Beiträge zur Chemie des Phosphors, 80 [1] Über die Phosphor-Bor-Dreiringverbindung $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 80 [1]
About the Phosphorus Boron Three-Membered Ring Compound $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$

Marianne Baudler, Anna Marx und Josef Hahn
Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

Professor Franz Fehér zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **33b**, 355–360 (1978); eingegangen am 18. Januar 1978

1,2-Di-*tert*-butyl-3-di-*iso*-propylamino-1,2,3-diphosphaborirane, Heterocyclophosphanes,
Three-membered Ring Compounds, Cyclo-3-bora-1,2-diphosphanes, Diphosphaboracyclopropanes

The first three-membered P_2B heterocycle, 1,2-di-*tert*-butyl-3-di-*iso*-propylamino-1,2,3-diphosphaborirane (1,2-di-*tert*-butyl-3-di-*iso*-propylamino-1,2-diphospha-3-bora-cyclopropane) (**1**), was synthesized by the reaction of $\text{K}(t\text{-Bu})\text{P}-\text{P}(t\text{-Bu})\text{K}$ with $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ in *n*-hexane at -40°C . **1** is stable at room temperature under inert conditions. The heterocyclophosphane **1** was characterized by elemental analysis, cryoscopic molecular mass determination, mass, IR, and NMR spectroscopy. The corresponding results confirm the monomeric structure with a cyclic P_2B skeleton. No indication for a dimerization of **1** could be observed between $+50$ and -140°C . Further information about the structure of **1** was obtained by temperature dependent ^{31}P and ^{13}C NMR spectra. Accordingly the *t*-butyl groups are situated on both sides of the P_2B ring. Furthermore the arrangement at the boron atom is pyramidal due to the small endocyclic angle in the P_2B ring. In consequence two configurations **1a** and **1b** are formed which undergo rapid exchange by inversion at the boron atom above $\approx -100^\circ\text{C}$. The ^{31}P high field chemical shift is not consistent with a notable π back-donation from phosphorus to boron in the diphosphaborirane.

Im Zusammenhang mit unseren Studien über Phosphor-Dreiringverbindungen [2–6] (Cyclotriphosphane, Triphosphirane, Triphosphacyclopropane) interessierte die Frage nach der Existenz von Verbindungen mit P_2B -Ringgerüst. Borhaltige monocyclische Dreiringverbindungen wie auch Bor-Phosphor-Heterocyclen mit P–P-Bindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Im folgenden wird über einen ersten Vertreter dieser Substanzklassen, nämlich über die Synthese und Eigenschaften von 1,2-Di-*tert*-butyl-3-di-*iso*-propylamino-1,2,3-diphosphaboriran (1,2-Di-*tert*-butyl-3-di-*iso*-propylamino-1,2-diphospha-3-bora-cyclopropan, 1,2-Di-*tert*-butyl-3-di-*iso*-propylamino-cyclo-3-bora-1,2-diphosphan [7]), $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ (**1**), berichtet.

Darstellung von $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ (**1**)

Ein allgemeiner Weg zur Synthese von Heterocyclophosphanen ist die Reaktion von Dialkaliorganylphosphiden $\text{M}_2(\text{PR})_n$ ($n=2-4$) mit Ele-

mentdihalogeniden. Dabei entstehen jedoch – unabhängig von der Kettenlänge n des eingesetzten Phosphids – nahezu ausschließlich die beständigen Fünfring-Heterocyclophosphane $(\text{PR})_4\text{E}$ ($\text{E} = \text{CH}_2$ [8, 9], S [10], Se [11]). Verbindungen anderer Ringgröße lagern sich in Gegenwart der nucleophilen Phosphide $\text{M}_2(\text{PR})_n$ und des polaren Lösungsmittels Tetrahydrofuran rasch in die weniger reaktiven und vergleichsweise stabileren Fünfring-Heterocyclen um [9]. Für die erfolgreiche Synthese von Dreiring-Heterocyclen nach dem angegebenen Reaktionsprinzip war daher die Auffindung von geeigneten Bedingungen zur weitgehenden Ausschaltung dieser Ringumlagerungsreaktionen entscheidend.

Da wir bei den Cyclotriphosphanen, $(\text{PR})_3$, eine beträchtliche Stabilisierung des P_3 -Ringgerüsts gegenüber der Umwandlung in höhere Oligomere durch großvolumige Substituenten R feststellen konnten [4–6], erschienen für die Synthese eines P_2B -Heterocyclus als Substituent an den P-Atomen der *tert*-Butylrest und am Boratom die Di-*iso*-propylaminogruppe besonders geeignet. Letztere bewirkt eine zusätzliche Stabilisierung durch Erhöhung der Elektronendichte am Bor. Wird weiterhin berücksichtigt, daß die Ringumlagerungen der

Homo- und Heterocyclophosphane durch Nucleophile oder polare Lösungsmittel stark begünstigt werden [5, 9], so sollte während der Synthesereaktion die Einwirkung des basischen Phosphids auf bereits gebildeten Dreiring streng vermieden werden. Dies läßt sich durch eine heterogene Reaktion in einem unpolaren Solvens realisieren, in dem das Phosphid praktisch unlöslich ist. Schließlich war zu erwarten, daß durch eine relativ niedrige Umsetzungstemperatur die störenden Folgereaktionen – ebenso wie andere Nebenreaktionen – merklich zurückgedrängt werden können.

Aufgrund dieses Konzepts für die Synthese einer P_2B -Dreiringverbindung wurde die Reaktion von 1,2-Dikalium-1,2-di-*t*-butyl-diphosphid [1] mit Di-*i*-propylamino-dichlorboran [12] im Hinblick auf die Bildung von **1** eingehend untersucht. Wir fanden, daß die (2 + 1)-Cyclokondensation gemäß

oberhalb -50°C glatt abläuft. Die Bildung des Diphosphaborirans **1** ist $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch durch ein Singulett bei $-159,2$ ppm [13] und im ^{11}B -NMR-Spektrum durch ein breites Signal bei $+50,7$ ppm (gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) nachweisbar. Die systematische Variation von Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionszeit ergab folgendes:

1. In unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol, *n*-Pentan oder *n*-Hexan, erfolgt bei -40°C ein weitgehend einheitlicher Reaktionsablauf unter Bildung von **1**; innerhalb von mehreren Stunden ist die Umsetzung praktisch quantitativ.
2. Reaktionstemperaturen oberhalb -40°C und/oder polare Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, begünstigen die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere des schwer abtrennbaren Tetra-*t*-butylcyclotetraphosphan, $(t\text{-BuP})_4$.
3. **1** ist bei Raumtemperatur in Gegenwart beider Reaktanden über Tage beständig.
4. Gemische aus **1**, $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ und/oder $(t\text{-BuP})_4$ sind durch Hochvakuumdestillation nicht auftrennbar, da thermische Zersetzung von **1**, unter anderem in $(t\text{-BuP})_4$ und $(t\text{-BuP})_3$, erfolgt.

Zur präparativen Darstellung von **1** wird daher zweckmäßigerweise eine Suspension von überschüssigem $\text{K}_2(t\text{-BuP})_2$ in *n*-Hexan bei -40°C mit

$(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ unter ^{11}B -NMR-spektroskopischer Kontrolle umgesetzt [14]. Nach Abtrennung von Kaliumchlorid und mehrmaliger Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Hexan kann reines **1** in einer Ausbeute von 35% (Einzelheiten siehe „Experimentelles“) erhalten werden.

Eigenschaften, Spektren und Struktur von $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ (**1**)

1,2-Di-*tert*-butyl-3-di-*iso*-propylamino-1,2,3-diphosphaboriran (**1**) ist ein farbloses, zähes Öl, das bei $20\text{--}25^\circ\text{C}$ reversibel erstarrt. Bei -25°C unter Inertgas ist **1** monatelang beständig. Durch Luft-sauerstoff erfolgt Oxydation; bei Kontakt mit Zellstoff tritt Selbstentzündung ein. **1** löst sich in Ethern, Aromaten und Kohlenwasserstoffen, während mit Schwefelkohlenstoff, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen oder Wasser Zersetzung stattfindet. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, kryoskopische Molmasse-Bestimmung, Massenspektrum, IR-Spektrum und Kernresonanzspektren charakterisiert.

Die Molmasse ergab sich (kryoskopisch in Cyclohexan) zu 280 (theor. für $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$: 287,2). In Übereinstimmung damit entspricht im Massenspektrum (Feldionisation, Proben temperatur 30°C , Substanz mit A-Kohle vermischt) die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen und der zugleich größten Intensität (Hauptpeak m/e 287, I_{rel} 100) dem Molekülion $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2^+$ in der berechneten Isotopenverteilung. Die in geringem Umfang stattfindende Fragmentierung verläuft analog zu anderen Aminoborane[n] [15] bevorzugt unter Abspaltung der Aminogruppe (Signale für $(i\text{-Pr})_2\text{N}^+$ (100, 3), $(i\text{-Pr})_2\text{NH}^+$ (101, 20), $(i\text{-Pr})_2\text{NH}_2^+$ (102, 18) und deren weitere Fragmentierungsprodukte). Das demzufolge zu erwartende cyclische Bruchstück (m/e 187) ist jedoch nicht beobachtbar. Vielmehr treten die Ionen $(t\text{-BuP})_2\text{H}^+$ (177, 18) und $(t\text{-BuP})_2\text{H}_2^+$ (178, 7) auf, d. h. das Boratom wird aus dem Ring eliminiert und das entstehende Diphosphanfragment durch Wasserstoffeinfang stabilisiert. Daneben erscheint noch ein etwas intensiverer Peak für das Ion C_4H_9^+ (57, 24).

Das IR-Spektrum von **1** (siehe „Experimentelles“) weist eine mittelstarke Bande bei 662 cm^{-1} auf, die in den Spektren von $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ und $(t\text{-BuP})_3$ [4] nicht auftritt und nach den vorliegenden Erfahrungen [16] der P-B-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Dies wird durch das Vorhandensein

einer kurzwelligen Schulter bei 667 cm^{-1} für das ^{10}B -Isotop gestützt. Im Wellenzahlenbereich unterhalb 500 cm^{-1} sind vor allem zwei schwache Banden bei 460 und 358 cm^{-1} bemerkenswert, die sehr wahrscheinlich bevorzugt Schwingungen des P_2B -Molekelgerüsts entsprechen.

Weitergehende Aussagen zur Struktur von **1** ergeben sich aus den ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{11}B -Kernresonanzspektren.

Das $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $1,27\text{ ppm}$ für die *t*-Butylgruppen sowie zwei Dubletts (Zentrum bei $1,26$ bzw. $1,29\text{ ppm}$, Kopplungskonstante $7,2\text{ Hz}$) für die Methylprotonen und ein Septett (Zentrum bei $3,89\text{ ppm}$) für das Proton am sekundären C-Atom der *i*-Propylgruppen. Bei Nicht-Entkopplung der P-Kerne wird das Singulett der *t*-Butylprotonen in ein Pseudotriplett (Kopplung höherer Ordnung) aufgespalten.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur zwei Pseudotriplets, zentriert bei $32,2$ bzw. $29,5\text{ ppm}$, für die primären bzw. tertiären C-Atome der *t*-Butylgruppen (Tripletisierung durch C-P-Kopplung) sowie ein Signal bei $54,0\text{ ppm}$ für die sekundären und zwei Singuletts bei $24,5$ bzw. $24,0\text{ ppm}$ für die primären C-Atome der *i*-Propylgruppen. Diese Zuordnung ergibt sich aufgrund der chemischen Verschiebungen, der Aufspaltung durch C-P-Kopplung und der relativen Intensitäten der Signale; sie wurde durch „off resonance“-Entkopplung der Protonen bei gleichzeitiger Entkopplung der Phosphorkerne bestätigt. Erniedrigt man die Meßtemperatur (Lösungsmittel Dimethylether), so wird bei allen Linien des ^{13}C -Spektrums Austauschverbreiterung beobachtet. Bei -140°C ist der entsprechende dynamische Prozeß so weit eingefroren, daß im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum das Signal der sekundären C-Atome der *i*-Propylgruppen und das der tertiären C-Atome der *t*-Butylgruppen jeweils in zwei Singuletts bei $63,1$ und $44,8\text{ ppm}$ bzw. $29,7$ und $29,0\text{ ppm}$ aufgespalten sind. Für die primären C-Atome der *i*-Propylgruppen treten drei Singuletts bei $26,3$, $21,7$ und $20,5\text{ ppm}$ auf, von denen das erste deutliche Anzeichen einer weiteren Aufspaltung zeigt. Auch bei dem Signal für die primären C-Atome der *t*-Butylgruppen ist die zu erwartende Aufspaltung in zwei Singuletts noch unvollständig.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein Singulett bei $-159,2\text{ ppm}$, das damit in dem für Cyclotriphosphane [4–6, 17] charakteristischen Hochfeldbereich liegt. Bei Temperatur-

erniedrigung (Lösungsmittel *n*-Pentan oder Dimethylether) tritt unter gleichzeitiger Hochfeldverschiebung zunächst Linienverbreiterung ein, die unterhalb von -110°C zur Aufspaltung in ein AB-System führt, das die chemischen Verschiebungen $-153,8$ und $-182,1\text{ ppm}$ (in Me_2O) sowie die Kopplungskonstante $76,2\text{ Hz}$ aufweist (siehe Abb. 1). Eine Phosphor-Bor-Kopplung wurde nicht beobachtet.

Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Kernresonanzspektrum von $(t\text{-BuP})_2\text{BN}(i\text{-Pr})_2$ (**1**) in Dimethylether bei 233 K (oben) und 133 K (unten).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei $+450,7\text{ ppm}$ (gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) auf, das gegenüber dem von $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ um $19,8\text{ ppm}$ zu tieferem Feld verschoben ist. Der Borkern in **1** ist demnach vergleichsweise stärker entschirmt.

Die Gesamtheit der kernresonanzspektroskopischen Befunde bestätigt das Vorliegen des Diphosphaborirans **1**. Insbesondere ist eine Dimerisierung des Moleküls, die unter Ringerweiterung zu einem PBPPBP-Sechsring oder durch Wechselwirkung zweier B-N-Gruppierungen zu einem BNBN-Vierring führen könnte, mit Sicherheit auszuschließen. Die Sechsringverbindung müßte ein ^{31}P -NMR-

Signal bei *wesentlich* tieferem Feld ergeben [18, 19], das im Tieftemperaturspektrum außerdem nicht – wie beobachtet – zum AB-System, sondern zu einem AA'BB'-System aufspalten würde. Die Assoziation zum BNBN -Vierring ist von vornherein wenig wahrscheinlich, da auch das Di-*i*-propylamino-dichlorboran monomer vorliegt. Zudem sollten dabei zwei Isomere entstehen, die sich hinsichtlich der räumlichen Anordnung der *t*-Butylgruppen der Dreiringe zueinander unterscheiden. Dies steht im Widerspruch zu dem ^{31}P -Singulett bei Raumtemperatur und dessen Aufspaltung zum AB-System im Tieftemperaturspektrum. Daß der NMR-spektroskopisch beobachtete dynamische Prozeß nicht der Dimerisierung zum Vierring entspricht, wird auch durch den Nachweis der Konzentrations- und Lösungsmittelunabhängigkeit bestätigt. **1** ist demnach im gesamten untersuchten Temperaturbereich monomer.

Hinsichtlich der räumlichen Struktur von **1** ergibt sich im einzelnen, daß die *t*-Butylsubstituenten auf unterschiedlichen Seiten der P_2B -Ringebene liegen (Nichtäquivalenz der Methylgruppen des *i*-Propylsubstituenten trotz schneller Rotation um die B–N-Bindung bei Raumtemperatur). Durch Temperaturerniedrigung wird die Rotation um die B–N-Bindung eingefroren, was bei -140°C zur Dublettierung aller ^{13}C -NMR-Signale der *i*-Propylgruppen führt. Aus dieser Signalaufspaltung sowie aus der Dublettierung der ^{13}C -Signale der *t*-Butylgruppen folgt weiterhin, daß die $\text{P}_2\text{B}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ -Gruppierung nicht planar sein kann. Dies wird auch durch die Tieftempera-turaufspaltung des ^{31}P -Singulett zum AB-System bestätigt. Nichtplanarität des Molekelgerüsts bedeutet, daß die Substituenten am Stickstoff- oder/und am Boratom nicht in der Ebene angeordnet sind. Die relativ große Verschiebungsdifferenz der beiden P-Atome im ^{31}P -Tieftemperaturspektrum ist nun ein Indiz dafür, daß die entsprechende Aufspaltung sehr wahrscheinlich durch eine *nicht-planare Umgebung des Boratoms* verursacht wird. Die $(i\text{-Pr})_2\text{N}$ -Gruppe liegt demnach bei tiefer Temperatur ober- bzw. unterhalb des P_2B -Ring (Konfiguration **1a** bzw. **1b**), während sie bei Raumtemperatur rasch durch die Dreiringebene hindurchschwingt. Mit dieser Interpretation ist auch der beobachtete Temperaturbereich für das Einfrieren des betreffenden Inversionsvorganges zwanglos vereinbar; eine Behinderung der Stickstoff-

Inversion in der Dialkylaminogruppe sollte nämlich erst bei *wesentlich* tieferen Temperaturen erfolgen [20]. Offensichtlich wird die nicht-planare Anordnung der $\text{P}_2\text{B}-\text{N}$ -Gruppe und damit das Abweichen von der normalen sp^2 -Hybridisierung des Boratoms durch den kleinen endocyclischen PBP-Winkel im Dreiring erzwungen. Untersuchungen zur Bestimmung der Aktivierungsparameter für den betreffenden Inversionsprozeß sowie eine Röntgenstrukturanalyse von **1** sind im Gange.

Diskussion der Ergebnisse

Mit dem Diphosphaboriran **1** ist die erste Verbindung mit P_2B -Ringgerüst und damit zugleich die erste borhaltige monocyclische Dreiringverbindung synthetisiert worden. Der Ersatz eines $-\text{P}(t\text{-Bu})$ -Ringgliedes im Tri-*t*-butyl-cyclotriphosphan [4] durch eine $-\text{B}(\text{NR}_2)$ -Gruppe setzt offensichtlich die Stabilität des Dreiringgerüsts nicht entscheidend herab. Verbindung **1** ist außerdem ein Vertreter der in der Literatur noch nicht beschriebenen Bor-Phosphor-Heterocyclen mit P–P-Bindungen im Molekül [21].

Von besonderem Interesse an dem Diphosphaboriran **1** sind die sterische Situation und die Bindungsverhältnisse am Boratom. Der PBP-Winkel im Dreiring ist zwangsläufig wesentlich kleiner als der normale Bindungswinkel von 120° , so daß eine pyramidale Anordnung am Bor resultiert. Das Boratom ist gleichzeitig chiral, da die *t*-Butylgruppen an den P-Atomen auf unterschiedlichen Seiten der Dreiringebene liegen und als „vierter Substituent“ das vierte unbesetzte Orbital am Bor fungiert. Die für dreibindige Borverbindungen ungewöhnliche sterische Situation führt zur Bildung der beiden Konfigurationen **1a** und **1b**, die oberhalb $\approx -100^\circ\text{C}$ durch Inversion rasch ineinander übergehen. Das Diphosphaboriran **1** ist demnach die erste bekannte Verbindung mit pyramidalen Inversion am Bor. Im Gegensatz dazu konnte eine entsprechende Inversion am Phosphor weder in **1** noch in Cyclotriphosphanen [4–6] unterhalb der jeweiligen Zersetzungstemperaturen nachgewiesen werden.

Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Parameter von **1** und von $(t\text{-BuP})_3$ [4] zeigt beträchtliche Unterschiede. Während der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von **1** bei wesentlich höherem Feld und damit in dem normalen Cyclo-triphosphan-Bereich [4–6, 17] liegt, ist die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ungewöhnlich klein. Diese Unterschiede dürften einmal darauf zurückzuführen sein, daß die *t*-Butylgruppen in **1** *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Infolgedessen liegt keine gegenseitige Behinderung der Substituenten vor, die zu einer Tieffeldverschiebung wie beim $(t\text{-BuP})_3$ [4] führen könnte. Zum anderen sind wahrscheinlich die endocyclischen Bindungswinkel in **1** nicht nahezu gleich, wie dies im $(t\text{-BuP})_3$ [22] der Fall ist. Vielmehr ist zu erwarten, daß der PBP-Winkel deutlich größer und demzufolge die BPP- und PPB-Winkel merklich kleiner als 60° sind. Dies führt aufgrund der vorliegenden Erfahrungen [5] zu einer stärkeren Abschirmung der P-Kerne im Vergleich zum $(t\text{-BuP})_3$. Schließlich bewirkt auch die Substitution durch das elektropositive Bor eine gewisse Hochfeldverschiebung. Über die Ursache für die kleine $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante in **1** kann Näheres erst nach Kenntnis der genauen Molekülparameter aus der Röntgenstrukturanalyse ausgesagt werden.

Hinsichtlich der Bindungsverhältnisse im P_2B -Ring von **1** ergibt sich aus der Hochfeldlage der chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum, die mit der anderer phosphorhaltiger monocyclischer Dreiringverbindungen [5, 6, 17, 18, 23–25] vergleichbar ist, daß keine nachweisbare π -Rückbindung vom Phosphor an das Bor vorliegt. Offensichtlich sind die sterischen Verhältnisse für eine entsprechende Wechselwirkung zu ungünstig.

Die fehlende Tendenz zur Dimerisierung von **1** – weder zum PBPPBP -Sechsring noch zum BNBN -Vierring – ist ein eindeutiges Indiz für eine bemerkenswerte kinetische Stabilität. Die Ursache hierfür liegt zweifellos in der beträchtlichen Abschirmung des $\text{P} \rightarrow \text{B}$ -N-Gerüsts durch die raumerfüllenden Substituenten und durch die konfigurative Beweglichkeit am Bor.

Die nähere Untersuchung des reaktiven Verhaltens von **1** ist im Gange.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 5 der Fa.

Varian MAT und die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 457 aufgenommen.

Die Messung der Kernresonanzspektren erfolgte zum Teil mit einem Multikern-Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG. Die ^{31}P -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren wurden nach der PFT-Methode aufgenommen, wobei das Magnetfeld mittels externer Locksubstanz auf das Deuterium-Signal des C_6D_6 bei 13,812 MHz stabilisiert war, entsprechend den Resonanzfrequenzen von 36,434 MHz für ^{31}P , 22,631 MHz für ^{13}C und 28,877 MHz für ^{11}B . Weitere ^{31}P -PFT-NMR-Spektren wurden auf einem WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG aufgenommen (Feldstabilisierung auf das Deuterium-Signal des C_6D_6 bei 9,21 MHz, entsprechend einer ^{31}P -Resonanzfrequenz von 24,295 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind für ^{31}P auf 85-proz. H_3PO_4 , für ^{13}C auf TMS und für ^{11}B auf $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bezogen (*negatives* Vorzeichen für *Hochfeldverschiebung*). Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem modifizierten KIS 2 der Fa. Spectrospin AG nach der CW-Methode gemessen, wobei das Magnetfeld durch interne Locksubstanz auf das Protonen-Signal des C_6H_6 bei 90,000 MHz stabilisiert war. Die chemischen Verschiebungen sind in der üblichen Weise auf TMS bezogen.

*1.2-Dikalium-1.2-di-*t*-butyl-diphosphid* [1] wurde dargestellt durch Ringspaltung von $(t\text{-BuP})_4$ [26], dessen Ausbeute bei der Gewinnung aus $t\text{-BuPCl}_2$ und Natrium durch Umsetzung in siedendem Toluol bei gleichzeitiger Verkürzung der Reaktionszeit auf 80–85% (Lit. [26] 63%) gesteigert werden konnte.

*Di-*i*-propylamino-dichlorboran* wurde aus $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$ und BCl_3 gemäß [12] hergestellt, wobei die Literatausbeute von 37% auf 60–70%, bezogen auf $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$, erhöht werden konnte.

*1.2-Di-*t*-butyl-3-di-*i*-propylamino-1.2.3-diphosphaboriran (1)*

Zu einer Suspension von 14 g (Überschuß) $\text{K}_2(t\text{-BuP})_2$ [1] in 150 ml *n*-Hexan wurden bei -40°C unter starkem Rühren innerhalb von 3 h 7,88 g (43,3 mmol) $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ in 50 ml *n*-Hexan getropft. Anschließend wurde 3 h bei -40°C nachgerührt. Danach war alles $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ umgesetzt, wie das ^{11}B -NMR-Spektrum einer Probe der Reaktionslösung zeigte [14]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren außer **1** keine anderen phosphorhaltigen Verbindungen nachweisbar.

Da Vorversuche ergeben hatten, daß **1** ohne Zersetzung bei Raumtemperatur aufgearbeitet werden kann, wurde nach Entfernen des Kühlbades vom Unlöslichen abfiltriert, der Rückstand 3-mal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und das schwach gelbe Filtrat i. Vak. auf 20–25 ml eingengt. Kristallisation bei -78°C ergab nach 48 h einen gelbweißen Festkörper, von dem die überstehende gelbe Lösung in der Kälte über eine Kanüle abgezogen wurde. Der Rückstand schmolz bei Raumtemperatur zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf, die mit 10 ml *n*-Hexan versetzt und erneut auf -78°C

abgekühlt wurde. Insgesamt 8-maliges Umkristallisieren lieferte eine völlig farblose Festsubstanz (mit zunehmender Reinheit erfolgte die Kristallisation immer schneller), die bei Raumtemperatur zu einem zähen Öl schmolz und nach Abziehen der letzten Lösungsmittelreste erneut erstarrte; Ausbeute 4,29 g **1** (35%, bezogen auf $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{NP}_2\text{B}$ (287,2)

Ber. C 58,55 H 11,23 N 4,88 P 21,57 B 3,76,

Gef. C 58,75 H 11,53 N 4,79 P 21,59 B 3,87.

Mol.-Masse 279,7 (Kryoskop. in Cyclohexan).

IR (100%, CsBr): 2960 sst, 2925 sst, 2882 st, 2850 st, 1517 m, 1488 sst, 1462 m Sch, 1449 st, 1376 m, 1362 m, 1353 sst, 1328 schw Sch, 1317 m, 1256 sschw, 1180 m, 1159 st, 1143 st, 1110 schw, 1007 schw, 990 m, 930 schw, 920 sschw Sch, 855 schw, 807 m, 800 schw Sch, 690 schw, 667 schw Sch, 662 m, 584 m, 561 schw, 503 schw, 481 schw, 460 schw, 427 sschw, 393 sschw, 358 schw, 306 sschw, 297 sschw Sch cm^{-1} .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] 79. Mitt.: M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski und U. Özer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt und H. Strabel, Naturwissenschaften **52**, 345 (1965); M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und J. Dobbers, Naturwissenschaften **53**, 106 (1966); M. Baudler, H. Ständeke und M. Kemper, Z. Anorg. Allg. Chem. **388**, 125 (1972).
- [3] M. Baudler, K. Kipker und H.-W. Valpert, Naturwissenschaften **53**, 612 (1966); M. Baudler und M. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 37 (1973).
- [4] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. **31b**, 1305 (1976); M. Baudler und Ch. Gruner, Z. Naturforsch. **31b**, 1311 (1976).
- [5] M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 67 (1977); M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. M. Diedrich und B. Kloth, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 146 (1976).
- [6] M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, Z. Naturforsch. **32b**, 1244 (1977).
- [7] Siehe I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part 1, S. 11 ff., Wiley-Interscience, London-New York-Sydney-Toronto 1970.
- [8] M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes und H. Sandmann, Angew. Chem. **83**, 1019 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **10**, 940 (1971).
- [9] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **435**, 21 (1977).
- [10] M. Baudler, Th. Vokrassas, D. Koch und K. Kipker, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 225 (1974); **411**, 192 (1975).
- [11] M. Baudler, H. Sandmann, E. Clef, D. Koch und Th. Vokrassas, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [12] W. Gerrard, H. R. Hudson und E. F. Mooney, J. Chem. Soc. A **1960**, 5168.
- [13] Chemische Verschiebungen gegen 85-proz. H_3PO_4 , negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung.
- [14] Die Prüfung auf nicht-umgesetztes $(i\text{-Pr})_2\text{NBCl}_2$ kann auch in einer filtrierten Probe der Reaktionslösung nach hydrolytischer Zersetzung durch Nachweis auf Cl^- erfolgen.
- [15] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčikova und H. Nöth, Chem. Ber. **103**, 516 (1970).
- [16] L. C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, S. 185, Heyden & Son Ltd., London-New York-Rheine 1974.
- [17] L. R. Smith und J. L. Mills, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3852 (1976).
- [18] M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, Z. Naturforsch. **31b**, 558 (1976).
- [19] P. R. Hoffman und K. G. Caulton, Inorg. Chem. **14**, 1997 (1975).
- [20] H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 [1970]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).
- [21] Die erste entsprechende Verbindung, das Fünfring-Heterocyclophosphan $(\text{PPh})_4\text{BNMe}_2$, wurde kürzlich im hiesigen Arbeitskreis dargestellt; M. Baudler, B. Volland und B. Kloth, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [22] J. Hahn, C. Krüger und M. Baudler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [23] M. Baudler und B. Carlsohn, Z. Naturforsch. **32b**, 1490 (1977).
- [24] M. Baudler und F. Saykowski, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [25] M. Baudler und D. Habermann, Angew. Chem., im Druck.
- [26] K. Issleib und M. Hoffmann, Chem. Ber. **99**, 1320 (1966).