion der B=N-Bindung führen sollte (siehe Abb. 1 a und Strukturteil). Dieser Sachverhalt bedeutet, daß AE und NC_2 stärker gegeneinander verdreht sind und so eine deutliche Veränderung der räumlichen Anordnung bzw. Abschirmung von P_M und P_X relativ zu **1a** entsteht, **1b** wäre also jenes „eingefrorene“ Konformationsisomer, bei dem die PC-Bindung der drei t-Butylgruppen AE nicht mehr berühren und der $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Substituent verglichen mit **1a** stärker verdreht einrastet.

Der P_3B -Heterocyclus **2** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -NMR-Tripelresonanzspektrum bei 300 K ein 24-Linien-AA'BB'-Spinsystem (siehe Abb. 4), dessen BB'-Teil im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund von Wechselwirkungen der Bor- und Phosphorkerne aus 6 ca. 25 Hz breiten Linien – bei tieferem Feld – besteht (Bezeichnungen der Phosphoratome siehe Tab. 7).

Dieser Befund erlaubt, die zu P_A und P_B gehörenden $\delta^{31}\text{P}$ -Werte festzulegen (vgl. l.c. [2, 4]). Da für die $^1\text{J}(\text{PP})$ - und $^2\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten von **2** unterschiedliche Größenordnungen zu erwarten sind [15], ist eine eindeutige Zuordnung der vier P—P-Kopplungen

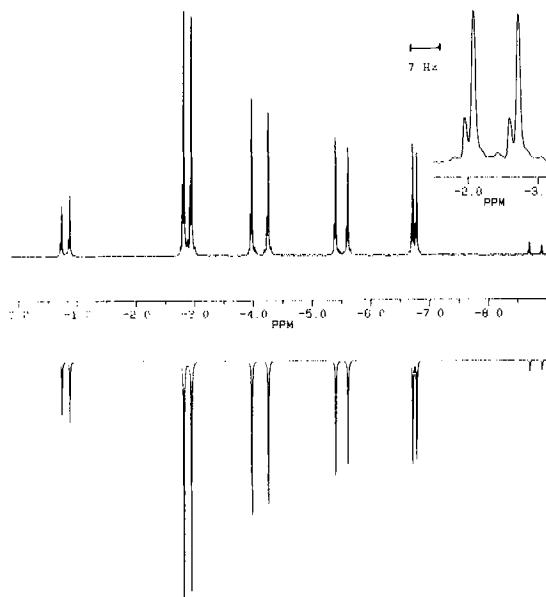


Abb. 4 81,015 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Hochfeldteilspektren des AA'BB'-Spinsystems von **2** bei 300 K in Toluol-d₈ (oben) und simuliertes Halbspektrum (unten). Die jeweils neben den Hauptlinien bei tieferem Feld liegenden Signale geringerer Intensität sind dem ^{10}B -Isotopomeren von **2** zuzuordnen (Ausschnitt rechts oben; siehe Text). Der Frequenzbalken gehört nur zum Spektrenausschnitt

Tabelle 7 ^{31}P -NMR-Parameter des ^{11}B -Isotopomeren von **2** bei 300 K in Toluol-d₈ („trans-trans-trans“-Isomer bezüglich der t-Butylgruppen; i-Pr = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

δ/ppm	$^1\text{J}/\text{Hz}$	$^2\text{J}/\text{Hz}$
$P_A; P_A$ -4,45	$P_A P_A$ -285,0	$P_A P_B$ -16,2
$P_B; P_B$ +4,75	$P_A P_B$ -289,0	$P_B P_B$ -15,7

des AA'BB'-Systems möglich (siehe Tab. 7). Die Größe der beiden $^1\text{J}(\text{PP})$ -Beträge bestätigt die trans-Stellung der t-Butylgruppen benachbarter Phosphoratome im Ring („trans-trans-trans“-Isomer), da bei cis-ständigen Substituenten für $^1\text{J}(\text{PP})$ größere Beträge zu erwarten wären [3, 14, 16]. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von **2** tritt bei 203 K und bei 380 K keine Veränderung des Spektrentyps auf, so daß im Gegensatz zu **1** (siehe oben) von einer bezogen auf die NMR-Zeitskala unbehinderten Rotation der $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Gruppe um die Bor-Stickstoffachse auszugehen ist. $\delta^{31}\text{P}_A$ und $\delta^{31}\text{P}_B$ ändern sich im untersuchten Temperaturintervall von 177 K um weniger als 3,0 ppm bzw. 3,7 ppm, wobei eine Temperaturerhöhung jeweils zu einer Verschiebung nach tieferem Feld führt. Die Änderung der einzelnen J-Beträge liegt unter

3 Hz. Bemerkenswert ist, daß $\delta^{31}\text{P}_A$ und $\delta^{31}\text{P}_B$ von **2** im Verschiebungsbereich der Cyclopentaphosphane liegen [15].

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von **2** ist bei 300 K neben dcn zwölf Hochfeldlinien des AA'BB'-Systems jeweils bei tieferem Feld im Abstand von 1,9 Hz (0,023 ppm) ein weiteres weniger intensives Signal zu erkennen (siehe Abb. 4); im Tieffeldteil treten dagegen keine vergleichbaren Linien auf. Diese Signale sind aus Intensitätsgründen als AA'BB'-Halbspektrum aufzufassen; das zugehörige zweite Halbspektrum bei tieferem Feld fällt mit jenem von **2** zusammen. Bei 203 K ist jedoch dieses zweite AA'BB'-Spektrum vollständig zu sehen. Die Phosphoratome des Stereoisomers von **2** mit einer „trans-cis-trans“-Reihenfolge der vier aufeinanderfolgenden t-Butylgruppen würden ebenfalls ein AA'BB'-Spinsystem bilden [17]. Beim Monocarbacyclopophosphor (PCH₃)₄CH₂ wurde ein solches „trans-cis-trans“-Isomer nachgewiesen [18]. Da jedoch ${}^1\text{J}(\text{PP})|_{\text{cis}} > {}^1\text{J}(\text{PP})|_{\text{trans}}$ ist (siehe oben) und die beiden $\delta^{31}\text{P}$ -Werte eines „trans-cis-trans“-Isomers sich von jenen von **2** deutlich unterscheiden müßten, kann im Einklang mit der Sperrigkeit der t-Butylsubstituenten die Existenz eines solchen Stereoisomers des P₄B-Heterocyclus in Lösung ausgeschlossen werden.

Die Intensitäten zweier entsprechender Linien der beiden gemessenen AA'BB'-Systeme verhalten sich ungefähr wie 4:1 (siehe Abb. 4). Dies entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem natürlichen Isotopenverhältnis der ¹¹B- und ¹⁰B-Kerne (4,107 [19]). Deshalb kann das weniger intensive AA'BB'- ${}^{31}\text{P}$ -Spektrum dem ¹⁰B-Isotopomeren von **2** („trans-trans-trans“-Isomer) zugeordnet werden. Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse, da bislang wenig Isotopieeffekte bei Borverbindungen bekannt sind [20]. Überraschend ist, daß bei 300 K nur ein sekundärer ¹⁰B-¹¹B-Isotopieeffekt über zwei Bindungen bei den Phosphoratomen P_A und P_{A'} von +0,02 ppm zu erkennen ist (siehe Abb. 4), während bei 203 K dieser Effekt zwar unverändert +0,02 ppm beträgt, gleichzeitig aber für die Isotopieverschiebung $\delta\text{P}_B(^{10}\text{B}) - \delta\text{P}_B(^{11}\text{B})$ über eine Bindung +0,04 ppm gefunden wird.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer AM 200 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten aufgenommen. Die Spektrensimulation wurde mit Hilfe des PANIC-Programms (Bruker-Software) durchgeführt. Negative δ -Werte bedeuten eine Verschiebung zu höherer Feldstärke relativ zum Standard, (${}^{31}\text{P}$: 85%ige wäßrige H₃PO₄; ${}^{11}\text{B}$: BF₃ · O(C₂H₅)).

1,2,3-Tri-t-butyl-triphosphpha-4-diisopropylaminoboretan (1)

Zu einer Lösung von 2,26 g (6,2 mmol) K₂[(i-Pr)₂NB(t-BuP)₂] [6] in 30 ml THF wird bei -78 °C unter intensivem Rühren in-

nerhalb von 30 min eine Lösung von 0,98 g (6,2 mmol) t-Butyl-dichlorphosphoran [7] in 10 ml n-Hexan getropft. Danach läßt man unter Rühren die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man vom Niederschlag rasch ab (KCl) und wäscht noch insgesamt dreimal mit je 5 ml n-Hexan. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt als Rückstand ein hellgelbes Öl, welches im Kühlschrank kristallin wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 3 ml n-Hexan bei -20 °C fällt **1** in Form schwach gelber Kristalle an. Ausbeute: 0,56 g (24%).

C₁₈H₄₁BNP₃ (374,8); C 57,54 (ber. 57,63); H 10,87 (10,94); N 3,70 (3,74)%.

1,2,3,4-Tetra-t-butyl-tetraphosphpha-5-diisopropylaminoborolidin (2)

Zu einer Suspension von 3,26 g (7,6 mmol) K₂[(t-BuP)₄] **10** [9] in 40 ml n-Hexan wird bei -78 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 1,38 g (7,6 mmol) (i-Pr)₂NBCl₂ [10] in 15 ml n-Hexan getropft. Danach läßt man unter Rühren die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man den Niederschlag rasch ab (KCl und unumgesetztes **10**) und wäscht noch dreimal mit je 5 ml n-Hexan nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt als Rückstand ein gelbes Öl, aus dem **2** bei -20 °C in wenig n-Hexan in Form intensiv gelber Kristalle anfällt. Ausbeute: 1,52 g (43,2%).

C₂₂H₅₀BNP₄ (463,35); C 56,86 (ber. 57,05); H 10,59 (10,81); N 2,96 (3,03)%.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG für Chemikalienspenden. Der eine von uns (B.R.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

Literatur

- [1] M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, Z. Naturforsch. **33b** (1978) 355
- [2] M. Baudler, M. Hintze, Z. anorg. allg. Chem. **522** (1985) 184
- [3] M. Baudler, A. Marx, Z. anorg. allg. Chem. **474** (1981) 18
- [4] P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, J. Organomet. Chem. **355** (1988) 7
- [5] W. Haubold, W. Keller, G. Sawitzki, Angew. Chem. **100** (1988) 958; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 925
- [6] M. Baudler, G. Kupprat, Z. anorg. allg. Chem. **533** (1986) 146
- [7] A. Wold, J. K. Ruff, Inorg. Synth. **14** (1973) 4
- [8] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. **31b** (1976) 1305
- [9] K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. **99** (1966) 1320
- [10] D. W. Aubrey, M. F. Lappert, M. K. Majundav, J. Chem. Soc. **1962**, 4088
- [11] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, J. Appl. Crystallogr. **22** (1989) 384
- [12] M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, Z. anorg. allg. Chem. **474** (1981) 31
- [13] Die vollständigen Listen der Ortsparameter und anisotropen thermischen Parameter für P, N, C und B sowie weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für

- wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57385, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden
- [14] *J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert*, J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 6498; Erratum: J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 1643
- [15] *J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Yi-Hung Tsay*, Z. Naturforsch. **37b** (1982) 797
- [16] *J. P. Albrand, J. B. Robert*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 644
- [17] Für das Isomer mit „cis-trans-trans“-ständigen t-Butylgruppen an benachbarten Phosphoratomen wäre ein ABCD-Spinsystem im ³¹P{¹H, ¹¹B}-NMR-Spektrum zu erwarten.
- [18] *M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth, D. Koch*, Z. anorg. allg. Chem. **435** (1977) 21
- [19] *H. Friebolin*, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 2
- [20] *P. E. Hansen*, Progr. NMR Spectrosc. **20** (1988) 207; Ann. Rep. NMR Spectrosc. **15** (1983) 105
- [21] *M. Baudler, H. Suchomel*, Z. anorg. allg. Chem. **506** (1983) 22
- [22] Folgende Abstände von AE gelten gemäß Numerierung von Abb. 1 b: B 20,3 pm; P1 15,2 pm; P2 – 17,7 pm; P3 – 17,9 pm
- [23] Eine Inversion des P₃B-Ringes bezüglich der Phosphoratome ist insbesondere wegen der sperrigen t-Butylgruppen nicht anzunehmen (vgl. l.c. [1] und *H. Binder, P. Melidis, S. Söylemez, G. Heckmann*, Phosphorus, Sulfur, Silicon **64** (1992) 1)

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Binder, Dr. G. Heckmann, Dr. A. Pfützner,
Dipl.-Chem. B. Riegel, Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart