

Phosphanylborhydride und Chalkogenphosphanylborhydride

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Franz Ralf Dornhaus
aus Köln

Frankfurt am Main
2007
D30

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang Goethe-
Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Harald Schwalbe

Gutachter:

(1) Prof. Dr. Matthias Wagner

(2) Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen

Datum der Disputation:

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation über

Phosphanylborhydride und Chalkogenphosphanylborhydride

selbstständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass schriftliche Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der entsprechenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, den 05.02. 2007

Franz R. Dornhaus

Ich erkläre hiermit, dass ich mich bisher keiner Promotionsprüfung unterzogen habe.

Frankfurt a. M., den 05.02. 2007

Franz R. Dornhaus

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom März 2004 bis Januar 2007 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität im Arbeitskreis und unter Anleitung von Prof. Dr. Matthias Wagner.

Mein großer Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner, für das interessante Thema, für die vielen Dinge, die ich von ihm über die Chemie und den Wissenschaftsbetrieb gelernt habe, für die Erfahrung, an einer internationalen Tagung teilzunehmen und für die Möglichkeit, meine Promotion in drei Jahren kumulativ abschließen zu können.

Herrn Dr. Hans-Wolfram Lerner danke ich für die zahlreichen Anregungen zu meiner Arbeit und die Versorgung mit Laborgerätschaften.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, Theresa Kückmann, Sebastian Scheuermann, Thorsten Morawitz, Jan Schnorr, Kai Ruth, David Eckensberger, Hannes Vitze, Kerstin Kunz, Linda Kaufmann, Manuela Müller, Julia Heilmann, Susanne Bieller, Tonia Kretz, Günther Margraf, Matthias Scheibitz, Alireza Haghiri, Michael Bolte, Inge Sänger, Frauke Schödel sowie Gabi Otto und Birgit Dissinger danke ich für ihre Kollegialität, für interessante wie produktive Diskussionen und für vielfältige und zahlreiche Hilfestellungen.

Herrn Dr. Michael Bolte danke ich außerdem für die zahlreichen von ihm durchgeführten Röntgenstrukturanalysen sowie für seine Hilfe bei ihrer Darstellung und Veröffentlichung.

Edith Alig danke ich für die Analyse meiner Pulverproben.

Herrn R. Olbrich und Herrn Dr. J. G. Zimmermann danke ich für ihre Hilfe in allen Fragen der NMR-Spektroskopie.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern für ihre fortdauernde größtmögliche Unterstützung.

Außerdem danke ich Melanie für ihr Verständnis und ihre Unterstützung in der Schlussphase dieser Arbeit.

Verwendete Abkürzungen:

Å	Angström
Abb.	Abbildung
br	verbreitert (NMR)
Cp	Cyclopentadienylligand, C ₅ H ₅ ⁻
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylligand, C ₅ (CH ₃) ₅ ⁻
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie [ppm]
DFT	Dichte-Funktional-Theorie (quantenchemisches Rechenverfahren)
EN	Elektronegativität (nach <i>Pauling</i>)
Et	Ethyl, -CH ₂ CH ₃
Fp	Metallorganischer Rest: -FeCp(CO) ₂
h	Stunden
η^x	Koordinationsmodus in dem ein Ligand mehrere Donorbindungen zu einem Metallatom ausbildet (x = Anzahl der Donorbindungen)
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>ipso</i> -Position am Phenylring
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, -CH(CH ₃) ₂
IR	Infrarot
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante in der Kernresonanzspektroskopie [Hz]
<i>m</i>	<i>meta</i> -Position am Phenylring
m	Multiplett (NMR)
μ	Koordinationsmodus in dem ein Ligand zwei Metallatome koordiniert
Me	Methyl, -CH ₃
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
ml	Milliliter
mmol	Millimol
n.b.	nicht beobachtet (Resonanz im NMR-Spektrum)
NMR	magnetische Kernresonanz
NPA	<i>Natural Population Analysis</i> (Methode zur Bestimmung von Ladungsdichten anhand quantenchemischer Rechnungen)

ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position am Phenylring
<i>p</i>	<i>para</i> -Position am Phenylring
Ph	Phenyl
qa	Quartett (NMR)
R	Rest (organisch)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n), Singulett (NMR)
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
TCA	<i>Tolman Cone Angle</i> (Parameter zur Quantifizierung des sterischen Anspruchs von Liganden)
THF	Tetrahydrofuran
tr	Triplett (NMR)

Inhaltsverzeichnis

1	Übersicht über die experimentellen Ergebnisse sowie die relevante Literatur	1
1.1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1.1	Zielsetzung	5
1.1.2	Phosphane	5
1.1.3	Phosphide	12
1.1.4	Phosphanchalkogenide	13
1.1.5	Phosphan-Boran-Addukte	16
1.2	Phosphanylborhydride	20
1.2.1	Synthese	22
1.2.2	Strukturen	24
1.2.3	NMR-Spektroskopie	28
1.2.4	Tetrakis(diphenylphosphanyl)borat	29
1.3	Basizitäten – Addukte an H^+ , CH_3^+ und BH_3	32
1.3.1	Synthese	33
1.3.2	Strukturen	33
1.3.3	NMR- Spektroskopie	37
1.3.4	Schlussfolgerungen und Austauschexperimente	41
1.4	Chalkogenphosphanylborhydride	42
1.4.1	Synthese	42
1.4.2	Strukturen	44
1.4.3	NMR-Spektroskopie	48
1.4.4	Schlussfolgerungen und Austauschexperimente	49
1.5	Sn- und Si-Organochloride als Elektrophile	51
1.5.1	Reaktion von $(CH_3)_3SnCl$ mit $K[PPh_2BH_3]$	51
1.5.2	Reaktion von $(CH_3)_3SiCl$ mit $K_2[(P(BH_3)PhCH_2)_2]$	52
1.5.3	Reaktion von $(CH_3)_3SnCl$ mit $K[SPh_2BH_3]$	53
1.6	Übergangsmetallkomplexe des $CpFe(CO)_2^+$ -Fragmentes	54
1.6.1	Synthese	55
1.6.2	Quantenchemische Rechnungen	58
1.6.3	Vergleich struktureller und spektroskopischer Daten	59

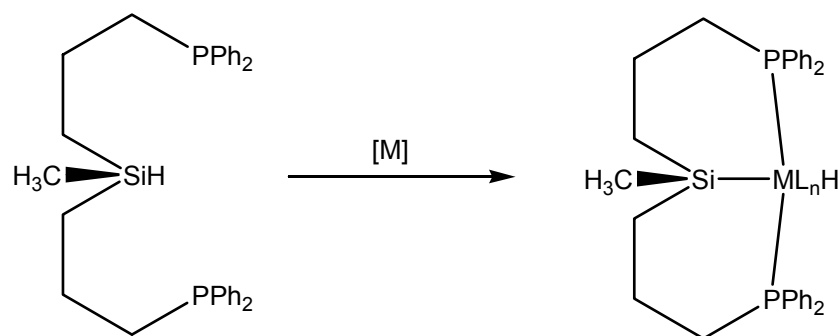
1.7	Reduktionsvermögen von $[\text{PR}_2\text{BH}_3]^-$ und $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$	67
1.7.1	Phosphanylborhydrid vs. Aminoborhydrid	67
1.7.2	Quantenchemische Rechnungen	71
1.8	Zusammenfassung	76
1.9	Literatur und experimentelle Details	84
2	Publikationsliste	97
2.1	Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen	98
2.2	Vorträge und Posterpräsentationen	101
3	Veröffentlichungen	102
3.1	“Phosphanylborohydrides: First Assessment of the <i>Lewis</i> -Basicities of $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$, CH_3PPh_2 and HPPh_2 ”	103
3.2	“A Comparative Study of Chalcogenated Phosphanylborohydrides $[\text{EPPR}_2\text{BH}_3]^-$ (R = Ph, <i>t</i> Bu) and Triorganophosphane Chalcogenides EPPH_2CH_3 (E = O, S, Se, Te)”	113
3.3	“Kaliumpolysulfide: $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ und $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ ”	124
3.4	“Broadening the scope of ancillary phosphine-type ligands: a systematic comparison of PR_3 , PR_2BH_3^- and SiR_3^- and their chalcogeno derivatives”	135
3.5	“The First Bidentate Phosphanylborohydride: Synthesis, Structure and Reactivity towards $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ ”	177
3.6	“Diphenylphosphenium bromide”	196
3.7	“Di- <i>tert</i> -butylphosphine oxide”	199
3.8	“The ‘absolute structure’ of dimethyldiphenylphosphonium iodide”	202
3.9	“(18-Crown-6)potassium di- <i>tert</i> -butylphosphanylborohydride”	205
3.10	“Dichlorohexakis(diphenylphosphinoxy)bis(hydroxydiphenylphosphine)tetalithium(I)dizinc(II) toluene tetrasolvate”	209
3.11	“Lithium tetrakis(diphenylphosphino)borate diethylether solvate”	212
3.12	“Bis(12-crown-4)lithium(I) bis[(<i>N,N</i> -diisopropyl)aminoborohydride(1-)] lithium(I)”	215
4	Lebenslauf	218

1 Übersicht über die experimentellen Ergebnisse sowie die relevante Literatur

1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Organophosphorverbindungen stellen eine der wichtigsten Klassen organischer Hauptgruppenverbindungen dar. Die besondere Eignung der dreiwertigen Phosphane als Liganden für späte Übergangsmetalle hat eine reichhaltige Chemie hervorgebracht, die in der Entwicklung hoch effizienter katalytischer Systeme für eine Vielzahl wichtiger organischer Transformationen gipfelte. An erster Stelle sind dabei die verschiedenen C–C-Kupplungsreaktionen an Palladiumkatalysatoren¹ zu nennen, die durch die Stabilisierung nullwertigen Palladiums in Lösung mittels Phosphanliganden erst ermöglicht wurden (s. Abschnitt 1.1.2). Als Beispiele seien hier die *Stille*²- die *Suzuki*³-, *Heck*⁴-, *Negishi*⁵ und *Sonogashira*⁶-Kupplung erwähnt. Weiterhin ist die Olefin-Metathese, beispielsweise mit dem *Grubbs*-Katalysator⁷ (s.u.) zu einem viel genutzten Standardwerkzeug der organischen Synthese geworden, mit dem sich auch extrem schwierige, bis dahin teilweise nicht realisierbare Verknüpfungen bewerkstelligen lassen. Vielfältige weitere katalytische Reaktionen z.B. an Rhodium⁸, Nickel⁹ und Kobaltatomen¹⁰ werden durch Phosphanliganden unterstützt oder ermöglicht.

Die zu den Phosphanen isoelektronischen anionischen Silanide¹¹ sind ebenfalls Gegenstand aktueller Untersuchungen. Als sehr starke σ -Donoren besitzen sie großes Anwendungspotential in der Koordinationschemie, allerdings wird ihr Einsatz in katalytischen Prozessen durch ihr starkes Reduktionsvermögen und die Labilität der meisten Si-Metall-Bindungen erschwert. Daher sind Silanid-Metall-Komplexe bislang hauptsächlich als Zwischenstufen in metallkatalysierten Hydrosilylierungen¹² von Bedeutung. Da der von Silaniden ausgeübte *trans*-Effekt zu den stärksten beobachteten aller untersuchten *Lewis*-Basen zählt,¹³ gibt es jedoch Versuche, Silaniddonoren durch Einbindung in mehrzählige Liganden¹⁴ (s. Abb. 1.1.1) an einem Metallatom zu stabilisieren, um deren Einfluss auf dessen Reaktivität beispielsweise in katalytischen Hydroformylierungen¹⁵ zu nutzen.

**Abb. 1.1.1**

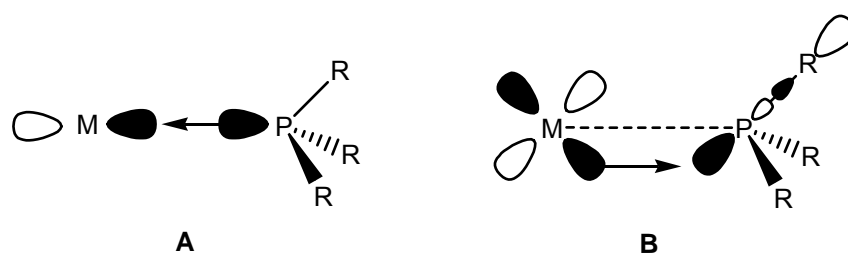
Silaniddonor, stabilisiert durch Einbindung in einen mehrzähligen Liganden. L_n sind die nach oxidativer Addition der Si–H-Bindung und Koordination der Phosphanfunktionen verbleibenden Liganden des eingesetzten Komplexes (z.B. $[M] = \text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$; $L_n = \text{Cl}_2$; $[M] = \textit{trans}\text{-Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$; $L_n = \text{CO}, \text{Cl}$).¹⁴

Auch Phosphanchalkogenide werden als Liganden für Übergangsmetallkomplexe genutzt. Phosphanoxide sind relativ schwache, im Sinne des von *Pearson* eingeführten *HSAB*-Konzeptes (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases)¹⁶ harte *Lewis*-Basen, die in hemilabilen Liganden und als *Präliganden* genutzt werden (s. Abschnitt 1.1.4). Phosphansulfide und -selenide sind aufgrund ihres weniger ausgeprägten P–E-Mehrfachbindungscharakters ($E = \text{S}, \text{Se}$) stärkere Donoren und als weiche *Lewis*-Basen einzustufen. Dementsprechend eignen sie sich als Liganden für späte Übergangsmetalle und können in einigen Pt- und Pd-katalysierten Prozessen eingesetzt werden (s. Abschnitt 1.1.4).

Eine vielfältige Chemie hat sich im Zusammenhang mit den zu den Phosphanchalkogeniden isoelektronischen Silanolat-¹⁷ und Silylthiolatliganden¹⁸ entwickelt, die bei linearer Koordination (Winkel $\text{M–E–Si} \approx 180^\circ$; $E = \text{O}, \text{S}$) wie die etablierten Cyclopentadienylliganden monoanionische Sechselektronendonoren darstellen.¹⁹ Silanolatliganden eignen sich zum Aufbau von Modellsystemen für heterogene Katalysatoren, die auf Übergangsmetall-dekorierten Siliziumoxid-Oberflächen basieren. Auch lassen sich mit ihnen frühe Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren.¹⁹ Weiterhin gibt es Anwendungen in der Chemie später Übergangsmetalle, beispielsweise in katalytischen Silylierungen und Hydrosilylierungen an Rh^{I} -Systemen. Silylthiolate lassen sich außerdem in verschiedenen Gebieten der organischen Synthese, beispielsweise zur Umwandlung von Nitrilen in Thioamide, einsetzen.²⁰

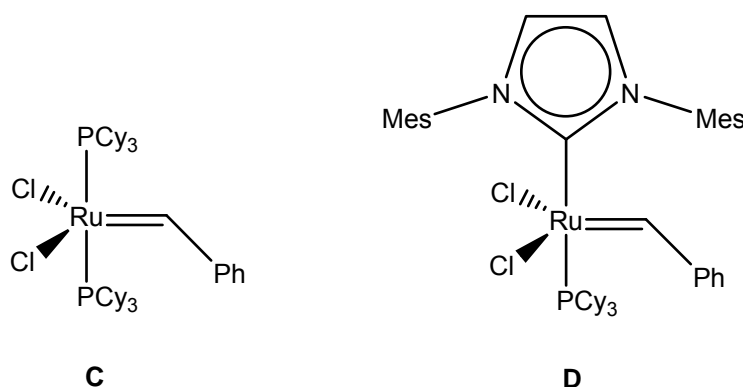
Bei der Optimierung des delikaten Zusammenspiels der vielen an einem katalytischen Prozess beteiligten Faktoren kommt der Entwicklung maßgeschneiderter Liganden entscheidende Bedeutung zu. Zur Weiterentwicklung dieses Gebietes wäre es von Nutzen, die Bandbreite

der verfügbaren Ligandensysteme über das übliche, in der Variation der organischen Reste bestehende, Maß hinaus zu erweitern. Da der Elektronenhaushalt eines Übergangsmetallkomplexes sowohl von der σ -Donorfähigkeit seiner Liganden als auch von ihrem Vermögen zur Ausbildung von π -Rückbindungen abhängt, war es ein Ziel dieser Arbeit, die Auswirkung von Modifikationen der Liganden auf diese beiden Schlüsselfaktoren zu verstehen (s. Abb. 1.1.2).

**Abb. 1.1.2**

Wechselwirkung von Phosphanliganden mit Metallen. (A): σ -Hinbindung; (B): π -Rückbindung in die σ^* -Orbitale der P–R-Bindungen (nur eines der drei σ^* -Orbitale ist dargestellt).

So hat es sich bei eingehenderen Untersuchungen zum Mechanismus der *Sonogashira*-Kupplung²¹ und der Olefin-Metathese²² als günstig erwiesen, Phosphane durch stärkere σ -Donoren wie beispielsweise N-heterozyklische Carbene²³ (s. Abb. 1.1.3) zu ersetzen.

**Abb. 1.1.3**

Grubbs-Katalysatoren der ersten (C) und zweiten (D) Generation für die Olefin-Metathese. D trägt einen N-heterozyklischen Carbenliganden, der ein stärkerer σ -Donor als das Tricyclohexylphosphan ist.⁷

Der isoelektronische Austausch des Phosphoratoms in einem Phosphan durch ein Siliziumanion lässt einen starken Effekt auf die σ -Donor- und π -Akzeptorwirkung erwarten, verursacht jedoch die oben genannten Probleme des starken Reduktionsvermögens sowie der

schwachen Bindung zum Zentralmetall. Durch Austausch eines Organylsubstituenten an einem Phosphan durch einen isoelektronischen aber weniger elektronegativen tetrakoordinierten Borsubstituenten (z.B. BH_3) wird wie bei den Silaniden eine negative Ladung in das Molekül eingebracht, ohne das Donoratom zu verändern (s. Abb. 1.1.4). Die resultierenden Phosphanylborhydride sollten eine gegenüber den Phosphanen gesteigerte σ -Donorwirkung besitzen, ohne die Nachteile der Silanid-Liganden aufzuweisen.

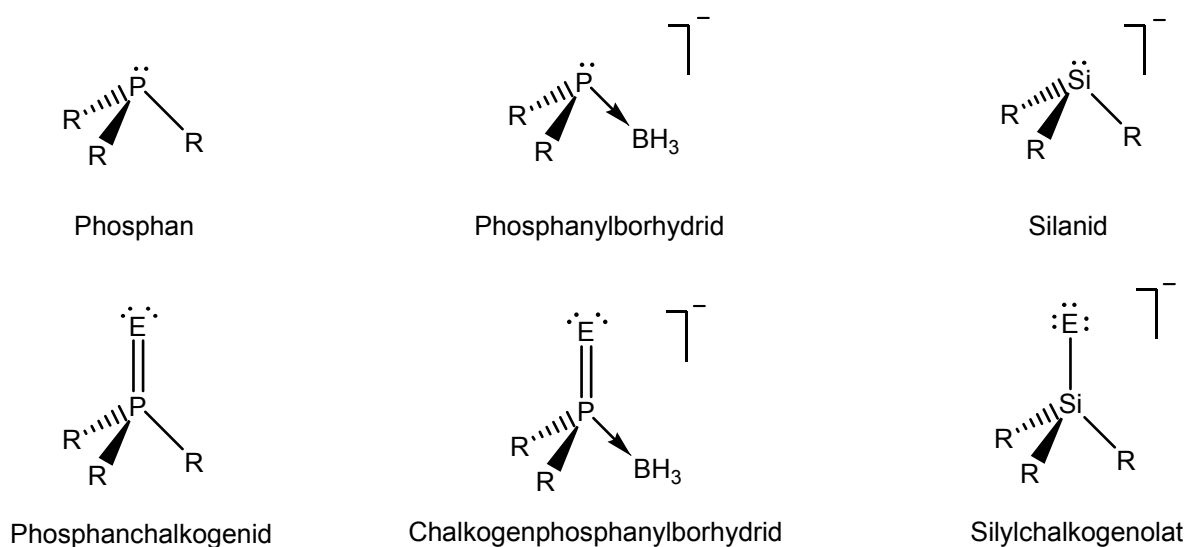


Abb. 1.1.4

In dieser Arbeit verglichene isoelektronische Spezies mit unterschiedlicher Ladung bzw. unterschiedlichen Donoratomen (E = O, S, Se, Te).

In der Einleitung dieser Arbeit werden die gut untersuchten Stoffklassen der Phosphane, der Phosphide, der Phosphanchalkogenide sowie der Phosphan-Boran-Addukte behandelt. Neben einem Überblick über deren charakteristische Eigenschaften und Anwendungen ist den in dieser Arbeit verwendeten Vertretern dieser Verbindungsklassen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die sie betreffende Literatur sowie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen werden beschrieben. In den weiteren Kapiteln werden die kaum untersuchten Phosphanylborhydride und Chalkogenphosphanylborhydride, ihre Synthesen sowie die mit ihnen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen abgehandelt.

1.1.1 Zielsetzung

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, einen möglichst universellen Zugang zu der Substanzklasse der Phosphanylborhydride zu erarbeiten. Nach validierter Synthese und Charakterisierung repräsentativer Vertreter sollten systematische Studien ihrer Koordinations-eigenschaften durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang war insbesondere die Fähigkeit zur Ausbildung von σ -Donor- und π -Akzeptorwechselwirkungen im Vergleich mit entsprechenden Phosphanen sowie der Einfluss des sterischen Anspruchs der Substituenten am Phosphor zu klären. Dazu galt es, geeignete Vergleichsverbindungen zu synthetisieren und aussagekräftige NMR- und Röntgenstrukturdaten zu erheben.

Weiterhin sollte in Analogie zu der Reaktion von Phosphanen mit Sauerstoff und seinen Homologen die Reaktion der Phosphanylborhydride mit Chalkogenen untersucht werden. Die resultierenden Chalkogenphosphanylborhydride waren zu charakterisieren und mit den isoelektronischen Phosphanchalkogeniden zu vergleichen. Auch ihr Potential als eigenständige Ligandenklasse sollte beurteilt werden.

Da sich aus Phosphanen, Phosphanylborhydriden und Silaniden sowie aus Phosphanchalkogeniden, Chalkogenophosphanylborhydriden und Silylchalkogenolaten jeweils Serien isoelektronischer Verbindungen ergeben, sollten isostrukturelle Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden dargestellt werden, um die Ähnlichkeiten und Unterschiede ihrer Koordinationseigenschaften herausarbeiten zu können. Dazu musste ein geeignetes Komplexfragment, das mit allen zu vergleichenden Liganden stabile Komplexe bildet, gefunden werden. Die Darstellung der Komplexe phosphorhaltiger Liganden dieser Serien sowie deren vergleichende Untersuchung, war Ziel des letzten Teils der vorliegenden Arbeit.

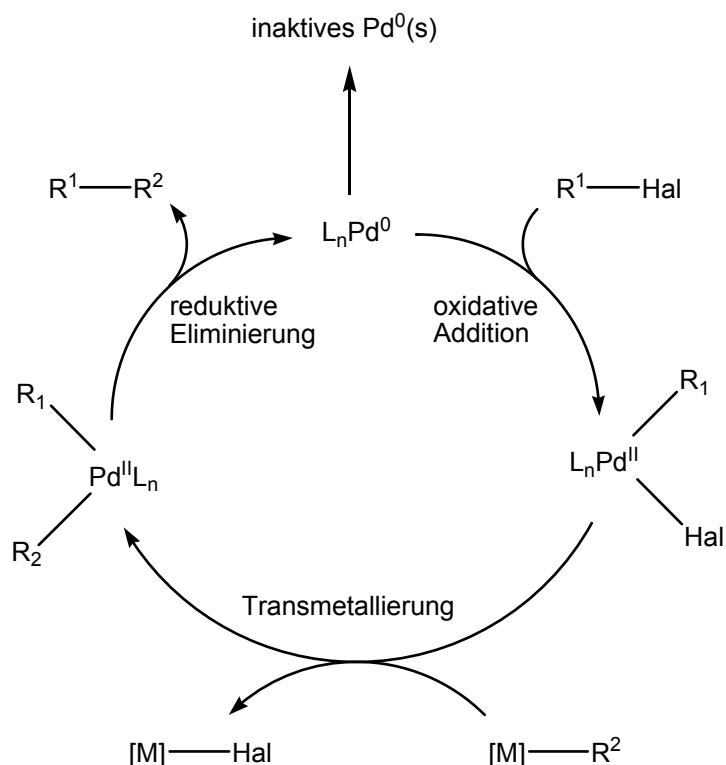
Die Untersuchungen zur Chemie der Silanide^{24, 125} und Silylchalkogenolate^{25, 125} sowie die Synthesen ihrer Komplexe wurden von anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Wagner durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die quantenchemischen Rechnungen (DFT) wurden von *Prof. M. C. Holthausen* durchgeführt.

1.1.2 Phosphane

Die Stammverbindungen der in der Koordinationschemie so vielfältig genutzten Organophosphane sind die Wasserstoffverbindungen des Phosphors.²⁶ Sie enthalten in der Regel pyramidale Phosphoratome von denen drei σ -Bindungen ausgehen. Die Stamm-

verbindung PH_3 ist ein giftiges, nach Knoblauch riechendes Gas. Das Molekül ist trigonal-pyramidal gebaut und weist aufgrund der geringeren Hybridisierungsneigung des Phosphors im Vergleich zum Stickstoff einen kleineren H–E–H-Winkel als Ammoniak auf (PH_3 : 93.6° ; NH_3 : 106.8°).¹⁶ Der erhöhte p-Charakter der P–H-Bindungen geht mit einem größeren s-Charakter des freien Elektronenpaares einher. Chemisch unterscheidet sich das Monophosphan vom Ammoniak vor allem durch sein stärkeres Reduktionsvermögen und seine geringere Basizität ($\text{pK}_B(\text{PH}_3) = \text{ca. } 27$; $\text{pK}_B(\text{NH}_3) = 4.75$).¹⁶ Beide Substanzen sind extrem schwache Säuren, wobei PH_3 etwas saurer ist und sich daher z.B. durch Alkalimetallamide deprotonieren lässt. Im Gegensatz zu seiner schwachen *Brönsted*-Basizität entwickelt PH_3 eine beachtliche *Lewis*-Basizität und zeigt, ebenso wie seine organischen Derivate und die durch Deprotonierung erhältlichen Phosphide, eine starke Tendenz zur Komplexbildung.

Organische Phosphane eignen sich besser als Komplexliganden als der Grundkörper PH_3 , da sie im Gegensatz zu diesem flüssig oder fest sind und ihre Oxidationsempfindlichkeit mit zunehmender Größe und Elektronegativität der organischen Reste abnimmt. So ist Trimethylphosphan eine pyrophore, bei 38°C siedende Flüssigkeit, während Triphenylphosphan ein unter atmosphärischen Bedingungen stabiler Feststoff ist. Die Darstellung von Organylphosphanen erfolgt gewöhnlich durch Reaktion von PCl_3 mit C-Nukleophilen, durch Reaktion von Phosphiden mit organischen Elektrophilen oder durch Addition von Phosphanen an Olefine (Hydrophosphanierung).²⁷ Die Produkte sind farblose, wie das PH_3 -Molekül trigonal-pyramidal gebaute Substanzen, deren *Brönsted*-Basizität sich von der des Grundkörpers oftmals erheblich unterscheidet ($\text{pK}_B(\text{PH}_3) \approx 27$; $\text{pK}_B(\text{MePH}_2) = 14$; $\text{pK}_B(\text{Me}_2\text{PH}) = 10.1$; $\text{pK}_B(\text{Me}_3\text{P}) = 5.3$).²⁶ Organophosphane sind gute Liganden, insbesondere für späte (*Pearson*-weiche) Übergangsmetalle. Da sich ihre Eigenschaften je nach Substituenten in weiten Grenzen variieren lassen, sind sie in vielen unterschiedlichen katalytischen Prozessen als Stützliganden einsetzbar. Die für die organische Synthese wohl bedeutendsten Katalysen sind die verschiedenen C–C-Kupplungsreaktionen an Pd^0 -Zentren. Da sich das aktive, nullwertige Palladium leicht als „Palladiumschwarz“ aus der Lösung abscheidet, kommt der Stabilisierung der gelösten nullwertigen Palladiumspezies, die im Katalysezyklus durchlaufen wird, entscheidende Bedeutung zu (s. Abb. 1.1.5). Phosphane leisten diese Stabilisierung und eröffnen außerdem die Möglichkeit, die Reaktivität des Metallzentrums nach Bedarf zu beeinflussen.

**Abb. 1.1.5**

Katalysezyklus einer Pd^0 -katalysierten Reaktion zur C–C-Bindungsknüpfung wie z.B. *Suzuki*, *Stille*, *Negishi*, *Kumada*, *Hiyama* und *Sonogashira*; diese unterscheiden sich hauptsächlich im Transmetallierungsreagenz $[\text{M}]-\text{R}^2$. R^1 bezeichnet einen meist sp^2 -hybridisierten organischen Rest, R^2 ist ein weiterer organischer Rest. L_n steht für die restliche Ligandensphäre des Palladiumzentrums. Sie besteht meist aus Phosphanliganden, da diese das nullwertige Palladium effektiv in Lösung stabilisieren.

Phosphane führen in der Reihe $\text{P}(\text{OPh})_3 < \text{PF}_3 < \text{PH}_3 < \text{PPh}_3 \approx \text{PMe}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{PtBu}_3$ zu zunehmend stärkeren P-Metall- σ -Komplexbindungen. Die Stärke der Metall- π -Rückbindung verläuft in umgekehrter Reihenfolge: $\text{PtBu}_3 < \text{PPh}_3 \approx \text{PMe}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{PH}_3 < \text{P}(\text{OPh})_3 < \text{PF}_3$.¹⁶ Da bei der Rückbindung Ladungsdichte aus den d-Orbitalen entsprechender Symmetrie am Metallzentrum in die P–R- σ^* -Orbitale des Liganden verlagert wird, hängt die Stärke der π -Rückbindung von der energetischen Lage dieser Orbitale ab (s.o.). PF_3 besitzt beispielsweise eine dem Kohlenmonoxid vergleichbare Fähigkeit als π -Rückbindungsakzeptor Elektronendichte aufzunehmen.

Der sterische Anspruch der Phosphorsubstituenten ist ein weiterer Faktor, der den Einfluss des Liganden auf die Reaktivität des Metallzentrums mitbestimmt. Dabei beeinflussen die Substituenten des Phosphors das System Metall-Ligand auf zweierlei Weise. Ein Aspekt ist, dass anspruchsvolle Organylreste dem Phosphor einen deutlich größeren Valenzwinkel

aufzwingen, als er in PH_3 vorliegt (PH_3 : $\text{H-P-H} = 93.6^\circ$; PtBu_3 : $\text{C-P-C} = 107.4^\circ$).²⁸ Dadurch wird eine stärkere Mischung von s- und p-Orbitalen am Phosphor bewirkt, die dem freien Elektronenpaar mehr p-Charakter und somit mehr σ -Donorwirkung verleiht. Die σ -Donor- und die π -Akzeptorstärke sind sowohl für die Stabilität der Metall-Ligand-Bindung, als auch für die Elektronendichte am Metall wesentliche Eigenschaften. Daher ist ihre gezielte Beeinflussung bei der Optimierung von Liganden von großer Bedeutung. Stützligen mit hoher σ -Donorstärke haben sich in verschiedenen Kupplungsreaktionen als vorteilhaft erwiesen. Sie erleichtern durch Erhöhung der Elektronendichte am Metall oxidative Additionen und beschleunigen Substitutionsprozesse am Metallzentrum durch ihren starken *trans*-Effekt. Unter *trans*-Effekt versteht man den labilisierenden Einfluss, den ein Ligand auf die ihm gegenüber liegende Koordinationsstelle des Metallzentrums hat. Er beruht darauf, dass in *trans*-Position gebundene Liganden um dieselben Orbitale des Metallatoms konkurrieren.¹⁶ Der zweite Aspekt sterisch anspruchsvoller Liganden besteht in der kinetischen Stabilisierung niedriger Koordinationszahlen des Metallatoms durch Erhöhung der sterischen Abschirmung des Metallkomplexes. Die dadurch stabilisierten koordinativ ungesättigten Komplexe sind in der Lage, schnell und effizient mit relativ reaktionsträgen Substraten wie Arylchloriden zu reagieren (dissoziativer Mechanismus).²⁹ Ein Maß für den Platzbedarf eines Liganden ist der „Tolman-Kegelwinkel“ (*Tolman Cone Angel, TCA*).³⁰ Dieser ist definiert als der Winkel des Kegels, der den Körper einschließt, welcher durch Rotation des Gesamtliganden um die M–P-Bindungsachse bei gleichzeitiger Rotation der Phosphorsubstituenten um die P–R-Bindungsachsen entsteht (s. Abb. 1.1.6). Zur Ermittlung dieses Parameters werden üblicherweise Komplexe des Typs $\text{R}_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ herangezogen. Dabei wird eine M–P-Bindungslänge von 2.28 Å zugrunde gelegt.

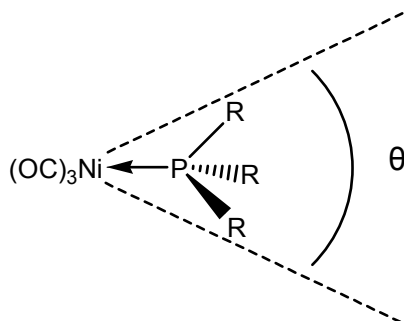


Abb. 1.1.6

Schematische Darstellung zur Definition des *Tolman-Kegelwinkels* θ (TCA), welcher ein Maß für den sterischen Anspruch eines metallgebundenen Liganden ist.³⁰

Der TCA nimmt in der Reihenfolge $\text{PH}_3 < \text{PF}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{PMe}_3 < \text{P}(\text{OPh})_3 < \text{PPh}_3 < \text{PtBu}_3$ zu.¹⁶ Einige neu entwickelte Liganden besitzen extrem große Kegelwinkel von bis zu 206° .³¹ Um den Verlauf katalytischer Prozesse enantioselektiv zu gestalten, wurde auch eine große Vielfalt chiraler Phosphane entwickelt.³² Die meisten enthalten asymmetrische organische Substituenten (z.B. **E** in Abb. 1.1.7). Besonders stabile Metall-Phosphan-Komplexe erhält man durch den Einsatz bidentater Phosphane (z.B. **F**, **G** in Abb. 1.1.7). Diese dissoziieren aufgrund des *Chelateffektes* erstens schwerer vom Zentralmetall ab und ermöglichen zweitens eine Beeinflussung der Eigenschaften des Komplexes durch Variation des so genannten *Bisswinkels*.³³ Ein Beispiel dieser Ligandenklasse ist das 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe), von dem es auch Derivate mit einer C_1 - bzw. einer C_3 -Brücke zwischen den Phosphaneinheiten gibt: 1,1-Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp, **F** in Abb. 1.1.7). Ein sehr vielseitig einsetzbarer, chiraler Vertreter dieser Ligandenklasse ist das (\pm)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtalen (BINAP, **G** in Abb. 1.1.7).

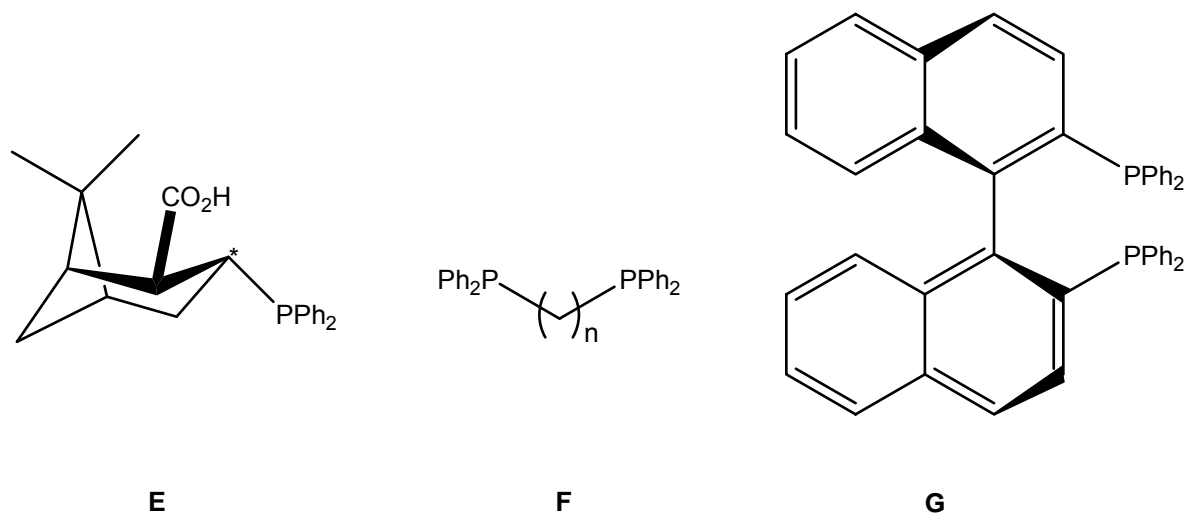


Abb. 1.1.7

Beispiele chiraler und bidentater Phosphane. (**E**): Aus einem Myrthensäureester hergestelltes chirales Phosphan; (**F**): Beispiele einfacher bidentater Phosphane mit verschiedenen Bisswinkeln ($n = 1-3$); (**G**): (\pm)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtalen (BINAP), ein planar chirales bidentates Phosphan.

Da die Inversionsbarriere der Phosphane wesentlich höher ist als die der Amine (z.B. PH_3 : 155 kJ/mol; NH_3 : 24.5 kJ/mol),¹⁶ ist die Isolierung enantiomerenreiner P-chiraler Organophosphane möglich. Dieser Umstand ist von Bedeutung, da asymmetrische Phosphane als

Träger chiraler Information in enantioselektiven katalytischen Prozessen eine Rolle spielen (s. Abb. 1.1.8).³⁴

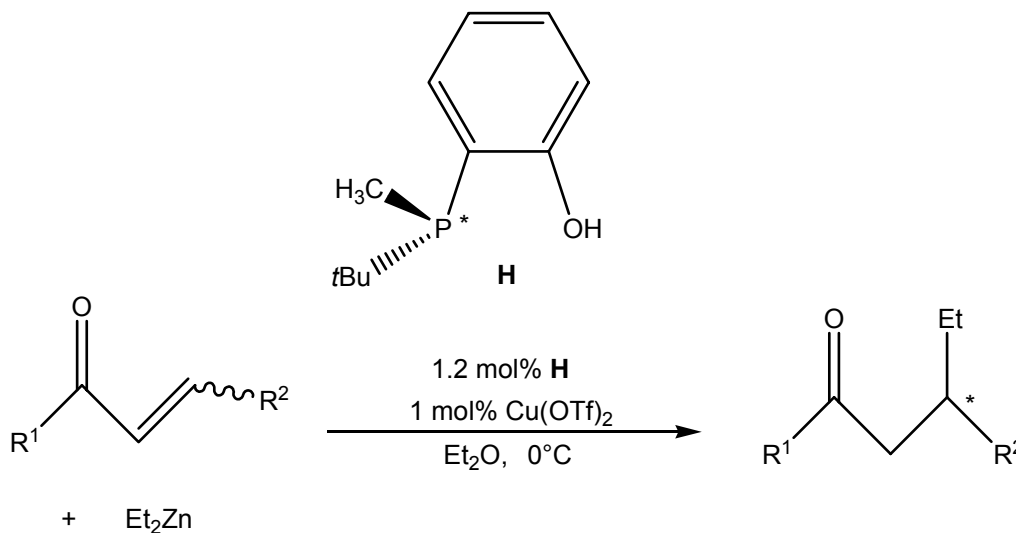
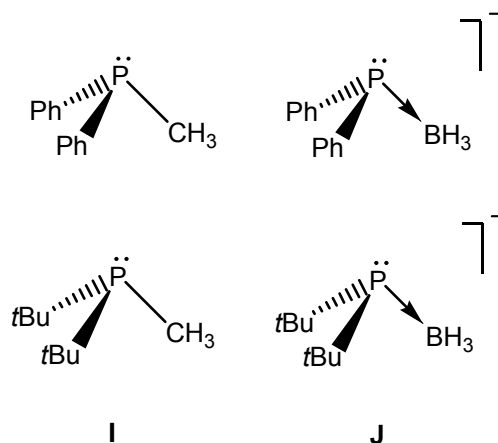


Abb. 1.1.8

Beispiel für die Anwendung eines P-chiralen Liganden (**H**): Cu-katalysierte Addition von Diethylzink an acyclische α,β -ungesättigte Ketone. Aufgrund der hohen PR_3 -Inversionsbarriere ist (**H**) enantiomerenrein darstellbar.

Der Vorteil dieser Liganden besteht darin, dass sich die chirale Information direkt am koordinierenden Phosphoratom und nicht in der Peripherie der umgebenden organischen Reste befindet; dadurch ist ein effektiver Chiralitätstransfer beim Reaktionsgeschehen am Metallzentrum möglich. Abgesehen von ihrer Verwendung als Komplexliganden gibt es auch andere Einsatzmöglichkeiten für Organylphosphane in der organischen Synthese, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird.³⁵

Diphenylmethylphosphan ist das isoelektronische und isostrukturelle Analogon des in dieser Arbeit untersuchten Diphenylphosphanylborhydrides $[PPh_2BH_3]^-$ (s. Abb. 1.1.9). Mit einem TCA von 136° und einem pK_a -Wert von 4.6³⁶ liegt Diphenylmethylphosphan im Mittelfeld der gängigen Phosphanliganden. Es wird in verschiedenen katalytischen Umsetzungen, wie z.B. in der Nickel⁰-katalysierten Addition von Cyanoestern an 1,2-Diene verwendet, in der es anderen Phosphanliganden überlegen ist.³⁷

**Abb. 1.1.9**

Phosphane (I) und die zu ihnen isostrukturellen Phosphanylborhydride (J).

Ein Vertreter der sterisch extrem belasteten Phosphanliganden ist Tri-*tert*-butylphosphan. Dieses Phosphan ist zwar teurer und oxidationsempfindlicher als beispielsweise Triphenylphosphan, erlaubt aber im Gegensatz zu letzterem den Einsatz von leicht erhältlichen Arylchloriden in verschiedenen C–C und C–Heteroatom-Kupplungsreaktionen an Pd⁰-Zentren.³⁸ Das dazu isoelektronische Di-*tert*-butylphosphanyltrimethylborat [PtBu₂BMe₃][−] ist mit den gewählten Methoden synthetisch nicht zugänglich (s. Abschnitt 1.1.5). Um die Konsequenzen sterischer Einflüsse auf das untersuchte System zu verstehen, wurde daher das immer noch sterisch stark belastete aber besser zugängliche Di-*tert*-butylphosphanylborhydrid [PtBu₂BH₃][−] zum Vergleich ausgewählt. Das analoge Phosphan ist in diesem Fall das Di-*tert*-butylmethylphosphan. Der TCA von Di-*tert*-butylmethylphosphan wurde bislang nicht publiziert, liegt aber vermutlich nicht mehr als 20° (vgl. TCA (PPh₃) = 145°; TCA (PPh₂CH₃) = 136°; Δ = 9°)³⁹ unter dem von Tri-*tert*-butylphosphan (TCA (P^tBu₃) = 182°).¹⁹ Der pK_b-Wert des Di-*tert*-butylmethylphosphans ist aufgrund der stärkeren Donorwirkung der *tert*-Butylreste gegenüber den Phenylresten kleiner als beim Diphenylmethylphosphan und liegt vermutlich zwischen dem von Trimethylphosphan und Tri-*tert*-butylphosphan (vgl. pK_b(PMe₃) = 5.35; pK_b(P^tBu₃) = 2.6).⁴⁰ Die Fähigkeit zur π-Rückbindung ist beim Diphenylderivat stärker ausgeprägt, da die σ*-Orbitale der P–C(Aryl)-Bindungen energetisch tiefer liegen als die der P–C(Alkyl)-Bindungen. Di-*tert*-butylmethylphosphan besitzt daher ähnlich wie Tri-*tert*-butylphosphan kaum Fähigkeit zur π-Rückbindung. Verwendung findet Di-*tert*-butylmethylphosphan hauptsächlich in Pd- und Ru-katalysierten Prozessen, z.B. der *Stille*-Kupplung,⁴¹ der *Suzuki*-Kupplung⁴² und der Olefin-Metathese.⁴³

In der Synthese der Phosphanylborhydride (s. Abschnitt 1.2.1) wurden Di-*tert*-butylphosphan $PtBu_2H$, Diphenylphosphan PPh_2H und Bis(phenylphosphino)ethan $(HPPhCH_2)_2$ als Vorstufen eingesetzt. Di-*tert*-butylphosphan und Diphenylphosphan sind kommerziell erhältlich. Diphenylphosphan wurde jedoch durch reduktive Spaltung von Triphenylphosphan mit elementarem Lithium und anschließender Hydrolyse des dabei entstehenden Lithiumdiphenylphosphids selbst hergestellt. Dieselbe Methode wurde auch zur Darstellung von Bis(phenylphosphino)ethan aus kommerziell erworbenem Bis(diphenylphosphino)ethan angewandt (s. Abb. 1.1.10).

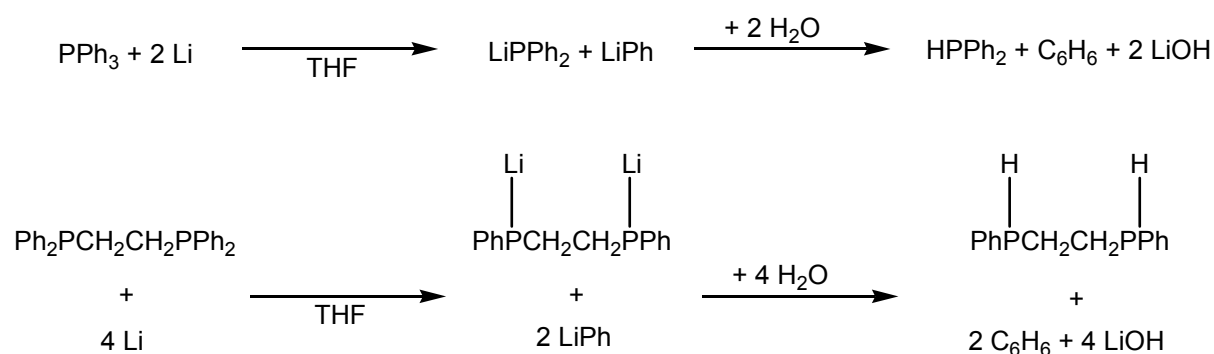
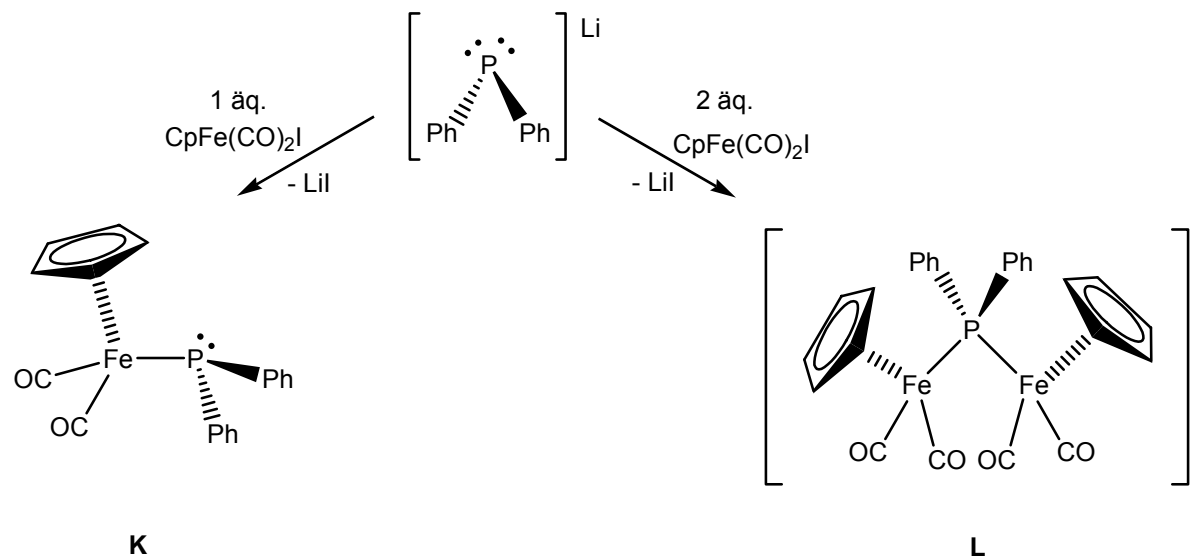


Abb. 1.1.10

Synthese von sekundären Phosphanen durch reduktive Spaltung von P–Aryl-Bindungen und anschließende Protonierung der resultierenden Phosphide.

1.1.3 Phosphide

Phosphide sind die Derivate des durch Deprotonierung von PH_3 darstellbaren PH_2^- -Anions. Entsprechend lassen sich auch ausgehend von primären oder sekundären Organophosphanen mit ausreichend starken Basen (z.B. *n*-BuLi) Organophosphide gewinnen.⁴⁴ Die Reaktionsführung in Hexan erlaubt die Isolierung, beispielsweise von Lithiumdiphenyl- und Lithiumdi-*tert*-butylphosphid, als solvensfreie, mikrokristalline Feststoffe. Es handelt sich um extrem oxidations- und hydrolyseempfindliche pyrophore Substanzen. Aufgrund ihres starken Donorvermögens und ihrer beiden Elektronenpaare sind Phosphide gute Komplexliganden, die dazu neigen, verbrückende Koordinationsmodi einzunehmen (Abb. 1.1.11).

**Abb. 1.1.11**

Phosphide bevorzugen verbrückende Koordinationsmodi: (**K**)⁴⁵ ist im Gegensatz zu (**L**)⁴⁶ relativ instabil.

Aufgrund dieser Eigenschaft, und aufgrund ihrer hohen *Brønsted*-Basizität sind die Phosphide in katalytischen Systemen nur begrenzt einsetzbar, obwohl ihre starke σ -Donorfähigkeit für eine Verwendung als Stützliganden von Vorteil wäre. Sie werden in der Synthese von Organophosphanen eingesetzt, neigen aber in der Reaktion mit organischen Elektrophilen zur Ausbildung von Phosphoniumsalzen.

1.1.4 Phosphanchalkogenide

Organylphosphane lassen sich zu Phosphanchalkogeniden $\text{E}=\text{PR}_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) oxidieren, wobei die Tellurophosphane $\text{Te}=\text{PR}_3$ nur mit stark elektronenschiebenden Resten am Phosphoratom (z.B. $\text{R} = t\text{Bu}$) stabil sind. Zur Oxidation werden die Phosphane in der Regel mit den elementaren Chalkogenen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) bzw. im Falle der Phosphanoxide mit Oxidationsmitteln wie H_2O_2 oder N_2O umgesetzt.⁴⁷ So ließen sich auch die in den Kapiteln 1.3 und 1.5 zum Vergleich mit den isoelektronischen Chalkogenphosphanylborhydriden herangezogenen Phosphanchalkogenide (Kapitel 1.3: EPPH_2CH_3 , $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; Kapitel 1.5: $\text{SP}t\text{Bu}_3$) darstellen. Diphenylmethylphosphantellurid ist nicht stabil und bildet sich bei der Reaktion von PPh_2CH_3 mit elementarem Tellur in THF nur in kleiner Konzentration als Bestandteil eines dynamischen Gleichgewichts.⁶⁵

Die Natur der Phosphor-Chalkogen-Bindung wird unterschiedlich interpretiert. Die am weitesten verbreitete Formulierung umfasst eine σ -Donorbindung vom freien Elektronenpaar des Phosphoratoms zum Chalkogenatom und eine π -Rückbindung von den freien Elektronenpaaren am Chalkogen in die antibindenden Orbitale der P–C-Bindungen (*negative Hyperkonjugation*⁴⁸).⁴⁹

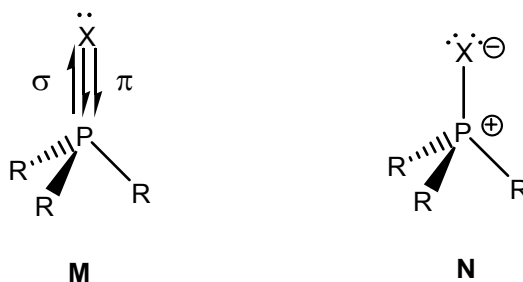


Abb. 1.1.14

Verschiedene Darstellungen der Chalkogen-Phosphor-Bindung. (**M**): σ -Hinbindung vom Phosphor zum Chalkogen und π -Rückbindung vom Chalkogen zum Phosphor (in die antibindenden σ^* -Orbitale der Phosphor-R-Bindung). (**N**): bipolare Darstellung ohne Rückbindung.

Daneben gibt es Theorien, die vor allem im Falle der stark polaren P=O-Bindung eine Ladungsseparation der Form $^-\text{O}-\text{PR}_3^+$, hervorgerufen durch die σ -Donorbindung vom Phosphor zum Sauerstoff, postulieren (s. Abb. 1.1.14).⁵⁰ Die relativ kurze Bindungslänge der O–P-Bindung wird in diesem Fall durch starke elektrostatische Anziehung zwischen O^- und P^+ erklärt. Der Doppelbindungsanteil der P-Chalkogen-Bindung hängt auch vom Chalkogen ab; der π -Bindungscharakter sollte gemäß der Doppelbindungsregel¹⁶ mit zunehmendem Radius des Chalkogens erheblich abnehmen. Das Verhältnis aus σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit steigt nach *Schumann* innerhalb der Serie $\text{O}=\text{PR}_3 < \text{S}=\text{PR}_3 \leq \text{Se}=\text{PR}_3 \ll \text{Te}=\text{PR}_3$ stark an.⁵¹ Wie bei den Phosphanen werden die Eigenschaften der Phosphanchalkogenide von den Substituenten am Phosphor beeinflusst. Da an der Rückbindung vom Chalkogenatom zum Phosphor die σ^* -Orbitale der P–C-Bindungen beteiligt sind, hängt sowohl die Stärke der P–Chalkogen-Bindung, als auch die Donorstärke der freien Elektronenpaare am Chalkogenatom gegenüber einer *Lewis*-Säure von den Substituenten am Phosphor ab. Es ist bekannt, dass elektronegative Substituenten den Doppelbindungscharakter der P–Chalkogen-Bindung verstärken.⁸⁸ Der Einfluss eines elektropositiven Restes (BH_3) wird im Kapitel 1.3 diskutiert.

In der Koordinationschemie finden sich verschiedene Anwendungen für Phosphanchalkogenide.⁵² Die Phosphanoxide stellen insbesondere für mittlere bis späte

Übergangsmetalle relativ schwache Liganden dar, was gegen einen signifikanten Beitrag der zwitterionischen Grenzstruktur zur O=P-Bindung spricht. Anwendung finden Phosphanoxide daher insbesondere in Kombination mit anderen *Lewis*-Basen als hemilabile Donoren in mehrzähligen Liganden. Rhodium-Komplexe gemischter Phosphan-Phosphanoxid-Liganden (z.B. **O** in Abb. 1.1.15) eignen sich unter anderem gut für die industriell wichtige Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure (*Monsanto*-Prozess).⁵³ Hydroformylierungen mit Rh^I-Katalysatoren lassen sich besser mit N,O=P-Liganden als mit den korrespondierenden N,P-Liganden durchführen (**P** in Abb. 1.1.15)⁵⁴ und Cu^I-katalysierte Aryliodid-Thiol-Kupplungen gelingen gut mit gemischten Oxim-Phosphanoxid-Liganden (**Q** in Abb. 1.1.15).⁵⁵

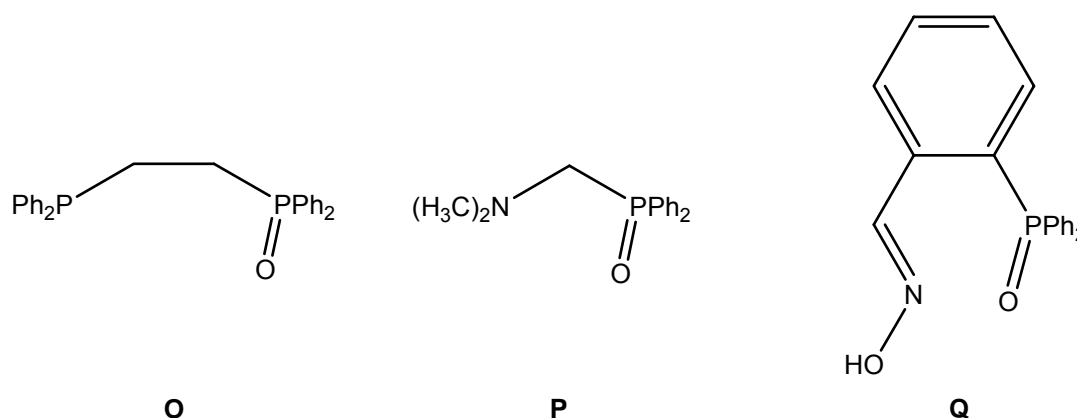
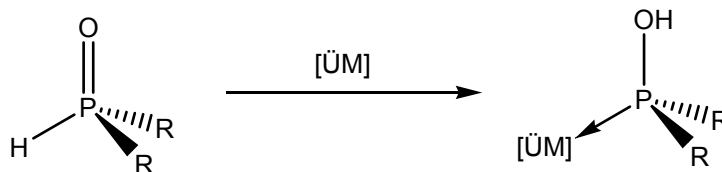


Abb. 1.1.15

Mehrzählige Liganden mit hemilabilen O=P-Donoren. (**O**): Im *Monsanto*-Prozess als Ligand eingesetztes dppeO; (**P**): N,O=P-Ligand für die Hydroformylierung mit Rh^I; (**Q**): Oxim,O=P-Ligand für die Cu-katalysierte Kupplung von Aryliodiden mit Thiolen.

Eine elegante Anwendung finden sekundäre Phosphanoxide als so genannte *Präliganden*. Dabei werden die im Gegensatz zu den meisten Phosphanen luftstabilen sekundären Phosphanoxide zusammen mit einer Metallverbindung eingesetzt. Die Phosphanoxide koordinieren dann unter Tautomerisierung⁸⁸ (O=PH zu HO-P) an das Metallatom, so dass ein Komplex mit P-M-Bindung entsteht (s. Abb. 1.1.16).⁵⁶

**Abb. 1.1.16**

Einsatz von sekundären Phosphanoxiden als *Präliganden* (ÜM = Übergangsmetallverbindung). Durch Tautomerisierung wird am Phosphoratom ein koordinationsfähiges freies Elektronenpaar gebildet.

Das phosphorgebundene Proton sekundärer Phosphanoxide lässt sich durch starke Basen entfernen. Die resultierenden Verbindungen :P(O)R_2 reagieren mit den meisten Elektrophilen unter Erhalt der Phosphorylfunktion am Phosphorzentrum.⁸⁸

Phosphansulfide und -selenide sind stärkere σ -Donoren und weichere *Lewis*-Basen als ihre leichteren Homologen. Sie sind daher gute Liganden für späte Übergangsmetalle. So eignet sich Triphenylphosphansulfid beispielsweise als Ligand für die katalytische Hydrosilylierung mit Platinkatalysatoren.⁵⁷ Ähnlich wie bei den Phosphanoxiden gibt es auch gemischte Phosphan-Phosphansulfid-Liganden, die sich beispielsweise in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung einsetzen lassen.⁵⁸

Eine weitere Anwendung von Phosphanchalkogeniden besteht in der Extraktion von Metallionen aus wässrigen Lösungen, wobei sich die weicheren Schwefel- und Selenderivate besser zur Extraktion sehr weicher Metalle (Hg, Au, Pd) eignen als Phosphanoxide.⁵² Diese Eigenschaft ist sowohl für die Eliminierung toxischer Verbindungen (z.B. Hg) aus Abwässern als auch für die Rückgewinnung wertvoller Edelmetalle nützlich. Phosphantelluride sind nur mit elektropositiven Resten am Phosphor stabil. Da sie aufgrund der schwachen Te-P-Bindung zum Zerfall unter Abgabe von Tellur neigen, sind sie als Tellurüberträger interessant.⁵⁹

1.1.5 Phosphan-Boran-Addukte

Das Prinzip der isovalenzelektronischen Analogie sagt aus, dass isovalenzelektronische Systeme oftmals ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise haben CO und CN^- vergleichbare Koordinationseigenschaften. Ist neben der Valenzelektronenbilanz auch die Gesamtladung identisch, sind auch die physikalischen Eigenschaften vergleichbar (Schmelz-/Siedepunkt von CO: 68 / 82 K bzw. N_2 : 63 / 77 K).¹⁶ Bei isovalenzelektronischen Systemen ist im Gegensatz zu streng isoelektronischen Systemen zu beachten, dass sich die Kopfelemente in ihrer Chemie oft erheblich von ihren schwereren Homologen unterscheiden.

Die *Lewis*-Säure-Base-Addukte eines Phosphanderivates an eine dreiwertige Borverbindung enthalten eine dative Bindung, die zur C–C-Einfachbindung isovalenzelektronisch ist (s. Abb. 1.1.17). Bei der Beurteilung der Vergleiche von Bor-Wasserstoff- mit Kohlenwasserstoffverbindungen ist allerdings die niedrigere Elektronegativität von Bor (2.04) im Vergleich zu Kohlenstoff (2.55) zu beachten. Aufgrund der daraus resultierenden unterschiedlichen Polaritätsverhältnisse ($EN[H] = 2.10$) sind Analogieschlüsse, die diese beiden Verbindungsklassen betreffen, von begrenzter Aussagekraft.

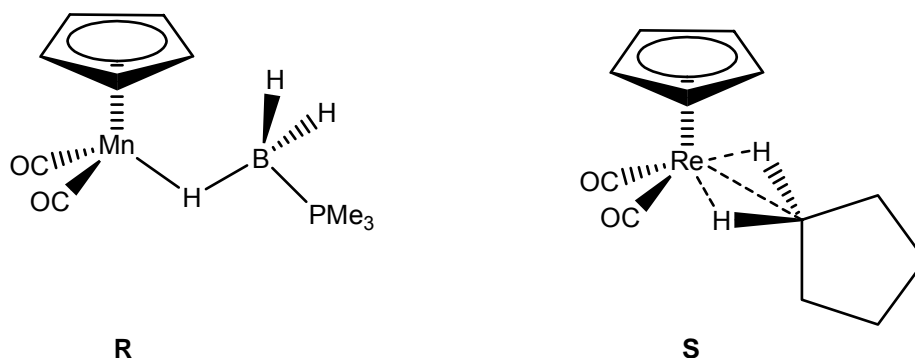


Abb. 1.1.17

Die Systeme H_3B-PR_3 und H_3C-CR_3 sind isovalenzelektronisch.

Das Phosphoratom weist in Phosphan-Boran-Addukten eine positive, das Boratom eine negative Formalladung auf. Die tatsächliche Ladungsverteilung hängt jedoch stark von den jeweiligen Substituenten ab, was eindrucksvoll von den in Abschnitt 1.7.2 besprochenen quantenchemischen Rechnungen belegt wird.

Aufgrund der isovalenzelektronischen Analogie wurde postuliert, dass sich P–B–H-Verbindungen als Modelle für die CH-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen durch Übergangsmetallverbindungen eignen.⁶⁰ In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Komplexe synthetisiert, in denen Phosphan-Boran-Addukte über die BH-Bindungen an Übergangsmetalle koordinieren (s. Abb. 1.1.18).

**Abb. 1.1.18**

Übergangsmetallkomplex mit Metall–H–B–P-Wechselwirkungen als Modellsystem zur C–H-Aktivierung. (**R**): isolierter und strukturell charakterisierter Komplex;⁶¹ (**S**): durch *in situ*-NMR-Spektroskopie nachgewiesener instabiler Alkan-Komplex (Zwischenstufe der CH-Aktivierung).⁶²

Es existiert auch eine Vielzahl von Komplexen, in denen das zum Methan isoelektronische Borhydrid-Anion (BH_4^-) an ein Übergangsmetallatom bindet.⁶³ Das Anion kann dabei über einen, zwei oder drei der vier hydridischen Wasserstoffatome koordinieren.

Die Phosphanaddukte des Monoborans (BH_3) weisen eine bemerkenswerte Stabilität auf. Sie sind hinreichend luft- und wasserstabil, um sie wässrig aufzuarbeiten und per Säulenchromatographie reinigen zu können. BH_3 wird daher als Schutzgruppe für die meist oxidationsempfindlichen Organophosphate genutzt. Die Entschützung kann durch Erwärmen in einem Überschuss an Amin (z.B. Morpholin) erzielt werden.⁶⁴

Zur Darstellung von Phosphan- BH_3 -Addukten eignen sich mehrere Syntheserouten.⁶⁴ Obwohl man HPPH_2BH_3 beispielsweise durch Reaktion von HPPH_2 mit B_2H_6 herstellen kann, ist die Komplexierung mit leichter handhabbaren BH_3 -Überträgern wie dem von uns verwendeten $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ vorzuziehen. Mit Hilfe dieses Reagenzes wurden im Rahmen dieser Arbeit die Addukte $\text{BH}_3\text{PPh}_2\text{H}$, $\text{BH}_3\text{PPh}_2\text{CH}_3$ und *meso/rac*-($\text{HP}(\text{BH}_3)\text{PhCH}_2$)₂ hergestellt.⁶⁵ Alternativ lässt sich auch $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ als BH_3 -Überträger verwenden.⁷¹ Weitere Methoden sind die Komplexierung von Phosphanen mit *in situ* erzeugtem BH_3 aus der Reaktion von NaBH_4 mit Säuren oder anderen Hydridakzeptoren (z.B. I_2 , Aceton), sowie die Thermolyse von Phenyl- oder Benzylphosphonium- BH_4^- -Salzen unter Eliminierung von Benzol oder Toluol.⁶⁴ Die Reduktion von Phosphanhalogeniden oder Phosphorylhalogeniden mit BH_4^- liefert ebenfalls Phosphan-Boran-Addukte.⁶⁴ Eine weitere Synthesestrategie, die keine Isolierung der oxidationsempfindlichen und korrosiven Phosphate erfordert, ist die Reduktion der oxidationstabilen und leicht erhältlichen Phosphanoxyde mit LiAlH_4 und NaBH_4 in Gegenwart von CeCl_3 .⁶⁴ Das enantiomerenreine (S,S)-Isomer des auch in dieser Arbeit verwendeten Diphosphan-Boran-Adduktes ($\text{HP}(\text{BH}_3)\text{PhCH}_2$)₂ wurde von *Imamoto et al.*

durch Reduktion von (R,R)-Bis(borato(menthyloxy)phenylphosphino)ethan mit Lithium-naphthalid und anschließender wässriger Aufarbeitung gewonnen.⁶⁶ Da unser Interesse an diesem Punkt der Studien nur den Reaktivitäten der dargestellten Spezies und nicht ihrer Chiralität galt, wurden alle Untersuchungen mit den *meso*-Isomeren der bifunktionalen Phosphanderivate durchgeführt. Aus *meso/rac*-(HP(BH₃)PhCH₂)₂ lässt sich das *meso*-Isomer durch Säulenfiltration über Kieselgel und anschließendes Umkristallisieren abtrennen.

Im Gegensatz zu den BH₃-Addukten sind die Phosphanaddukte des Methylderivates B(CH₃)₃ nicht hinreichend stabil, um sie isolieren zu können. Ursache dafür ist ihre durch Verlagerung von Elektronendichte aus den bindenden C–H- σ -Orbitalen in das freie p-Orbital des Bors herabgesetzte *Lewis*-Acidität (*Hyperkonjugation*).¹⁶ Die zum Tri-*tert*-butylphosphan und zu den Tri-*tert*-butylphosphanchalkogeniden isoelektronischen Phosphanylborhydride sind daher synthetisch nicht zugänglich. Phosphor-gebundene Protonen erfahren eine erhebliche Aciditätserhöhung durch die Komplexierung der entsprechenden Phosphane an die *Lewis*-Säure BH₃. Diese Tatsache wurde bei der Synthese der untersuchten Phosphanylborhydride ausgenutzt (s. Abschnitt 1.2.1). In Alkylphosphan-Boran-Addukten werden sogar die Protonen in α -Position zum Phosphor hinreichend acidifiziert, um mit starken Basen wie *n*-Butyllithium abstrahiert zu werden. Die resultierenden α -lithiierten Organophosphane lassen sich in der Synthese komplexerer Organophosphane einsetzen.⁶⁷ Die Metallierung lässt sich durch die Zugabe chiraler Hilfsstoffe (z.B. Spartein) sogar enantioselektiv gestalten, was eine Nutzung in der Synthese chiraler Phosphane ermöglicht.⁶⁸

1.2 Phosphanylborhydride

Organophosphane sind seit vielen Jahren Gegenstand ausgiebiger Untersuchungen (s. Abschnitt 1.1.2). Insbesondere ihre Koordinationschemie, sowohl in Bezug auf Übergangsmetallverbindungen als auch auf Hauptgruppen-*Lewis*-Säuren wurde intensiv studiert. Entscheidende Faktoren ihrer Wechselwirkung mit *Lewis*-Säuren ist die Fähigkeit, ihr freies Elektronenpaar in dative σ -Bindungen einzubringen sowie als π -Akzeptoren Elektronendichte vom Metall in die σ^* -Orbitale der Phosphor-Substituenten-Bindungen zu übernehmen. Diese beiden Parameter lassen sich durch Variation der Substituenten am Phosphoratom stark variieren. So ist PF_3 ein relativ schwacher σ -Donor aber in seiner π -Akzeptorstärke mit dem archetypischen π -Akzeptor CO vergleichbar. Im Gegensatz dazu ist PtBu_3 ein kräftiger σ -Donor aber nur noch ein sehr schwacher π -Akzeptor. Noch elektropositivere Substituenten als die *tert*-Butylgruppe sollten die *Lewis*-Basizität des freien Elektronenpaares am Phosphoratom weiter verstärken und die π -Akzeptorstärke weiter herabsetzen. Eine Möglichkeit, diese These zu überprüfen besteht darin, einen Alkylsubstituenten an einem Phosphan durch einen anionischen borhaltigen Substituenten zu ersetzen. Wählt man das BH_3 -Fragment, so erhält man die Phosphanylborhydride, die die schwereren Homologen der besser bekannten Aminoborhydride sind (s. Abschnitt 1.7.1). Bislang wurden Phosphanylborhydride hauptsächlich *in situ* generiert, um als Bausteine in der Synthese chiraler Phosphane zu dienen.⁶⁹ *Manners* und Mitarbeiter haben $\text{Li}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ im Zusammenhang mit der Synthese anorganischer Polymere eingesetzt, um lineare Aminoboran/Phosphanylboran-Ketten aufzubauen.⁷⁰ Aus derselben Gruppe stammt eine Arbeit, die über die Synthese von Platin-Phosphanylborhydrid-Komplexen mittels oxidativer Addition primärer und sekundärer Phosphan-Boran-Addukte an $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_n$ berichtet.⁷¹ Andere Beispiele strukturell charakterisierter Phosphanylborhydrid-Komplexe stammen von *Brown*,⁷² der ebenfalls durch oxidative Addition ein Zwischenprodukt der palladiumkatalysierten Phosphanierung von Arylhalogeniden dargestellt hat, von *Müller*,⁷³ der Lithium- und Aluminiumkomplexe von Dimethylphosphanylborhydrid und *tert*-Butylphenylphosphanylborhydrid untersucht und von *Malisch*,⁷⁴ der den Komplex $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$ durch Reaktion des Phosphidkomplexes $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ erhalten hat. Arbeiten aus der Gruppe von *Fu*⁷⁵ betreffen die Synthese und Koordinationschemie des Diphenylphosphanylboratabenzols (s. Abb. 1.2.1), eines anionischen Analogons von

Triphenylphosphan, in dem ein *ipso*-Kohlenstoffatom eines Phenylrestes durch ein sp^2 -hybridisiertes Boratom ersetzt wurde.

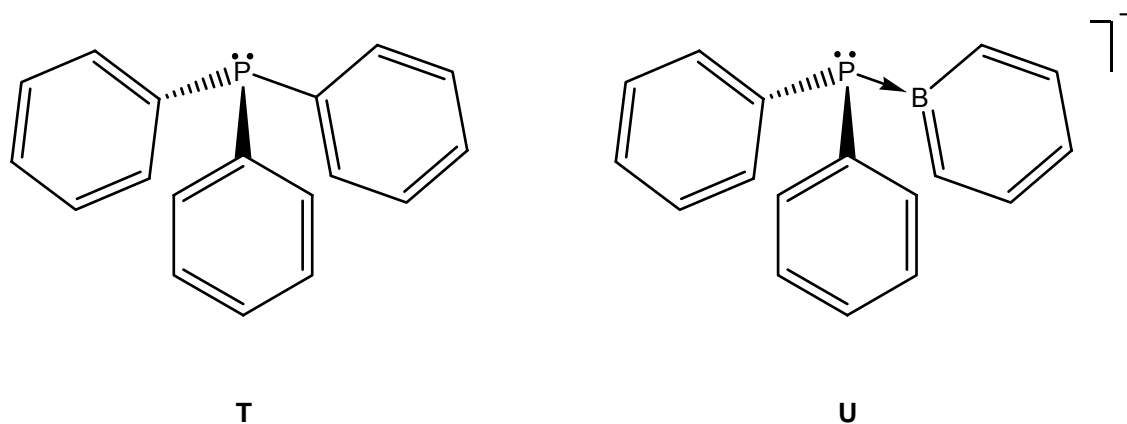
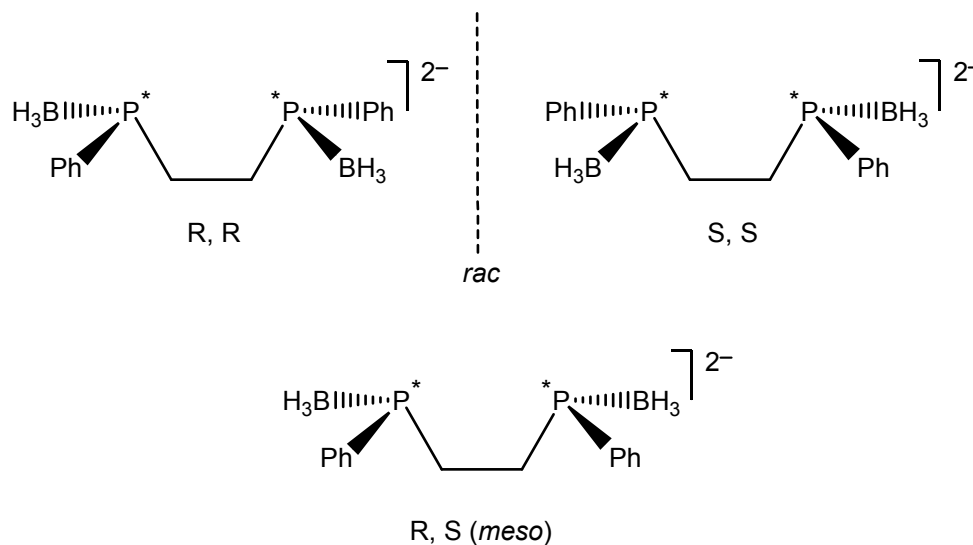


Abb. 1.2.1

Triphenylphosphan (**T**) und das von *Fu et al.*⁷⁵ publizierte anionische Analogon Diphenylphosphanylboratabenzol (**U**).

Da ein wichtiger Aspekt unserer Studie die Vergleichbarkeit der Phosphanylborhydride mit gut untersuchten Phosphan-Liganden ist, wurde Diphenylphosphanylborhydrid $K[PPh_2BH_3]$ (**1**) als Untersuchungsobjekt ausgewählt.^{65, 76, 77, 79} Da die Auswirkungen eines erhöhten sterischen Anspruchs der Substituenten die Eigenschaften von Phosphanen stark beeinflussen können, wurde auch Di-*tert*-butylphosphanylborhydrid $K[P^tBu_2BH_3]$ (**2**)^{65, 77, 79} in die Studie einbezogen. Bidentate Phosphate spielen in der Katalyse an Palladiumzentren eine große Rolle (s. Abschnitt 1.1.2), daher wurde auch ein difunktionelles Phosphanylborhydrid mit einer C_2 -Brücke ($K_2[(P(BH_3)PhCH_2)_2]$, **3**)⁷⁸ entwickelt. Die Phosphoratome dieser Substanz sind asymmetrisch, da sie jeweils drei verschiedene Substituenten tragen (Ph, BH_3 sowie die C_2 -Brücke), so dass drei Stereoisomere dieser Substanz existieren (R, R; S, S und *meso*; s. Abb. 1.2.2).

**Abb. 1.2.2**

Isomere des difunktionellen Phosphanylborhydrides $[(P(BH_3)PhCH_2)_2]^{2-}$ (**3**).

Unser Interesse galt an diesem Punkt der Studien vorrangig den Koordinationseigenschaften von Phosphanylborhydriden und nicht der Untersuchung stereospezifischer Reaktionen. Entsprechend wurde das achirale *meso*-Isomer zur weiteren Untersuchung genutzt. Das Racemat der chiralen Isomere lässt sich durch Säulenfiltration und anschließendes Umkristallisieren auf der Stufe des Phosphan-Boran-Adduktes von der *meso*-Verbindung abtrennen, allerdings *racemisiert meso-3* bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb weniger Minuten vollständig und man erhält wieder ein Gemisch der *rac*- und *meso*-Phosphanylborhydride.^{66, 78}

1.2.1 Synthese

Zur Darstellung metallgebundener Phosphanylborhydride sind mehrere Methoden anwendbar. Nahe liegend erscheint die Umsetzung der leicht darstellbaren Lithium-Phosphide (s. Abschnitt 1.1.3) mit $BH_3 \cdot THF$. Diese Reaktion führt jedoch zu einem Produktgemisch, das sich aus Phosphanylbis(borhydrid) ($K[(BH_3)_2PPh_2]$; Verbindung **9** in Abschnitt 1.3), nicht umgesetztem Phosphid, Boranat und nicht identifizierten Phosphanyl-Bor-Adduktverbindungen zusammensetzt.⁷⁹ Die von *Malisch et al.*⁷⁴ entwickelte Methode besteht in der Borylierung eines bereits Übergangsmetall-gebundenen Phosphids. Durch die Neigung von Phosphiden, in der Reaktion mit Metallverbindungen verbrückte Strukturen auszubilden, ist diese Strategie allerdings nicht universell anwendbar.

Die bereits diskutierten Phosphan-Boran-Addukte sind leicht zugänglich und weisen eine beachtliche Stabilität auf. Da die Acidität des phosphorgebundenen Protons sekundärer Phosphane durch Komplexierung mit BH_3 stark zunimmt, besteht die Methode der Wahl in der Deprotonierung von Phosphan-Boran-Addukten mit geeigneten Basen. Bei der *in situ*-Darstellung von Phosphanylborhydriden wurde laut Literatur zur Deprotonierung erfolgreich *n*-Butyllithium verwendet.⁷³ Bei unseren Untersuchungen kam im Hinblick auf die geplanten Salzmetathesereaktionen Kaliumhydrid zum Einsatz (s. Abb. 1.2.3).^{65, 76, 78, 79} Die bei der Metathese entstehenden Kaliumhalogenide lassen sich besser aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und weisen eine geringere Restlöslichkeit auf als die entsprechenden Lithiumsalze (Ausnahme: LiF/KF).⁸⁰

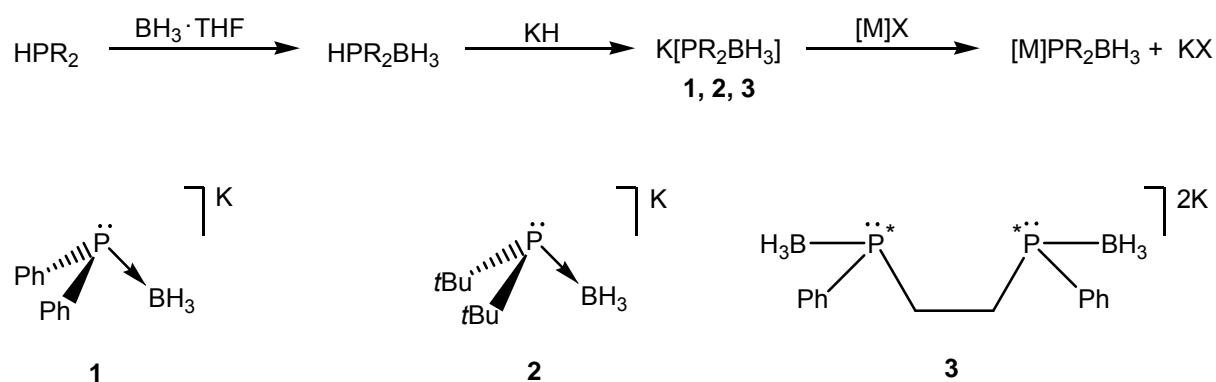


Abb. 1.2.3

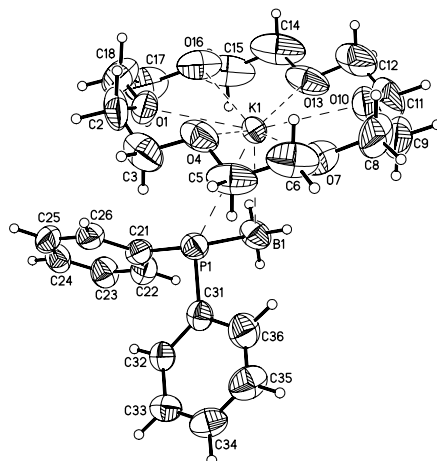
Synthese der Kaliumphosphanylborhydride **1**, **2** und **3**. Auf der Stufe der stabilen Phosphan-Boran-Addukte HPR_2BH_3 ist eine Reinigung durch Säulenchromatographie möglich. Die Kaliumverbindungen eignen sich besser für die Salzmetathese mit Metallhalogeniden $[\text{M}]\text{X}$ als die Lithiumderivate.

Im Metallierungsschritt wird eine Lösung des jeweiligen Phosphan-Boran-Adduktes bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Kaliumhydrid-Suspension in THF getropft, wobei die Reaktion erst während des Erwärmens auf Raumtemperatur unter leichter Gasentwicklung einsetzt. Die entstehenden Kaliumphosphanylborhydride sind oxidations- und feuchtigkeitsempfindlich im Gegensatz zu den korrespondierenden Phosphiden aber nicht pyrophor. Bei Kontakt mit Wasser oder anderen Protonenquellen wird in Umkehrung der Bildungsreaktion wieder das Phosphan-Boran-Addukt gebildet. Die durch Deprotonierung der Phosphan-Boran-Addukte $\text{HPhPh}_2\text{BH}_3$ und $\text{H}t\text{Bu}_2\text{BH}_3$ anfallenden monodentaten Phosphanylborhydride bilden nach Entfernen des THFs im Vakuum hochviskose Rückstände, die sich erst durch Digerieren mit Pentan zu mikrokristallinen Pulvern verfestigen. Im Falle des Diphenylphosphanylborhydrides **1** tritt

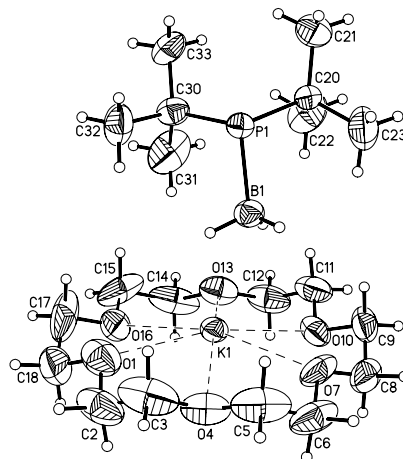
bei Verwendung von sehr reinem Phosphan-Boran-Addukt gelegentlich auch ohne Behandlung mit Pentan partielle Kristallisation ein, nachdem das THF *in vacuo* entfernt wurde. Vermutlich wird die Kristallisation durch Spuren von Phosphan, die durch das Digerieren mit Kohlenwasserstoffen entfernt werden, behindert. Das Di-*tert*-butylphosphanylborhydrid **2** ist sowohl im festen Zustand als auch in Lösung farblos, während das Diphenylphosphanylborhydrid **1** im festen Zustand eine blassgelbe und in THF-Lösung eine intensiv gelbe Farbe aufweist. Beide Substanzen sind in THF gut und in Kohlenwasserstoffen unlöslich. Das *tert*-Butylderivat besitzt außerdem eine mäßige Löslichkeit in Diethylether. Das bifunktionelle Phosphanylborhydrid **3** ist erheblich schlechter löslich (ca. 4.4 g pro Liter THF) als die monodentaten Derivate und fällt ohne Behandlung mit Pentan als farbloser mikrokristalliner Feststoff an. Die Lösungen dieser Substanz in THF sind nicht dauerhaft stabil, sondern altern unter Bildung farbloser unlöslicher sowie gelber löslicher Zersetzungsprodukte.

1.2.2 Strukturen

Aus den 18-Krone-6-Addukten (hier mit **1^K** und **2^K** bezeichnet) der monodentaten Phosphanylborhydride **1** und **2** ließen sich leicht zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewinnen. Im Fall des Diphenylphosphanylborhydrides **1** wurde eine Mischung der Substanz mit einer äquimolaren Menge an 18-Krone-6 in THF über Gasphasendiffusion langsam mit Diethylether verdünnt. Durch die geringe Löslichkeit des Adduktes **1^K** in Diethylether im Vergleich zu THF kam es zur Bildung von Einkristallen. Das *tert*-Butylderivat wurde durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Diethylether-Lösung des 18-Krone-6-Adduktes **2^K** kristallisiert. Die mit THF solvatisierten Kaliumsalze von **1** bzw. **2** konnten mit den gewählten Methoden (Gasphasendiffusion bzw. langsames Abkühlen konzentrierter Lösungen) nicht in einkristalliner Form gewonnen werden. Das bifunktionelle **3** ließ sich dagegen als THF-Solvat (hier als *meso*-**3**(THF)₄ bezeichnet) ohne Zugabe von Kronenether durch Gasdiffusion von Diethylether in seine gesättigte THF-Lösung kristallisieren (bei Raumtemperatur). Dabei wurden ausschließlich Kristalle des *meso*-Isomeren isoliert.

**Abb. 1.2.4**

ORTEP der Festkörperstruktur von $[K \cdot 18\text{-Krone-6}][PPh_2BH_3]$ (1^K); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [Å] und Valenzwinkel [°]: $P(1)-C(21) = 1.855(6)$, $P(1)-C(31) = 1.831(5)$, $P(1)-B(1) = 1.960(6)$, $P(1)-K(1) = 3.320(2)$, $K(1) \cdots B(1) = 3.162(7)$; $C(21)-P(1)-C(31) = 101.2(2)$, $K(1)-B(1)-P(1) = 76.8(2)$.

**Abb. 1.2.5**

ORTEP der Festkörperstruktur von $[K \cdot 18\text{-Krone-6}][PtBu_2BH_3]$ (2^K); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [Å] und Valenzwinkel [°]: $P(1)-C(20) = 1.88(1)$, $P(1)-C(30) = 1.90(1)$, $P(1)-B(1) = 1.96(2)$, $K(1) \cdots B(1) = 3.13$, $P(1A)-C(20A) = 1.88(2)$, $P(1A)-C(30A) = 1.87(1)$, $P(1A)-B(1A) = 1.95(2)$, $K(1A) \cdots B(1A) = 3.03$; $C(20)-P(1)-C(30) = 109.6(5)$, $K(1)-B(1)-P(1) = 148.6$, $C(20A)-P(1A)-C(30A) = 109.7(5)$, $K(1A)-B(1A)-P(1A) = 166.3$. Nur eine der beiden unabhängigen $[K \cdot 18\text{-Krone-6}][PtBu_2BH_3]$ -Einheiten ist dargestellt. Symmetrie-Transformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $x, y-1, z$.

Die beiden Phosphanylborhydride **1** und **2** unterscheiden sich vor allem im sterischen Anspruch ihrer Substituenten erheblich (s. Abb. 1.2.4 sowie 1.2.5). Die K^+ -Ionen der Kronenether-Addukte werden im Festkörper jeweils von sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers und einem Phosphanylborhydrid-Anion koordiniert. In allen drei Beispielen dieser Stoffgruppe weisen kurze $K\cdots B$ -Abstände auf eine Bindung der BH_3 -Funktionen der Anionen an die K^+ -Ionen hin. Nach *Edelstein*⁸¹ korrelieren die Metall \cdots Bor-Abstände in Borhydridkomplexen mit der Haptizität der entsprechenden Borhydrid-Liganden. So lassen sich die Ionenradien von bi- bzw. tridentat gebundenem Borhydrid mit 1.6 ± 0.1 bzw. 1.36 ± 0.06 Å abschätzen. Der Ionenradius eines unidentaten BH_4^- -Ions ist aufgrund der höheren Flexibilität der M–H–B-Verknüpfung weniger eindeutig zu bestimmen ($r(BH_4^-) = 2.23$ Å in $[Fe(\eta^1-BH_4)H(dmpe)_2]$; $r(BH_4^-) = 1.92$ Å in $[Cu(\eta^1-BH_4)(PPh_2CH_3)_3]$).^{82, 83} Wenn die Differenz aus Metall \cdots Bor-Abstand und Ionenradius des Metalles einen Wert von 1.8 Å überschreitet, liegt meist ein unidentater Koordinationsmodus vor.⁸¹ Aus diesen Daten lässt sich schließen, dass die Metall \cdots Bor-Abstände für uni-, bi- und tridentate Koordination bei etwa 3.5, 3.25 und 3.01 Å liegen.

$[K\cdot 18\text{-Krone-6}][PPh_2BH_3]$ (**1^K**) kristallisiert in Form gelber Plättchen mit der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ während $[K\cdot 18\text{-Krone-6}][PtBu_2BH_3]$ (**2^K**) in farblosen Blöcken mit der triklinen Raumgruppe $P-1$ anfällt. Der K–P-Abstand beträgt in **1^K** 3.320(2) Å und ist damit signifikant kürzer als die Summe (3.55 Å) aus dem van-der-Waals-Radius von Phosphor (1.90 Å)¹⁶ und dem Ionenradius des K^+ -Ions (ca. 1.65 Å)¹⁶. Der entsprechende $K\cdots B$ -Abstand (3.162 Å) weist auf eine zusätzliche η^2 -Koordinationsart des BH_3 -Fragmentes hin. Insgesamt nähert sich das $[PPh_2BH_3]^-$ -Anion mit seiner P–B-Bindung dem K^+ -Kation *side-on* (Winkel K–P–B = 68.1(2)°), während $[PtBu_2BH_3]^-$ nur mit der BH_3 -Gruppe koordiniert. Ähnlich wie **1^K** bildet **2^K** im festen Zustand kurze $K\cdots B$ -Abstände aus (3.13 und 3.03 Å). In einem der beiden Moleküle der Elementarzelle ist das BH_3 -Fragment demnach η^3 -koordiniert, während es im anderen einen Zustand zwischen einer η^2 - und einer η^3 -Koordinationsart einnimmt. Die K–P-Abstände von 4.92 und 4.94 Å und die K–B–P-Winkel von 149° und 166° (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle) der Verbindung **2^K** schließen eine bindende Wechselwirkung zwischen K^+ und dem freien Elektronenpaar am Phosphor klar aus. Die Unterschiede der Festkörperstrukturen von **1^K** und **2^K** sind eine Folge der sperrigen *tert*-Butylreste von **2^K**, die im Gegensatz zu den Phenylresten von **1^K** das Phosphorzentrum des Anions in eine größere Entfernung zur $[K\cdot 18\text{-Krone-6}]^+$ -Ebene zwingen. Der $C_i\text{-P-C}_i$ -Winkel von **1^K** liegt bei 101.2(2)° und damit 8.5° niedriger als der C–P–C-Winkel in **2^K**, der im Rahmen der Fehlergrenzen einem perfekten Tetraederwinkel

entspricht (Mittelwert der zwei kristallographisch unabhängigen Anionen: $109.7(5)^\circ$). Diese große Differenz ist ebenfalls auf den großen sterischen Anspruch der *tert*-Butylsubstituenten zurückzuführen. Der C_i-P-CH_2 -Winkel in *meso*-**3**(THF)₄ liegt mit $103.0(3)^\circ$ sehr nahe am C_i-P-C_i -Winkel des monofunktionellen Phenylderivates. In einer neueren theoretischen Arbeit (Suresh)³⁹ wird der C_i-P-C_i -Winkel im Phosphan PPh_2CH_3 zu 98.9° berechnet. Er ist damit etwa 2.3° kleiner als im isoelektronischen $[PPh_2BH_3]^-$ (**1^K**). Dieser Umstand lässt sich gemäß der *Bentschen Regel* (vgl. Abschnitt 1.3.2) damit rationalisieren, dass die $P-C_i$ -Bindungorbitale im Phosphan aufgrund der höheren Elektronegativität der CH_3^+ - gegenüber der BH_3 -Gruppe mehr s-Charakter aufweisen als im Phosphanylborhydrid.

Das bifunktionelle *meso*-**3**(THF)₄ kristallisiert in farblosen Blöcken in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Dianionen bilden ein Koordinationspolymer mit den von jeweils zwei THF-Liganden koordinierten K^+ -Kationen (s. Abb. 1.2.6). Da sich in der Mitte der Ethylenbrücke des Dianions ein Inversionszentrum befindet, zeigen die Phosphoratome eine perfekt antiperiplanare Anordnung bezüglich der CH_2-CH_2 -Bindungsachse.

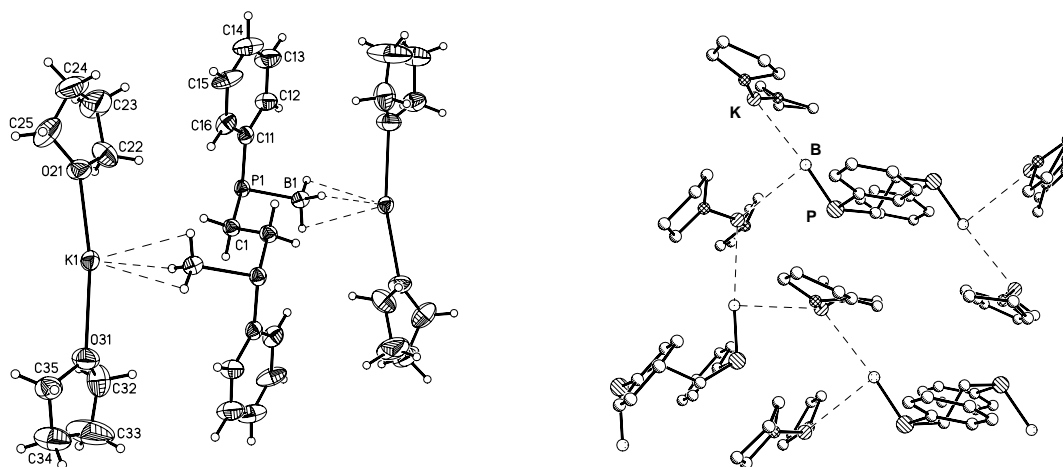


Abb. 1.2.6

ORTEP der Festkörperstruktur von *meso*- $[K(THF)_2]_2[(P(BH_3)PhCH_2)_2]$ (*meso*-**3**(THF)₄) (links); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Rechts ist die koordinationspolymere Anordnung der Ionen im Kristall dargestellt. Die H-Atome sind in dieser Darstellung weggelassen. Die Wechselwirkungen der BH_3 -Gruppen mit den Kaliumionen sind mit gestrichelten Linien angedeutet. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [\AA] und Valenzwinkel [$^\circ$]: $P(1)-C(11) = 1.843(6)$, $P(1)-C(1) = 1.871(6)$, $P(1)-B(1) = 1.983(7)$, $P(1)-K(1) \#1 = 3.542(2)$, $P(1)-K(1)\#2 = 3.598(2)$, $K(1)\cdots B(1) \#1 = 3.058(7)$; $K(1)\cdots B(1)\#2 = 3.136(8)$; $K(1)-P(1)-K(1) = 75.88(4)$, $P(1)-B(1)-K(1) \#1 = 171.88$, $P(1)-B(1)-K(1) \#2 = 86.20$, $C(11)-P(1)-C(1) = 103.0(3)$. Symmetrie-Transformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1: $x, y + 1, z$; #2: $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 3/2$; #3: $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 3/2$; #4: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Die Phosphoratome nähern sich jeweils zwei Kaliumionen auf einen Abstand, der ungefähr der Summe (3.55 Å) des van-der-Waals-Radius von Phosphor (1.9 Å)¹⁶ mit dem Ionenradius des K⁺-Ions (1.65 Å)¹⁶ entspricht (3.542(2) Å und 3.598(2) Å), woraus sich bestenfalls eine schwache bindende Wechselwirkung ableiten lässt. Eine stärkere Wechselwirkung besteht zwischen den K⁺-Ionen und den BH₃-Gruppen. Diese verbrücken jeweils zwei Kaliumionen wobei sie eins im η^3 -Modus (K \cdots B-Abstand von 3.058(7) Å sowie K–B–P-Winkel von 171.9°) und eins im η^2 -Modus (K \cdots B-Abstand von 3.136(8) Å sowie K–B–P-Winkel von 86.2°) koordinieren (Abb. 1.2.6).

1.2.3 NMR-Spektroskopie

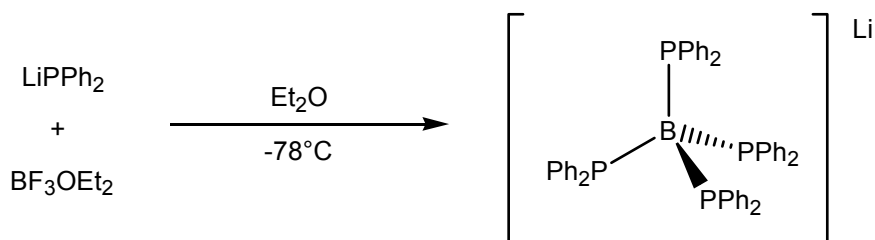
Die ³¹P-NMR-Verschiebungen der Phosphanylborhydride K[PPh₂BH₃] (**1**) und K[P*t*Bu₂BH₃] (**2**) liegen mit $\delta = -28.8$ und $\delta = 12.8$ in bemerkenswerter Nähe zu denen der isoelektronischen Triorganylphosphane PPh₂CH₃ ($\delta = -26.1$) und P*t*Bu₂CH₃ ($\delta = 11.3$). In der Literatur ist zwar keine ³¹P-NMR-Verschiebung des zu K₂[(P(BH₃)PhCH₂)₂] (**3**) isoelektronischen Phosphans (P(CH₃)PhCH₂)₂ zu finden, im Phosphan PPh(CH₃)₂ weist der Phosphor jedoch eine ähnliche Koordinationssphäre auf, und auch hier sind die ³¹P-NMR-Verschiebungen ähnlich (**3**: $\delta = -49.2$; PPh(CH₃)₂: $\delta = -47.6$).⁸⁴ Dieser Umstand ist ein Indiz dafür, dass sich die negative Ladung der Phosphanylborhydride hauptsächlich auf den Boranfragmenten konzentriert (vgl. quantenchemische Rechnungen in Abschnitt 1.7.2). Die ³¹P-NMR-Verschiebung von **3** entspricht dem Mittelwert zweier nahe beieinander liegender Signale ($\delta = -49.7$ bzw. -48.7 ; Integralverhältnis 1 : 1), die vermutlich dem *meso*- bzw. dem *rac*-Isomer zuzuordnen sind. Die ausgeprägte Entschirmung des Phosphorkerns beim Übergang vom Phenyl- zum *tert*-Butylderivat ist eine Folge der hohen sterischen Belastung des Phosphorzentrums durch die *tert*-Butylgruppen: Die erzwungene Aufweitung des C–P–C-Winkels resultiert in einer stärkeren Beteiligung des Phosphor-3s-Orbitals an den P–C-Bindungen. Damit verliert das freie Elektronenpaar etwas von seinem s-Charakter und entwickelt weniger abschirmende Wirkung in Bezug auf den Phosphorkern.

Die ¹¹B-NMR-Verschiebungen der Phosphanylborhydride liegen bei $\delta = -30.1$ (**1**), $\delta = -34.7$ (**2**) bzw. $\delta = -30.8$ (**3**). Die Signale der monofunktionellen Derivate weisen entsprechend ihrer Substitution mit drei Wasserstoffkernen und einem Phosphorkern Dublett- von Quartett-Strukturen auf. Die geminalen Kopplungen zwischen Phosphor- und Borkern zeigen keine signifikanten Unterschiede (¹J_{PB} (**1**) = 32.1 Hz; ¹J_{PB} (**2**) = 33.8 Hz). In den Spektren der Verbindung **3** sind die ¹J_{PB}-Kopplungen nicht aufgelöst. Die ¹³C-NMR-Spektren

der Phosphanylborhydride zeigen, dass die *ipso*-Kohlenstoffatome der bifunktionellen Verbindung **3** erheblich stärker abgeschirmt sind ($\delta = 124.8$) als die des monofunktionellen **1** ($\delta = 150.2$). Dieser Umstand lässt sich nicht allein auf die elektronenschiebende Wirkung des zusätzlichen Alkylsubstituenten zurückführen, da die Verschiebungsdifferenz der analogen Phosphane erheblich kleiner ist und zudem einem umgekehrten Trend folgt (PPh(CH₃)₂: $\delta = 143.5$ vs. PPh₂CH₃: $\delta = 140.8$).⁸⁴ Die stärkere Abschirmung der Phenyl-Kohlenstoffkerne im bifunktionellen Phosphanylborhydrid beruht vermutlich auf einer stärkeren Delokalisierung negativer Ladungsdichte im Fall von **3**, die auf die *Coulomb*-Abstoßung der negativen Ladungen an den zwei P–B-Einheiten zurückzuführen ist. Dementsprechend ist auch die ¹J_{PC}-Kopplung in **3** signifikant größer (¹J_{PC} = 54.0 Hz) als in **1** (¹J_{PC} = 20.1 Hz) während die Kopplungen der Phosphane PPh(CH₃)₂ und PPh₂CH₃ erheblich ähnlichere Werte aufweisen (¹J_{PC} = 15.6 / 10.0 Hz).⁸⁴ Die chemische Verschiebung der tertiären Kohlenstoffkerne im Phosphanylborhydrid **2** und im dazu isoelektronischen Phosphan PtBu₂CH₃ liegt sehr nahe beieinander ($\delta = 32.4$ vs. $\delta = 30.7$).⁸⁴ Die ¹J_{PC}-Kopplung zum C_{tert} ist entgegen der Erwartung im Fall des Phosphanylborhydrides kleiner als im Methylderivat (¹J_{PC} = 12.5 vs. 21.8 Hz).⁸⁴

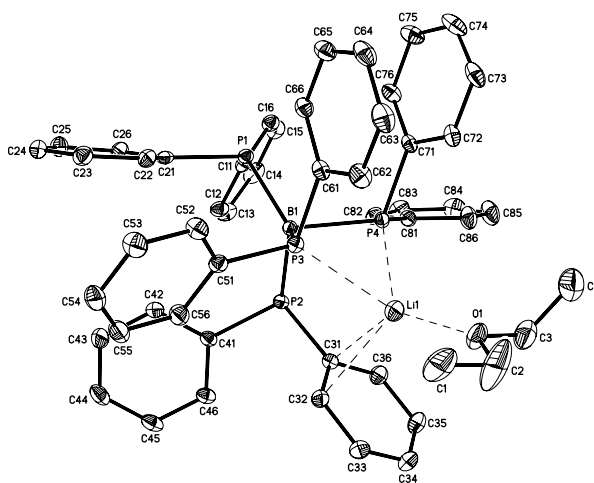
1.2.4 Tetrakis(diphenylphosphanyl)borat

Ein potentielles Problem beim Einsatz der Phosphanylborhydride als Liganden besteht darin, dass ihre BH₃-Gruppen in der Lage sind, Hydridionen zu übertragen (vgl. Kapitel 1.7). Durch eine solche Hydridabstraktion würde das Phosphanylborhydrid zerstört und eine unerwünschte Reduktion (z.B. des am Phosphanylborhydrid koordinierten Metallions) hervorgerufen. Ein Austausch der am Boratom gebundenen hydridischen Wasserstoffatome durch Phosphanylsubstituenten unterbindet dieses Problem. Ersetzt man beispielsweise alle drei Wasserstoffatome des Liganden K[PPh₂BH₃] (**1**) durch PPh₂-Einheiten, resultiert der Ligand [B(PPh₂)₄]⁻. Bei der Reaktion von Lithiumdiphenylphosphid Li[PPh₂] mit BF₃·OEt₂ in einem stöchiometrischen Verhältnis von 4 : 1 bildet sich in guter Ausbeute Lithiumtetrakis-(diphenylphosphanyl)borat LiB(PPh₂)₄, das als Diethylether-Solvat auch strukturell charakterisiert werden konnte (s. Abb. 1.2.7 und 1.2.8).⁸⁵ Es handelt sich um eine gelbliche Substanz, die sich beim Kontakt mit Stahloberflächen (z.B. Kanülen) sofort unter Bildung farbloser Diethylether-unlöslicher Produkte zersetzt. Aufgrund seiner Instabilität erscheint B(PPh₂)₄⁻ als Ligand für Übergangsmetallverbindungen wenig geeignet. Daher wurden keine weiteren Untersuchungen zur Koordinationschemie der Verbindung LiB(PPh₂)₄ durchgeführt.

**Abb. 1.2.7**

Bildung von $\text{LiB}(\text{PPh}_2)_4$ aus $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ und LiPPh_2 in Et_2O .

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Tetraalkyl- und Tetraarylboraten sind in der Literatur nur zwei Beispiele von Tetraphosphinoborat-Anionen erwähnt ($\text{B}(\text{PH}_2)_4^{-86}$ und $\text{B}(\text{PEt}_2)_4^{-87}$) von denen aber bisher keine Kristallstrukturen veröffentlicht wurden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von $\text{LiB}(\text{PPh}_2)_4$ zeigt wie beim H- und beim Ethyl-Derivat ein Quintett, wobei das Signal ($\text{LiB}(\text{PPh}_2)_4$: $\delta = -13.3$) im Vergleich zu diesen Verbindungen zu etwas tieferem Feld verschoben ist ($\text{NaB}(\text{PH}_2)_4$: $\delta = -29.8$; $\text{LiB}(\text{PEt}_2)_4$: $\delta = -29.8$). Die ^{31}P - ^{11}B -Kopplung ist mit $^1J_{\text{PB}} = 22.5$ Hz die kleinste der drei Tetraphosphinoborat-Anionen ($\text{NaB}(\text{PH}_2)_4$: $^1J_{\text{PB}} = 27.6$ Hz; $\text{LiB}(\text{PEt}_2)_4$: $^1J_{\text{PB}} = 39.3$ Hz).

**Abb. 1.2.8**

ORTEP der Festkörperstruktur von $[\text{LiB}(\text{PPh}_2)_4]\cdot\text{OEt}_2$; die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [Å] und Valenzwinkel [°]: $\text{B}(1)\text{-P}(2) = 2.013(2)$; $\text{B}(1)\text{-P}(1) = 2.015(2)$; $\text{B}(1)\text{-P}(3) = 2.032(2)$; $\text{B}(1)\text{-P}(4) = 2.053(2)$; $\text{P}(1)\text{-C}(21) = 1.843(2)$; $\text{P}(1)\text{-C}(11) = 1.849(2)$; $\text{P}(2)\text{-C}(41) = 1.842(2)$; $\text{P}(2)\text{-C}(31) = 1.858(2)$; $\text{P}(3)\text{-C}(61) = 1.843(2)$; $\text{P}(3)\text{-C}(51) = 1.854(2)$; $\text{P}(4)\text{-C}(71) = 1.841(2)$; $\text{P}(4)\text{-C}(81) = 1.846(2)$; $\text{P}(3)\text{-Li}(1) = 2.599(5)$; $\text{P}(4)\text{-Li}(1) = 2.532(4)$; $\text{Li}(1)\text{-O}(1) = 1.881(5)$; $\text{C}(31)\text{-Li}(1) = 2.543(5)$; $\text{C}(32)\text{-Li}(1) = 2.560(5)$; $\text{P}(2)\text{-B}(1)\text{-P}(1) = 115.9(1)$; $\text{P}(2)\text{-B}(1)\text{-P}(3) = 113.4(2)$; $\text{P}(1)\text{-B}(1)\text{-P}(3) = 119.9(1)$; $\text{P}(2)\text{-B}(1)\text{-P}(4) = 97.29(9)$; $\text{P}(1)\text{-B}(1)\text{-P}(4) = 112.95(9)$; $\text{P}(3)\text{-B}(1)\text{-P}(4) = 92.27(9)$; $\text{C}(21)\text{-P}(1)\text{-C}(11) = 102.84(9)$; $\text{C}(41)\text{-P}(2)\text{-C}(31) = 100.25(9)$; $\text{C}(61)\text{-P}(3)\text{-C}(51) = 99.65(9)$; $\text{C}(71)\text{-P}(4)\text{-C}(81) = 97.66(9)$; $\text{P}(4)\text{-Li}(1)\text{-P}(3) = 70.1(2)$.⁸⁵

Die vier PPh₂-Einheiten umgeben das Boratom in Form eines verzerrten Tetraeders wobei die Werte der P–B–P'-Winkel zwischen 92.27(9) und 119.9(1)° liegen. P(3) und P(4) koordinieren das Lithiumion (P–Li = 2.599(5) bzw. 2.532(4) Å) und schließen dabei einen Winkel von nur 70.1(2)° ein. Die Koordinationssphäre des Li⁺-Ions wird durch ein Diethylethermolekül sowie einen η² gebundenen Phenylring abgesättigt. Der Phenylring koordiniert das Li⁺-Ion mit den relativ zu P(2) *ipso* und *ortho* stehenden Kohlenstoffatomen C(31) und C(32) in fast identischem Abstand (C(31)–Li = 2.543(5) Å; C(32)–Li = 2.560(5) Å). Die C_i–P–C_i'-Winkel der PPh₂-Fragmente mit Li–P-Bindung liegen bei 99.65 und 97.66° (P(3) und P(4)); die der beiden anderen PPh₂-Einheiten bei 102.84(9) und 100.25(9)° (P(1) und P(2)). Einen vergleichbaren C_i–P–C_i'-Winkel weist das Phosphanylborhydrid K[PPh₂BH₃] (**1^K**) auf (101.2(2)°; Abschnitt 1.2.2),⁶⁵ während die C_i–P–C_i'-Winkel des Diphenylphosphides [K·18-Krone-6][PPh₂] (**4^K** in Kapitel 1.3) signifikant größer sind (107.1(1)° bzw. 108.3(1)°; Abschnitt 1.3.2).⁷⁶ Die B–P-Bindungslängen P(1)–B und P(2)–B sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch (2.015(2) bzw. 2.013(2) Å). Die an das Li⁺-Ion koordinierten Phosphoratome P(3) und P(4) weisen einen geringfügig größeren Abstand zum Boratom auf (2.032(2) bzw. 2.053(2) Å). Die B–P-Abstände in den Verbindungen **1^K** und [K·18-Krone-6][(BH₃)₂PPh₂] (**9^K** in Kapitel 1.3) (s. Abschnitt 1.2.2 bzw. 1.3.2) sind signifikant kürzer (**1^K**: 1.960(6); **9^K**: 1.930(2) und 1.940(2) Å).^{65, 76}

1.3 Basizitäten – Synthese und Vergleich von Addukten an H^+ , CH_3^+ und BH_3

Um die Untersuchung der Koordinationseigenschaften der Phosphanylborhydride systematisch zu gestalten, wurde zunächst eine Serie von Verbindungen untersucht, in denen das Phosphoratom möglichst ausschließlich in Form von σ -Donorwechselwirkungen an ausgewählte *Lewis*-Säuren bindet. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine Differenzierung zwischen σ - und π -Effekten. Alle in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen enthalten das PPh_2 -Fragment. Die erste Serie besteht aus Kaliumdiphenylphosphid $\text{K}[\text{PPh}_2]$ (**4**), den Phosphanen PPh_2H (**5**) und PPh_2CH_3 (**6**) und dem Phosphanylborhydrid $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) sowie ihren Addukten an die *Lewis*-Säuren BH_3 , H^+ und CH_3^+ . Da es nicht gelang, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Phosphan- BH_3 -Addukte **10H** und **12H** zu erzeugen, wurden stattdessen die BBr_3 -Addukte $\text{BBr}_3\text{PPh}_2\text{H}$ (**10Br**) und $\text{BBr}_3\text{PPh}_2\text{CH}_3$ (**12Br**) strukturell charakterisiert. Mit dieser Auswahl an Molekülen ist es möglich, systematische Trends in den strukturellen Parametern und NMR-Daten zu untersuchen, die bei der Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors von zwei auf drei und vier auftreten (z.B. $[\text{PPh}_2]^-$ vs. HPPh_2 vs. $[\text{H}_2\text{PPh}_2]^+$). Außerdem erlaubt sie den Vergleich isostruktureller und isoelektronischer Spezies mit verschiedenen Gesamtladungen (z.B. $[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]^-$ vs. $[(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2]^+$). Die Auswertung dieser Daten lässt Rückschlüsse auf die Elektronendichteverteilung der untersuchten Verbindungen zu.

Einige der erwähnten Verbindungen sind literaturbekannt (s.u.), wurden aber bislang nicht strukturell charakterisiert. Auch NMR-Daten einiger der hier untersuchten Verbindungen wurden bereits veröffentlicht. Da Messbedingungen wie z.B. das Lösungsmittel und im Fall ionischer Verbindungen das Gegenion die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungen stark beeinflussen können,⁸⁸ wurden auch diese Substanzen noch einmal unter vergleichbaren Bedingungen NMR-spektroskopisch untersucht. Die zu $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ (**9**) analoge *tert*-Butylverbindung $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{PtBu}_2]$ wurde ebenfalls dargestellt⁷⁹ und in Form ihres 18-Krone-6-Adduktes strukturell charakterisiert.⁸⁹ Da sie nicht unmittelbar mit den in Tabelle 1.3.1 dargestellten Verbindungen vergleichbar ist, werden ihre Struktur- und NMR-Daten hier nicht diskutiert.

(4) $K[PPh_2]$			
(5) PPh_2H	(7) $[H_2PPh_2]I$	(10H) BH_3PPh_2H	(10Br) BBr_3PPh_2H
(6) PPh_2CH_3	(8) $[(CH_3)_2PPh_2]I$	(11) $[CH_3PPh_2H]I$	
(1) $K[PPh_2BH_3]$	(9) $K[(BH_3)_2PPh_2]$	(12H) $BH_3PPh_2CH_3$	(12Br) $BBr_3PPh_2CH_3$

Tabelle 1.3.1

Die in diesem Kapitel verglichenen Verbindungen und ihrer Bezeichnungen. Alle hier gezeigten Verbindungen enthalten das Fragment PPh_2 .

1.3.1 Synthese

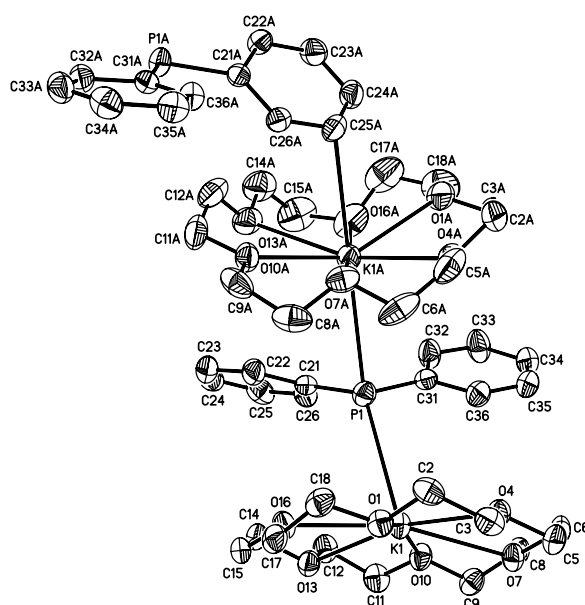
Die neutralen Verbindungen der Serie sind die Phosphane **5** und **6**, sowie die Phosphan-Boran-Addukte **10H/Br** und **12H/Br**. PPh_2CH_3 (**6**) wurde käuflich erworben, PPh_2H (**5**) ist ebenfalls kommerziell erhältlich, kann aber durch reduktive Spaltung von PPh_3 hergestellt werden (s. Abschnitt 1.1.2). Die Phosphan- BH_3 -Addukte **10H** und **12H** ließen sich durch Umsetzung der entsprechenden Phosphane (**5** und **6**) mit $BH_3 \cdot THF$ in THF darstellen (alternative Synthesemethoden sind in Abschnitt 1.1.4 diskutiert). Die BBr_3 -Addukte **10Br**⁹⁰ und **12Br**⁹¹ sind nach Literaturvorschrift durch Reaktion der Phosphane **5** und **6** mit BBr_3 in Hexan synthetisiert worden. Anionische Vertreter der Serie sind das Kaliumdiphenylphosphid **4** sowie seine BH_3 -Addukte $K[PPh_2BH_3]$ (**1**) und $K[(BH_3)_2PPh_2]$ (**9**). **4** ist durch Deprotonierung von PPh_2H mit metallischem Kalium in THF leicht zu erhalten (s. Abschnitt 1.1.3). Die Synthese des Phosphanylborhydrides **1** wird in Abschnitt 1.2.1 diskutiert. Die Darstellung von $K[(BH_3)_2PPh_2]$ (**9**) erfolgte durch Komplexierung von $K[PPh_2BH_3]$ (**1**) mit $BH_3 \cdot THF$ in THF.^{76, 79} Alle kationischen Verbindungen der Serie sind der Stoffgruppe der Phosphoniumsalze zuzuordnen. $[H_2PPh_2]I$ (**7**) und $[HPPH_2CH_3]I$ (**11**) wurden durch Behandlung von **5** bzw. **6** mit einem Überschuss an HI in Toluol erhalten.⁷⁶ Die Darstellung von $[(CH_3)_2PPh_2]I$ (**8**) gelingt durch die Umsetzung von **5** oder **6** mit CH_3I .⁹²

1.3.2 Vergleich der Strukturen

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Anionen (**1**, **4** und **7**) wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in THF-Lösungen ihrer 18-Krone-6-Addukte gewonnen.

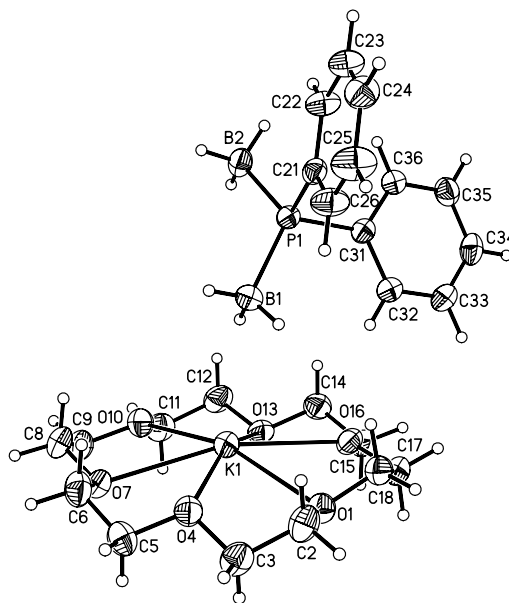
Die Addukte $[\text{K}\cdot 18\text{-Krone-6}][\text{PPh}_2]$, $[\text{K}\cdot 18\text{-Krone-6}][\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ bzw. $[\text{K}\cdot 18\text{-Krone-6}][(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ werden nachfolgend als $\mathbf{4}^{\text{K}}$, $\mathbf{1}^{\text{K}}$ bzw. $\mathbf{9}^{\text{K}}$ bezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der verglichenen Strukturen sind in Tabelle 1.3.2 angegeben. Die Phosphoniumsalze **7** und **11** weisen komplexe supramolekulare Strukturen auf, die von $\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ und $\text{Ph}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.

Das Kaliumdiphenylphosphid $\mathbf{4}^{\text{K}}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle von $\mathbf{4}^{\text{K}}$ enthält zwei Formeleinheiten der Substanz (s. Abb. 1.3.1). Die beiden Phosphoratome befinden sich dabei in sehr unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Eins der $[\text{PPh}_2]^-$ -Fragmente koordiniert mit Bindungslängen von $\text{P}(1)\text{--K}(1) = 3.347(1) \text{ \AA}$ und $\text{P}(1)\text{--K}(1\text{A}) = 3.267(1) \text{ \AA}$ an zwei K^+ -Gegenionen (Summe aus Ionenradius (K^+) und van-der-Waals-Radius (P) = 3.55 \AA)¹⁶. Die beiden $\text{P}\text{--C}_{\text{ipso}}$ -Bindungen schließen einen Winkel von $\text{C}(21)\text{--P}(1)\text{--C}(31) = 107.1(1)^\circ$ ein, der relativ nahe am perfekten Tetraeder-Winkel (109.5°) liegt. Das Phosphoratom des zweiten $[\text{PPh}_2]^-$ -Anions ist an keines der beiden Kaliumionen gebunden und liegt daher nur zweifach koordiniert vor (kürzester $\text{P}(1\text{A})\cdots\text{K}$ -Abstand: 5.918 \AA). Trotzdem sind die beiden $\text{P}\text{--C}_{\text{ipso}}$ -Bindungslängen und der $\text{C}_i\text{--P}\text{--C}_i'$ -Valenzwinkel der beiden PPh_2 -Einheiten sehr ähnlich ($\text{C}(21\text{A})\text{--P}(1\text{A})\text{--C}(31\text{A}) = 108.3(1)^\circ$). Zwei andere $\text{K}[\text{PPh}_2]$ -Solvate wurden bislang strukturell charakterisiert, nämlich der N, N, N', N', N''-Pentamethyldiethylentriamin-Komplex $\{\text{K}(\text{pmdta})_2[\text{PPh}_2]\}_n$ ⁹³ sowie das 1,4-Dioxan-Addukt $\{\text{K}(\text{Dioxan})_2[\text{PPh}_2]\}_n$.⁹⁴ Die Struktur des solvensfreien $\{\text{K}[\text{PPh}_2]\}_n$, dessen Elementarzelle sieben Formeleinheiten enthält, wurde von *Eaborn* und *Smith et al.* veröffentlicht.

**Abb. 1.3.1**

ORTEP der Festkörperstruktur von 9^K ; die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [Å] und Valenzwinkel [°]: $P(1)-C(21) = 1.815(2)$, $P(1)-C(31) = 1.811(2)$, $P(1A)-C(21A) = 1.817(2)$, $P(1A)-C(31A) = 1.807(2)$, $P(1)-K(1) = 3.347(1)$, $P(1)-K(1A) = 3.267(1)$, $K(1A)\cdots C(25A) = 3.518(2)$; $C(21)-P(1)-K(1A) = 84.0(1)$, $K(1)-P(1)-K(1A) = 150.1(1)$, $C(21)-P(1)-C(31) = 107.1(1)$, $C(21A)-P(1A)-C(31A) = 108.3(1)$.

Die Verbindung $[K\cdot 18\text{-Krone-6}][(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ (9^K) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Jedes K^+ -Ion wird von sechs Sauerstoffatomen eines Kronenethers koordiniert und weist zwei kurze und einen signifikant längeren Abstand zu den hydridischen Wasserstoffatomen einer BH_3 -Gruppe auf ($K(1)-H(1A) = 2.683 \text{ \AA}$, $K(1)-H(1C) = 3.003 \text{ \AA}$, $K(1)\cdots H(1B) = 3.452 \text{ \AA}$). Mit der von Edelstein⁸¹ postulierten Korrelation zwischen den Metall \cdots Bor-Abständen und der Haptizität von Borhydrid-Liganden (s. Abschnitt 1.2.2) sind für $K-\eta^2\text{-BH}_3\text{R}$ - bzw. $K-\eta^3\text{-BH}_3\text{R}$ -Koordinationsmodi $K\cdots\text{B}$ -Abstände von 3.25 bzw. 3.01 Å zu erwarten. Da der $K(1)\cdots\text{B}(1)$ -Abstand in Verbindung 9^K 3.205 Å beträgt, lässt sich schlussfolgern, dass das $(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2^-$ -Anion bidentat an das K^+ -Ion koordiniert, was dem häufigsten Koordinationsmodus in Metallborhydriden entspricht. Eine Wechselwirkung zwischen dem Phenyl-Kohlenstoffatom $C(34)$ und dem K^+ -Ion einer benachbarten Formeleinheit ($C(34)-K(1)' = 3.372(2)$) stabilisiert die zick-zack-kettenförmige Anordnung der Moleküle im Kristallgitter.

**Abb. 1.3.2**

ORTEP der Festkörperstruktur von $[K \cdot 18\text{-Krone-6}][(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ (9^{K}); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [Å] und Valenzwinkel [°]: P(1)-B(1) = 1.930(2), P(1)-B(2) = 1.940(2), P(1)-C(21) = 1.829(2), P(1)-C(31) = 1.831(2), K(1)-H(1A) = 2.683, K(1)⋯H(1B) = 3.452, K(1)-H(1C) = 3.003, B(1)⋯K(1) = 3.205; B(1)-P(1)-B(2) = 116.3(1), C(21)-P(1)-C(31) = 100.2(1). Symmetrie-Transformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $x, -y+1/2, z-1/2$

		P-B	P-C _i	P-CH ₃	C _i -P-C _i '
4^{K}	[K·18-k-6][PPh ₂]	–	1.811(2)/1.815(2) ^a	–	107.1(1) ^a
		–	1.807(2)/1.817(2) ^b	–	108.3(1) ^b
1^{K}	[K·18-k-6][PPh ₂ BH ₃]		1.855(6)/ 1.831(5)	–	101.2(2)
10Br	BBr ₃ PPh ₂ H	1.965(4)	1.803(4)/1.805(4)	–	110.8(2)
12Br	BBr ₃ PPh ₂ CH ₃	1.976(9)	1.80(1)/1.81(1)	1.814(11)	106.5(5)
7	[H ₂ PPh ₂]I	–	1.794(2)/1.798(2)	–	109.6(1)
11	[CH ₃ PPh ₂ H]I	–	1.796(3)/1.797(3)	1.798(3)	110.8(1)
8	[(CH ₃) ₂ PPh ₂]I	–	1.794(3)	1.782(3)	107.6(2)
9^{K}	[K·18-k-6][(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]	1.930(2)/1.940(2)	1.829(2)/1.831(2)	–	100.2(1)

Tabelle 1.3.2

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Valenzwinkel [°] der Verbindungen 1^{K} , 4^{K} , **7**, **8**, 9^{K} , **10Br**, **11** und **12Br**; ^a koordinierte [PPh₂]-Einheit, ^b nicht-koordinierte [PPh₂]-Einheit, 18-k-6 = 18-Krone-6.

Für die Identifizierung systematischer Trends in den Strukturparametern der Verbindungen **1^K**, **4^K**, **7**, **8**, **9^K**, **10Br**, **11** und **12Br** (Tabelle 1.3.2) bieten sich zunächst die C_i -P-Bindungslängen und die C_i -P- C_i' -Valenzwinkel der PPh_2 -Fragmente an. Der *Bentschen Regel*⁹⁵ entsprechend, bildet ein tetrakoordiniertes Atom A Hybridorbitale mit größerem p-Charakter zu seinen elektronegativeren Substituenten S und S' aus, was zu einem kleineren Valenzwinkel S-A-S' führt. Man geht davon aus, dass sich freie Elektronenpaare an Atomen, die nicht an Mehrfachbindungen teilnehmen, in tetragonal angeordneten sp^3 -Hybridorbitalen befinden. Abweichungen von einer perfekten sp^3 -Hybridisierung treten so auf, dass sie eine stärkere Beimischung von s-Charakter in die Hybridorbitale der freien Elektronenpaare bewirken. Dieser Effekt verstärkt sich mit der Anzahl der freien Elektronenpaare am Zentralatom.⁹⁵ Im Fall der BBr_3 -Addukte (**10Br** und **12Br**) findet man einen signifikant kleineren C_i -P- C_i' -Valenzwinkel im Methylderivat (**10Br**: $110.8(2)^\circ$, **12Br**: $106.5(5)^\circ$). Das deutet auf einen höheren p-Charakter der P-Ph-Bindung von **12Br** gegenüber der von **10Br** hin, der vermutlich auf den bekanntermaßen positiven induktiven Effekt der Methylgruppe zurückzuführen ist. Die bei weitem größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel ist im Addukt **9^K** festzustellen. Der *Bentschen Regel* entsprechend deutet der C_i -P- C_i' -Winkel von $100.1(1)^\circ$ im Vergleich zu $107.6(2)^\circ$ im Phosphoniumsalz **8** auf einen hohen p-Charakter der P-Ph-Bindungen von **9^K** hin. Die Tatsache, dass die P-C-Bindungen von **9^K** signifikant länger sind als die von **8**, spricht ebenfalls für einen vergleichsweise hohen p-Orbitalanteil in den entsprechenden Bindungsorbitalen von **9^K** (P- C_i (**9^K**): $1.829(2)$ Å, $1.831(2)$ Å; P- C_i (**8**): $1.794(3)$ Å). Sehr ähnliche P- C_i -Bindungslängen und C_i -P- C_i' -Winkel weisen **9^K** und das Phosphanylborhydrid **1^K** auf (P- C_i (**21**): $1.831(5)$ Å; P- C_i (**31**): $1.855(6)$ Å; C_i -P- C_i' : $101.2(2)^\circ$). Entgegen der Erwartung sind die P-C-Bindungslängen der Verbindungen **1^K** und **9^K** sogar größer und der C_i -P- C_i' -Winkel ist kleiner als im Fall des Diphenylphosphids **4^K** (Mittelwerte (**4^K**): P- C_i : $1.813(2)$ Å; C_i -P- C_i' : 107.7°).

1.3.3 NMR-Spektroskopie

Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **1** sowie **4-12** sind in Tabelle 1.3.3 zusammengefasst. Aus Löslichkeits- und Vergleichbarkeitsgründen wurden alle NMR-Spektren zunächst bei Raumtemperatur aufgenommen. Da $[H_2PPh_2]I$ bei dieser Temperatur in $CDCl_3$ aber zum großen Teil dissoziiert vorzuliegen scheint, wurden die Spektren von **7** und **11** noch einmal bei tiefer Temperatur (233 K) aufgenommen um das Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht auf die Adduktseite zu verschieben.

	Kern	³¹ P	¹¹ B (¹ J _{PB})	δ [ppm] (¹ J _{PX} [Hz])		
				P– ¹ H (¹ J _{PH})	P– ¹³ C _i (¹ J _{PC})	P– ¹³ CH ₃ (¹ J _{PC})
4	K[PPh ₂]	–9.8	–	–	157.1 (56.0)	–
5	HPPH ₂	–39.5	–	5.11 (215.7)	135.4 (10.7)	–
6	PPh ₂ CH ₃	–26.1	–	–	140.8 (10.0)	12.9 (12.0)
1	K[BH ₃ PPh ₂]	–28.8	–30.1 (32)	–	150.2 (20.1)	–
10H	BH ₃ PPh ₂ H	1.7	–40.0 (42)	6.16 (380.8)	127.6 (56.2)	–
10Br	BBr ₃ PPh ₂ H	–13.6	–17.1 (142)	6.97 (444.4)	121.3 (65.7)	–
12H	BH ₃ PPh ₂ CH ₃	11.5	–37.9 (55)	–	131.9 (54.8)	11.4 (40.0)
12Br	BBr ₃ PPh ₂ CH ₃	–9.2	–14.6 (150)	–	124.2 (68.2)	7.1 (48.7)
7	[H ₂ PPh ₂]I	–31.0 ^a	–	9.91 (530.6) ^a	128.0 (83.0) ^a	–
11	[CH ₃ PPh ₂ H]I	–5.2 ^a	–	9.87 (521.7) ^a	115.9 (85.4) ^a	7.1 (53.8) ^a
8	[(CH ₃) ₂ PPh ₂]I	21.9	–	–	120.5 (87.6)	11.4 (56.4)
9	K[(BH ₃) ₂ PPh ₂]	–11.1	–34.6 (64)	–	140.2 (38.5)	–

Tabelle 1.3.3

Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **1**, **4-12**; Lösemittel: THF (**1**, **4**, **5**, **6**, **9**, **10**, **12**), CDCl₃ (**7**, **8**, **11**); Hochfeldverschiebungen sind negativ und Tieffeldverschiebungen positiv angegeben. ^a bei 233 K vermessen.

Um den relativen s- und p-Anteil der P–X-Bindungorbitale (X = H, C, B) abzuschätzen, lassen sich die ¹J_{PX} Kopplungskonstanten nutzen.⁹⁶ In vielen Fällen korreliert ¹J_{PX} mit dem s-Anteil der bindenden Orbitale. Dieser Umstand lässt sich durch die Annahme rationalisieren, dass *J*-Kopplungskonstanten über eine bestimmte Bindung hauptsächlich vom *Fermi-Kontaktterm* abhängen.⁹⁶ Dieser wächst mit ansteigendem s-Charakter der beteiligten Bindungorbitale. Die ¹J_{PX}-Werte können in verschiedenen Verbindungen jedoch unterschiedliche Vorzeichen annehmen, was eine Korrelation mit dem s-Charakter der Bindung ohne Kenntnis der Vorzeichen unmöglich macht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kopplungs-Vorzeichen nicht ermittelt, publizierte ¹J_{PH}⁹⁶ und ¹J_{PB}⁹⁷ Kopplungskonstanten von Phosphan-Boran-Verbindungen weisen jedoch im Allgemeinen ein positives Vorzeichen auf. Dagegen sind ¹J_{PC}-Werte in dreifach koordinierten Phosphorverbindungen meist negativ (z.B. PPh₃: ¹J_{PC} = –12.5 Hz), in tetrakoordinierten Spezies aber positiv (z.B. [PPh₄]⁺: ¹J_{PC} = +88.4 Hz).⁹⁶ Eine Diskussion der Effekte von freien Elektronenpaaren auf Kern-Kern-Kopplungskonstanten findet sich bei *Gil* und *Philipsborn*.⁹⁸

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich charakteristischer NMR-Daten der isoelektronischen Donoren PPh₂CH₃ (**6**) und [PPh₂BH₃][–] (**1**), jeweils nach Addition an die *Lewis*-Säuren [BH₃], H⁺ und [CH₃]⁺ (vgl. 1. und 2. Spalte in Abb. 1.3.3). Die Betrachtung der

^{31}P - ^{13}C -(Phenyl)-Kopplungskonstanten ergibt qualitativ ähnliche Werte für beide Liganden, wobei $^1J_{\text{PCi}}$ in den $[\text{BH}_3]$ -Addukten kleiner ist als in den korrespondierenden protonierten bzw. methylierten Derivaten:

$\text{K}[\text{BH}_3\text{-PPh}_2\text{BH}_3]$ (**9**), $\text{H-PPh}_2\text{BH}_3$ (**10H**), $\text{CH}_3\text{-PPh}_2\text{BH}_3$ (**12H**):

$^1J_{\text{PCi}} = 38.5 \text{ Hz}, 56.2 \text{ Hz}, 54.8 \text{ Hz};$

$\text{BH}_3\text{-PPh}_2\text{CH}_3$ (**12H**), $[\text{H-PPh}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (**11**), $[\text{CH}_3\text{-PPh}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (**8**):

$^1J_{\text{PCi}} = 54.8 \text{ Hz}, 85.4 \text{ Hz}, 87.6 \text{ Hz}$

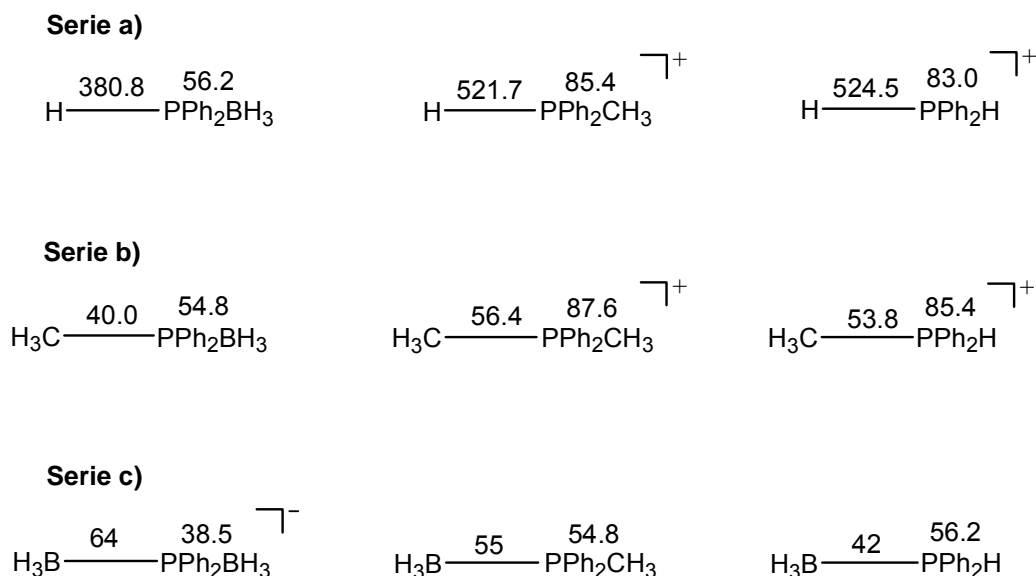
In der Serie PPh_2H (**5**), $\text{BH}_3\text{-PPh}_2\text{H}$ (**10H**), $\text{BBr}_3\text{-PPh}_2\text{H}$ (**10Br**), und $[\text{CH}_3\text{-PPh}_2\text{H}]\text{I}$ (**11**) betragen die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum $\delta = -39.5$, $\delta = 1.7$, -13.6 ppm und $\delta = -5.2$. Diese Daten sind im Einklang mit dem bekannten Umstand, dass die ^{31}P -NMR-Resonanz von Phosphanen bei Quarternisierung eine Tieffeldverschiebung erfährt, da der abschirmende Effekt des freien Elektronenpaares in der resultierenden tetrakoordinierten Spezies wegfällt.⁸⁸ Die Entschirmung ist in den $[\text{BH}_3]$ - und $[\text{CH}_3]^+$ -Addukten am stärksten ausgeprägt, das BBr_3 -Addukt erfährt die kleinste Tieffeldverschiebung.

In der Serie der PPh_2CH_3 -Addukte wurden folgende ^{31}P -NMR-Verschiebungen gemessen: **6** ($\delta = -26.1$), **12H** ($\delta = 11.5$), **12Br** ($\delta = -9.2$), **8** ($\delta = 21.9$). Demnach resultiert der Austausch von P-H gegen P-CH_3 in allen betrachteten Fällen in einer Entschirmung des entsprechenden Phosphorkerns.

Die isosteren Paare **1/6**, **10H/11**, **12H/8** und **8/9** verdienen besondere Aufmerksamkeit. Die ähnlichsten ^{31}P -NMR-Verschiebungen weisen $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) und PPh_2CH_3 (**6**) auf (**1**: $\delta = -28.8$ vs. **6**: $\delta = -26.1$; $\Delta\delta = -2.7$). Die ^{31}P -NMR-Resonanz von $\text{H-PPh}_2\text{BH}_3$ (**10H**) wird bei tieferem Feld als die von $[\text{H-PPh}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (**11**) beobachtet, d. h. in diesem Fall ist die Differenz ($\Delta\delta = 6.8$) im Gegensatz zu den drei anderen Paaren positiv (**10H**: $\delta = 1.7$ vs. **11**: $\delta = -5.2$). Bei den Verbindungen $\text{CH}_3\text{-PPh}_2\text{BH}_3$ (**12H**) und $[\text{CH}_3\text{-PPh}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (**8**) ist der Differenzbetrag größer (**12H**: $\delta = 11.5$ vs. **8**: $\delta = 21.9$; $\Delta\delta = -10.4$). Die größte Verschiebungsdifferenz ($\Delta\delta = -33.0$) findet sich bei den Verbindungen $\text{K}[\text{BH}_3\text{-PPh}_2\text{BH}_3]$ (**9**) und $[\text{CH}_3\text{-PPh}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (**8**) (**9**: $\delta = -11.1$ vs. **8**: $\delta = 21.9$).

Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen eine leichte Tieffeldverschiebung der ^{11}B -Resonanzen von **10H** ($\delta = -40.0$) über **12H** ($\delta = -37.9$) und **9** ($\delta = -34.6$) nach **1** ($\delta = -30.1$). Ein qualitativ ähnlicher Effekt zeigt sich im Paar **10Br/12Br** ($\delta = -17.1 / \delta = -14.6$).

Die Betrachtung der Serien von Addukten derselben Lewis-Säure an die Liganden $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**), PPh_2CH_3 (**6**) und PPh_2H (**5**) ist die zweite mögliche Herangehensweise zum Vergleich der vorliegenden Verbindungen (s. Abb. 1.3.3).

**Abb. 1.3.3**

Systematische Trends in den $^1J_{\text{DA}}$ - und $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von Addukten der *Lewis*-Basen $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**1**), PPh_2CH_3 (**6**) und PPh_2H (**5**) an die *Lewis*-Säuren H^+ (Serie **a**), $[\text{CH}_3]^+$ (Serie **b**) und $[\text{BH}_3]$ (Serie **c**). Die Zahl über der Bindung gibt jeweils die ^{31}P -Akzeptor- und die Zahl über dem PPh_2 -Fragment die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstante in Hz an.

Besondere Aufmerksamkeit ist den $^1J_{\text{DA}}$ -Kopplungen (D = Donorkern, A = Akzeptorkern) gewidmet, da diese als Eigenschaft der Donor-Akzeptor-Bindung Rückschlüsse auf die relative Donorstärke der drei betrachteten *Lewis*-Basen **1**, **5** und **6** ermöglichen sollten. Die protonierten Derivate (Serie **a**, Abb. 1.3.3) weisen ähnliche $^1J_{\text{PH}}$ -Werte für den PPh_2H - und den PPh_2CH_3 -Liganden und einen erheblich kleineren Wert für $\text{H-PPh}_2\text{BH}_3$ auf. Dasselbe gilt für die $^1J_{\text{PC}}$ -Werte der Addukte an die *Lewis*-Säure CH_3^+ (Serie **b**, Abb. 1.3.3). Daraus lässt sich ableiten, dass das Phosphanylborhydrid im Vergleich zu den Phosphanen Akzeptoren ein Elektronenpaar mit höherem p-Charakter zur Verfügung stellt. In den $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ -Addukten liegt dadurch eine stärkere Polarisierung des bindenden Elektronenpaares in Richtung Akzeptor-Orbital als bei den Addukten der neutralen Phosphan-Liganden vor. Diese Interpretation gilt vermutlich auch für die BH_3 -Addukte der Serie **c** (Abb. 1.3.3) obwohl die ^{31}P - ^{11}B -Kopplung in dieser Serie im Phosphanylborhydrid-Addukt $[\text{BH}_3\text{-PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**9**) größer ist als in den Phosphan-Addukten $\text{BH}_3\text{-PPh}_2\text{H}$ (**10H**) und $\text{BH}_3\text{-PPh}_2\text{CH}_3$ (**12H**). Der dominierende Faktor ist in diesem Fall vermutlich der Grad der Hybridisierung des Borzentrums. Bei stärkerer Polarisierung der Addukt-Bindung in Richtung der BH_3 -Gruppe nährt sich diese unter verstärkter Mischung der sp^2 -Orbitale und des 2p -Orbitals dem tetraedrischen sp^3 -Zustand an. Die ^{31}P - ^{11}B -Kopplung wird nun von zwei gegenläufigen

Effekten bestimmt: Das freie Elektronenpaar des Phosphanborhydrides weist einerseits im Vergleich zu den anderen beiden Donoren der Serie **c** am wenigsten s-Charakter auf, andererseits bildet es das stärkste BH_3 -Addukt und verursacht dadurch die stärkste Beimischung von s-Charakter in das Akzeptor-Orbital des koordinierten Boranes. Eine quantitative Abschätzung dieser Effekte ist schwierig, eine empirische Korrelation der dativen Bindungsstärke mit dem Wert der $^1J_{PB}$ -Kopplung wird aber aus Studien der BH_3 -Addukte verschiedener, systematisch variiertes Phosphanliganden deutlich.^{99, 100} Basierend auf der Entwicklung der $^1J_{PB}$ -Kopplungskonstanten entlang der Serie **c** (**9**: 64 Hz, **12H**: 55 Hz, **10H**: 42 Hz) lässt sich dem Phosphanborhydrid $K[PPh_2BH_3]$ (**1**) demnach die höchste *Lewis*-Basizität der Donoren **1**, **6** und **5** zuordnen. Die Tatsache, dass für $Li[(BH_3)_2P(CH_3)_2]$ ¹⁰¹ eine noch größere ^{31}P - ^{11}B -Kopplungskonstante ($^1J_{PB} = 107$ Hz) als für $K[(BH_3)_2PPh_2]$ (**9**) veröffentlicht wurde, untermauert aus unserer Sicht die dargestellte Argumentation.

1.3.4 Schlussfolgerungen und Austauschexperimente

Basierend auf der Betrachtung der $^1J_{PB}$ -Kopplungen kommen wir zu dem Ergebnis, dass das Phosphanborhydrid **1** die stärkste *Lewis*-Base unter den Liganden $[PPh_2BH_3]^-$ (**1**), PPh_2H (**5**) und PPh_2CH_3 (**6**) ist. Sowohl der Vergleich der $^1J_{PH}$ - und $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstanten, als auch kristallographischer Daten (C_i-P-C_i' -Valenzwinkel) ausgewählter Addukte lassen die Schlussfolgerung zu, dass $[PPh_2BH_3]^-$ (**1**) Donorbindungen mit dem ausgeprägtesten p-Charakter eingeht.

Um die Gültigkeit dieser Schlussfolgerungen zu testen, wurden zwei Austauschexperimente durchgeführt und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ausgewertet. Zunächst wurde eine THF-Lösung eines 1 : 1-Gemisches aus $K[(BH_3)_2PPh_2]$ (**9**) und PPh_2CH_3 (**6**) in einem NMR-Rohr angesetzt und versiegelt. Weder nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur (ca. 3d) noch nach Erwärmen auf 50 °C (ca. 24h) war ein Transfer der BH_3 -Gruppe von **9** auf **6** zu beobachten. Das komplementäre Experiment mit der THF-Lösung einer äquimolaren Mischung aus $BH_3PPh_2CH_3$ (**12H**) und $K[PPh_2BH_3]$ (**1**) zeigt dagegen schon bei Raumtemperatur eine Reaktion zu PPh_2CH_3 (**6**) und $K[(BH_3)_2PPh_2]$ (**9**) (ca. 10% Umsatz nach zwei Tagen). Nach zweistündigem Erwärmen auf 50 °C beträgt der Umsatz etwa 50 %. Dadurch bestätigt sich die These, dass das Phosphanborhydrid $[PPh_2BH_3]^-$ (**1**) bezüglich des Akzeptors BH_3 eine stärkere *Lewis*-Basizität aufweist als sein isoelektronisches und isostrukturelles Analogon PPh_2CH_3 (**6**).

1.4 Chalkogenphosphanylborhydride

Im vorhergehenden Kapitel wurden die verglichenen *Lewis*-Basen ausschließlich als σ -Donoren betrachtet. π -Rückbindungseffekte, die, wenn überhaupt, nur in den BH_3 -Addukten¹⁰⁰ eine Rolle spielen, wurden vernachlässigt. Bei den Phosphanchalkogeniden und den Chalkogenphosphanylborhydriden stellt sich die Situation anders dar: Nach der gängigsten Interpretation enthält die Phosphor-Chalkogen-Bindung, insbesondere die $\text{O}=\text{P}$ -Bindung Mehrfachbindungsanteile (s. Abschnitt 1.1.4). Daher werden die Chalkogene jetzt als Modell für eine π -rückbindende *Lewis*-Säure angesehen. Elektronegative Substituenten erhöhen bekanntermaßen den π -Bindungsanteil der $\text{E}=\text{P}$ -Bindung ($\text{E} = \text{Chalkogen}$).

Um den Einfluss des elektropositiven Substituenten BH_3 auf die elektronische Struktur dieser Verbindungen zu untersuchen, wird in diesem Kapitel ein Vergleich der Chalkogenphosphanylborhydride $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$ mit den Triorganophosphanchalkogeniden EPR_3 ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) anhand ihrer Festkörperstrukturen und NMR-Daten diskutiert. Da der sterische Anspruch der Substituenten die elektronischen und strukturellen Parameter von Phosphorverbindungen oft stark beeinflusst, wurden die Chalkogenverbindungen des Diphenylphosphanylborhydrides $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**1**) mit denen des isoelektronischen und isostrukturellen Diphenylmethylphosphans PPh_2CH_3 (**6**) verglichen. Um auch den Einfluss einer erhöhten sterischen Belastung erfassen zu können, wurden die *tert*-Butylderivate $[\text{EP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]^-$ ebenfalls in die Studie einbezogen. Die Auswertung systematischer Trends in den strukturellen und spektroskopischen Daten dieser Serien lässt Rückschlüsse auf die Elektronendichteverteilung in den Chalkogenphosphanylborhydriden zu. Die Frequenzen der Streckschwingungen der $\text{E}=\text{P}$ -Bindungen wären ebenfalls nützliche analytische Größen zur Charakterisierung der Chalkogenphosphanylborhydride. Leider war es nicht möglich, die entsprechenden Banden im *Fingerprint*-Bereich der IR-Spektren dieser Verbindungen zweifelsfrei zu identifizieren.

1.4.1 Synthese

Die Oxophosphanylborhydride $\text{K}[\text{OPPh}_2\text{BH}_3]$ (**13**) und $\text{K}[\text{OP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]$ (**17**) lassen sich durch Rühren von THF-Lösungen der entsprechenden Phosphanylborhydride **1** bzw. **2** unter N_2O -Atmosphäre darstellen. Komplexe der schwereren Chalkogene erhält man durch Reaktion von

K[PR₂BH₃] mit elementarem Schwefel,⁷⁹ Selen oder Tellur in THF. Bei dieser Chalkogenierung der Phosphanylborhydride werden die eingesetzten Chalkogene nukleophil abgebaut. Im Fall des Schwefels dürften durch nukleophile Öffnung der S₈-Ringe zunächst kettenförmige Schwefelverbindungen entstehen, die durch weiteren nukleophilen Angriff vollständig abgebaut werden. Wenn bei der Synthese der Thiophosphanylborhydride ein Überschuss an Schwefel eingesetzt wird, bilden sich dementsprechend Polysulfide als Nebenprodukte. Aus einem solchen Reaktionsansatz (K[PPh₂BH₃] (**1**) + S₈ in THF) konnten einige orangefarbene Einkristalle isoliert werden. Bei ihrer Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse stellte sich heraus, dass es sich um Dikaliumhexasulfid (K₂(THF)₂S₆) handelte. Die S₆²⁻-Ketten bilden im Festkörper eine komplexe koordinationspolymere Struktur mit den Kaliumionen aus, dabei ist jedes Kaliumion zusätzlich von einem THF-Molekül koordiniert.¹⁰²

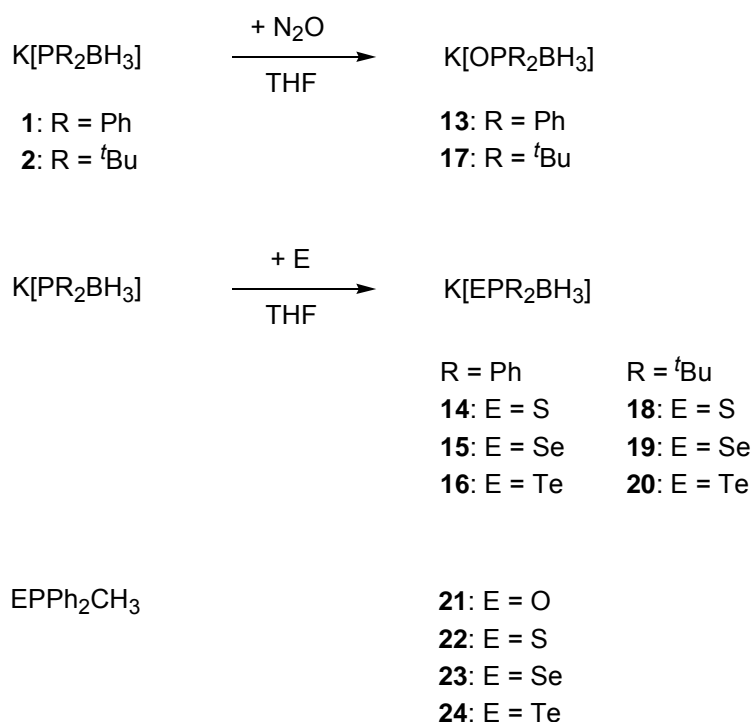


Abb. 1.4.1

Synthese und Nummerierung der Chalkogenphosphanylborhydride **13-20** sowie Nummerierung der Phosphanchalkogenide **21-24**. Die Synthese der Phosphanchalkogenide ist in Abschnitt 1.1.4 diskutiert.

Die Ausbeuten der gewählten Synthesen sind hoch und eine Migration der BH₃-Gruppe vom Phosphor- auf das Chalkogenatom wurde nicht beobachtet. Analogien bestehen zu den sekundären Phosphanoxiden, die ebenfalls in der Form R₂(O)PH und nicht in der tautomeren

Form R_2POH vorliegen (vgl. Abschnitt 1.1.4; Abb. 1.1.16)⁸⁸ Die Verbindungen $K[OPR_2BH_3]$ (**13** und **17**) lassen sich demnach auch als Addukte der *Lewis*-Basen $K[R_2(O)P:]$ an die *Lewis*-Säure BH_3 auffassen (s. Abschnitt 1.1.4). Die Sauerstoff- Schwefel- und Selenderivate **13-15** sowie **17-19** der Chalkogenphosphanylborhydride weisen eine relativ hohe Stabilität gegenüber Luft und Wasser auf. Im Gegensatz dazu reagieren die Tellurverbindungen **16** und **20** mit Wasser sofort unter Bildung von elementarem Tellur und HPR_2BH_3 . Bei Kontakt mit Schliff fett eliminieren diese Substanzen ebenfalls Tellur. Es ist bemerkenswert, dass $K[TePPh_2BH_3]$ (**16**) zwar relativ instabil, aber dennoch isolier- und kristallisierbar ist. Im Gegensatz dazu ist das analoge Phosphantellurid $TePPh_2CH_3$ (**24**) nur in geringen Mengen im dynamischen Gleichgewicht mit einem hohen Überschuss an PPh_2CH_3 (**6**) und elementarem Tellur in THF-Lösung zu beobachten. Dieser Umstand ist ein Indiz dafür, dass Phosphanylborhydride stärkere *Lewis*-Basen als die analogen Triorganylphosphane sind.

1.4.2 Strukturen

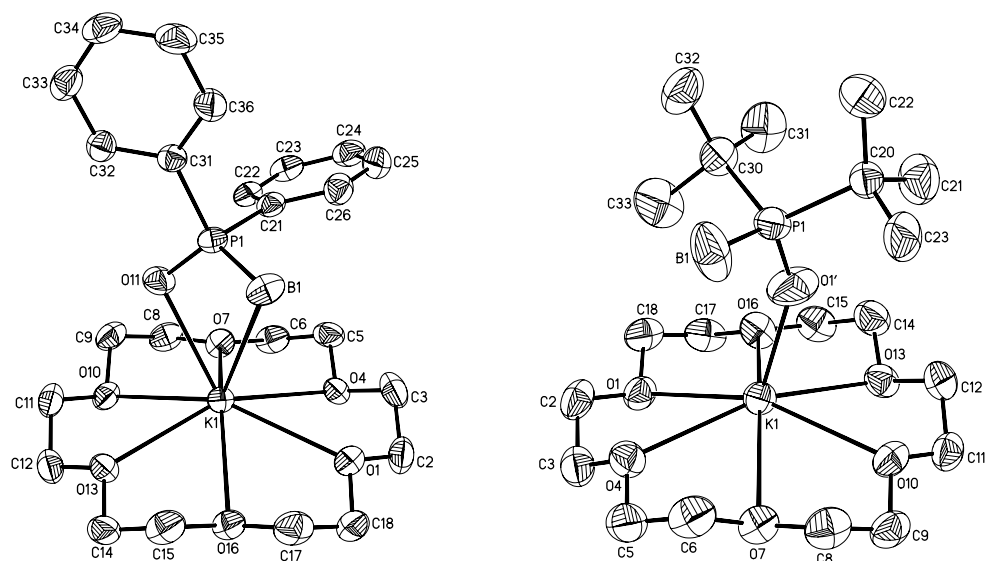
Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Strukturdaten aus den Röntgenstrukturanalysen zu gewährleisten, wurden die ionischen Verbindungen **13-20** alle in Form ihrer 18-Krone-6-Addukte kristallisiert. Diese Kronenether-Addukte werden nachfolgend mit **13^K-20^K** bezeichnet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **13^K-16^K** konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in THF-Lösungen der Chalkogenphosphanylborhydride und jeweils äquimolarer Mengen an 18-Krone-6 gewonnen werden. Einkristalle der Addukte **17^K-20^K** wurden in vergleichbarer Qualität durch langsames Abkühlen ihrer konzentrierten Diethylether-Lösungen auf -30 °C erhalten. Diphenylmethylphosphanoxid (**21**) wurde aus siedendem Hexan kristallisiert. Ausgewählte Strukturdaten sind in Tabelle 1.4.1 zusammengefasst.

		P–E	P–B	P–C ^a	C–P–C'	K–P/E	K...B	K–E–P
13^K	[OPPh ₂ BH ₃] [–]	1.514(1)	1.908(2)	1.832(1)	100.4(1)	2.742(1)	3.583	104.2(1)
14^K	[SPPPh ₂ BH ₃] [–]	1.987(4)	1.972(5)	1.822(9)	101.9(4)	3.365(4)	3.273	89.7(1)
15^K	[SePPh ₂ BH ₃] [–]	2.182(1)	1.907(6)	1.828(2)	102.3(1)	3.491(1)	3.266	87.6(1)
16^K	[TePPh ₂ BH ₃] [–]	2.398(1)	1.921(6)	1.830(2)	102.5(1)	3.680(1)	3.408	85.2(1)
17^K	[OP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃] [–]	1.525(2)	1.932(4)	1.879(2)	110.8(1)	2.524(2)	4.683	149.5(1)
18^K	[SP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃] [–]	2.011(1)	1.948(2)	1.880(2)	111.0(1)	3.297(1)	3.751	96.2(1)
19^K	[SeP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃] [–]	2.161(1)	1.982(3)	1.882(3)	111.0(2)	3.413(1)	4.114	97.3(1)
20^K	[TeP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃] [–]	2.412(1)	2.141(2)	1.889(2)	111.1(1)	3.796(1)	3.698	83.2(1)
21	OPPh ₂ CH ₃	1.494(2)	–	1.808(3) ^b	105.1(1) ^c	–	–	–

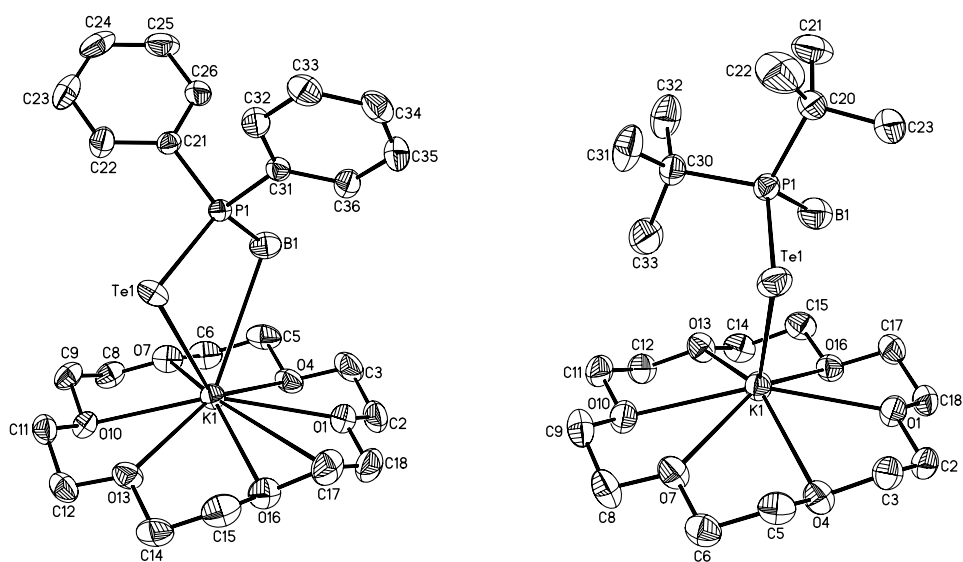
Tabelle 1.4.1

Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [Å] und Bindungswinkel [°] der Festkörperstrukturen von **13^K**–**20^K** und **21**. In Fällen, in denen das E=P–B Fragment über zwei Positionen fehlgeordnet ist sind die Daten des Moleküls mit der höheren Besetzung angegeben (E = O, S, Se, Te). ^a Mittelwert; ^b P–C_{*i*}(phenyl); ^c C_{*i*}(phenyl)–P–C_{*i*}'(phenyl).

Die [EPPPh₂BH₃][–]-Anionen koordinieren das K⁺-Ion jeweils mit dem Chalkogenatom und der BH₃-Gruppe. Die Haptizität der BH₃-Gruppe lässt sich nach *Edelstein* durch Auswertung des Metall...Bor-Abstandes abschätzen (s. Abschnitt 1.2.2).⁸¹ Im Schwefel- und im Selen-Derivat **14^K** bzw. **15^K** binden die BH₃-Gruppen in einem η²-Modus an das Kaliumion während sie im Sauerstoff- und im Tellurderivat **13^K** bzw. **16^K** jeweils η¹ gebunden sind. Wenn die sterische Situation es erlaubt (wie in **13^K**–**16^K**), ist eine Koordination der BH₃-Gruppe der Chalkogenphosphanylborhydride also durchaus konkurrenzfähig zur Koordination des Chalkogenatoms. In den *tert*-Butylderivaten **17^K**–**20^K** verhindert die hohe sterische Belastung der Liganden eine K...BH₃-Bindung. Trotzdem lassen die Winkel K–E–P auf eine gewisse elektrostatische Anziehung zwischen dem formal negativ geladenen Borzentrum und dem K⁺-Ion schließen. Als repräsentative Beispiele sind hier die molekularen Festkörperstrukturen der Verbindungen **13^K** und **17^K** (s. Abb. 1.4.2) sowie **16^K** und **20^K** (s. Abb. 1.4.3) abgebildet.

**Abb. 1.4.2**

ORTEPs der Festkörperstrukturen von [K·18-Krone-6][OPPh₂BH₃] (**13^K**) und [K·18-Krone-6][OPtBu₂BH₃] (**17^K**); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Abb. 1.4.3**

ORTEPs der Festkörperstrukturen von [K·18-Krone-6][TePPh₂BH₃] (**16^K**) und [K·18-Krone-6][TePtBu₂BH₃] (**20^K**); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Für die Identifizierung systematischer Trends in den Strukturparametern der Verbindungen [K·18-Krone-6][EPPh₂BH₃] (**13^K**-**20^K**, s. Tabelle 1.4.1) bieten sich die C–P-Bindungslängen und die C–P–C'-Valenzwinkel der PR₂-Fragmente an. Die Verbindungen **13^K**-**20^K** haben etwas längere E–P-Bindungen als vergleichbare Triorganophosphanchalkogenide (s. Tabelle 1.4.2). Der Grund für diesen Effekt liegt entweder in der Koordination des Kaliumions¹⁰³ in den ionischen Verbindungen oder am Einfluss des elektropositiven BH₃-Substituenten der den Mehrfachbindungscharakter der E=P-Bindung herabsetzen sollte (s. Abschnitt 1.1.4). Korrelationen zwischen der Länge einer polaren Bindung in einer Festkörperstruktur und ihrer Bindungsordnung bzw. -stärke sind allerdings mit Vorsicht zu bewerten, da Kristallpackungseffekte zu signifikanten Änderungen der Bindungslängen führen können. Ein interessanter Trend ergibt sich für die C_i–P–C_i'-Valenzwinkel die in den ionischen Spezies **13^K**, **14^K** und **15^K** deutlich kleiner sind als in vergleichbaren neutralen Triorganophosphanchalkogeniden (s. Tabelle 1.4.2). Austausch eines Organylsubstituenten durch eine BH₃-Gruppe führt demnach im Einklang mit der *Bentschen Regel* zu erhöhtem p-Charakter der zwei verbleibenden P–C_i-Bindungen (s. Abschnitt 1.3.2).⁹⁵ Diese Schlussfolgerung wird durch die Tatsache, dass die P–C_i-Bindungen in **13^K** (1.832(1) Å) deutlich länger sind als in **21** (1.808(3) Å) untermauert. Bei den analogen Verbindungspaaren der schwereren Homologen (**14^K**/SPPH₃ und **15^K**/SePPh₃) ist die Differenz der Bindungslängen so klein, dass sie keinen diagnostischen Wert mehr besitzt.

		P-E	P-C _i ^a	C _i -P-C _i '
13^K	[K·18-k-6][OPPh ₂ BH ₃]	1.514(1)	1.832(1)	100.4(1)
21	OPPh ₂ CH ₃	1.494(2)	1.808(3)	105.1(1)
14^K	[K·18-k-6][SPPH ₂ BH ₃]	1.987(4)	1.822(9)	101.9(4)
	SPPH ₃ ^b	1.950(3)	1.817(8)	105.7(6) ^a
15^K	[K·18-k-6][SePPh ₂ BH ₃]	2.182(1)	1.828(2)	102.3(1)
	SePPh ₃ ^c	2.106(1)	1.826(10)	105.7(7) ^a
16^K	[K·18-k-6][TePPh ₂ BH ₃]	2.398(1)	1.830(2)	102.5(1)
	TeP <i>i</i> Pr ₃ ^d	2.363(1)	–	–
	TeP <i>t</i> Bu ₃ ^e	2.368(4)	–	–

Table 1.4.2

Vergleich der ionischen Spezies **13^K**, **14^K**, **15^K**, und **16^K** mit analogen Triorganylphosphanen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Valenzwinkel [°]. ^a Mittelwert; ^b Ref. 104; ^c Ref. 105; ^d Ref. 106;

^e Ref. 107; 18-k-6 = 18-Krone-6, E = O, S, Se, Te.

1.4.3 NMR-Spektroskopie

Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **1**, **2** und **6** sowie **13-24** sind in Tabelle 1.4.3 zusammengefasst. Alle NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur in THF-Lösung gemessen. Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Phenylderivate **1** sowie **13-16** liegen bei höherem Feld als die der *tert*-Butylverbindungen **2** sowie **17-20**. Die Differenzen liegen zwischen $\Delta\delta = 30.0$ (**13/17**) und $\Delta\delta = 64.6$ (**16/20**). Außerdem fällt auf, dass die Variation des Chalkogen-Substituenten einen sehr viel größeren Effekt auf die ^{31}P -NMR-Resonanzfrequenz der Chalkogenphosphanylborhydride (**13-20**) als auf die der Triorganophosphanchalkogenide (**21-24**) hat. Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **13-20** liegen zwischen $\delta = -28.1$ und $\delta = -39.4$.

	Kern	δ [ppm] (1J [Hz]) :				
		^{31}P	^{11}B ($^1J_{\text{PB}}$)	E ($^1J_{\text{PE}}$)	P- $^{13}\text{C}_i$ ($^1J_{\text{PC}_i}$)	P- $^{13}\text{CH}_3$ ($^1J_{\text{PC}}$)
1	K[PPh ₂ BH ₃]	-28.8	-30.1 (32.1)	–	150.2 (20.1)	–
13	K[OPPh ₂ BH ₃]	64.0	-35.7 (98.7)	–	145.4 (54.0)	–
14	K[SPPH ₂ BH ₃]	42.1	-31.3 (78.2)	–	143.3 (44.3)	–
15	K[SePPh ₂ BH ₃]	21.8	-30.3 (67.0)	-264.5 (544)	141.3 (40.1)	–
16	K[TePPh ₂ BH ₃]	-30.9	-28.1 (51.2)	-509.3 (1249)	139.6 (35.5)	–
2	K[P ^{<i>t</i>} Bu ₂ BH ₃]	12.8	-34.7 (33.8)	–	32.4 (12.5)	–
17	K[OP ^{<i>t</i>} Bu ₂ BH ₃]	94.0	-39.4 (100.6)	–	34.8 (30.1)	–
18	K[SP ^{<i>t</i>} Bu ₂ BH ₃]	76.6	-35.3 (80.8)	–	35.2 (21.6)	–
19	K[SeP ^{<i>t</i>} Bu ₂ BH ₃]	68.4	-34.4 (72.9)	-379.8 (514)	34.0 (17.0)	–
20	K[TeP ^{<i>t</i>} Bu ₂ BH ₃]	33.7	-32.2 (64.3)	-782.0 (1170)	32.4 (12.5)	–
6	PPh ₂ CH ₃	-26.1	–	–	140.8 (10.0)	12.9 (12.0)
21	OPPh ₂ CH ₃	28.3	–	–	135.8 (99.8)	16.2 (73.2)
22	SPPH ₂ CH ₃	35.8	–	–	135.7 (81.2)	21.4 (60.1)
23	SePPh ₂ CH ₃	24.3	–	-305.7 (744)	134.4 (73.1)	21.9 (53.3)
24	TePPh ₂ CH ₃	25.6	–	-554.5 (s)	–	–

Tabelle 1.4.3

Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **1**, **2** und **6** sowie **13-24** in THF;

Hochfeldverschiebungen sind negativ und Tieffeldverschiebungen positiv angegeben.

E = ^{77}Se bzw. ^{125}Te .

$^1J_{\text{PX}}$ -Kopplungskonstanten sind wertvolle diagnostische Parameter zur Ermittlung des relativen s-Anteils der bindenden Orbitale der P–X-Bindung (X = B, C, Se, Te) (s. Abschnitt 1.3.3).⁹⁶ Die Kopplungskonstanten der über die P–B, P–CH₃ und P–C_i(Phenyl)-Bindungen vermittelten Kopplungen zeigen den gleichen qualitativen Trend: sie steigen bei Einführung eines Chalkogen-Substituenten am Phosphoratom der Stammverbindungen K[PPh₂BH₃] (**1**), K[PtBu₂BH₃] (**2**) und PPh₂CH₃ (**6**) an. Dieser Effekt ist in den Oxo-Derivaten **13**, **17** und **21** am größten und nimmt entlang der Serien O > S > Se > Te monoton ab. Daraus lässt sich schließen, dass die Ausbildung einer E=P-Bindung von einer Zunahme an s-Charakter in den P–B, P–CH₃ und P–C_i(Phenyl)-Bindungen begleitet wird, da das ursprünglich freie Elektronenpaar durch die Umwandlung in ein bindendes Elektronenpaar der Phosphor-Chalkogen-Bindung an p-Charakter gewinnt. Der *Bentschen Regel* entsprechend ist dieser Effekt für das elektronegativste Chalkogen (O) am stärksten, etwas schwächer für Schwefel und Selen und am wenigsten ausgeprägt beim Chalkogen mit der niedrigsten Elektronegativität (Te).⁹⁵ Bemerkenswert ist, dass die $^1J_{\text{PX}}$ -Werte der Schwefelderivate **14**, **18** und **22** durchweg größer sind als die der korrespondierenden Selen-Verbindungen **15**, **19** und **23** obwohl Schwefel weniger elektronegativ ist als Selen ($\chi_{\text{S}} = 2.44$; $\chi_{\text{Se}} = 2.48$).¹⁶ Aus dieser Beobachtung ist ersichtlich, dass weitere Faktoren, speziell die Stärke der E→P- π -Rückbindung die Kopplungen des Phosphorkerns zu seinen Substituenten beeinflussen.

Die Differenz der $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen K[EPPH₂BH₃] (**13-16**) und K[EPtBu₂BH₃] (**17-20**) mit demselben Chalkogensubstituenten E nimmt mit steigender Ordnungszahl des Chalkogens zu, d.h. der Einfluss der organischen Substituenten am Phosphoratom ist in den Oxo-Derivaten **13** und **17** am kleinsten und in den Tellur-Spezies **16** und **20** am größten.

Die ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Resonanzen der Substanzen **15**, **16**, **19**, **20**, **23** und **24** wurden ebenfalls gemessen, die entsprechenden Daten sind in Tabelle 1.4.3 zu finden.

1.4.4 Schlussfolgerungen und Konkurrenzexperimente

Der Vergleich struktureller und spektroskopischer Parameter (E=P-Bindungslängen, C–P–C'-Valenzwinkel sowie $^1J_{\text{PX}}$ -Kopplungskonstanten; X = B, C, Se) der Chalkogenphosphanylborhydride und Phosphanchalkogenide zeigt, dass [PPh₂BH₃][–] (**1**) dem jeweiligen Chalkogenatom ein σ -Orbital mit größerem p-Charakter zur Verfügung stellt als PPh₂CH₃ (**6**). Nach der *Bentschen Regel* entspricht das einer höheren σ -Donorfähigkeit des Phosphanyl-

borhydrides gegenüber dem Phosphan.⁹⁵ Da diese stärkere Donorfähigkeit im Fall der Tellurderivate zu einer stabileren Te–P-Bindung führt, sollten Konkurrenzexperimente zwischen den Phosphanchalkogeniden EPh_2CH_3 (E = O, S, Se; **21-24**) und $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) zeigen, ob der Austausch von CH_3^+ gegen BH_3 auch im Fall der leichteren Homologen eine Verstärkung der E=P-Bindungen nach sich zieht. Dazu wurden jeweils äquimolare Mengen eines Phosphanchalkogenides EPh_2CH_3 (E = O, S, Se; **21-24**) und des Phosphanylborhydrides $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) in THF gelöst und der Reaktionsverlauf mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Im Fall der Selenespezies tritt quantitativer Transfer des Selenatoms unter Bildung von $\text{K}[\text{SePPh}_2\text{BH}_3]$ (**15**) und PPh_2CH_3 (**6**) schon bei Raumtemperatur ein während vollständiger Schwefeltransfer erst nach Erwärmen der Reaktionsmischung (65 °C; 18 h) zu beobachten ist. Die Tatsache, dass dieser Transfer stattfindet, beweist, dass die E=P-Bindung der Chalkogenphosphanylborhydride im Fall der Tellur-, Selen- und Schwefelverbindungen thermodynamisch günstiger ist als in den analogen Phosphanchalkogeniden. Eine andere Situation zeigt sich bei den Sauerstoffderivaten: Eine Mischung aus OPh_2CH_3 (**21**) und $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) bleibt auch nach längerem Erwärmen unverändert. Entweder wird die Reaktion in diesem Fall durch eine hohe Aktivierungsbarriere verhindert obwohl sie thermodynamisch begünstigt ist, oder die stärkere σ -Bindung im elektronenreicheren Chalkogenphosphanylborhydrid wird durch eine stärkere π -Rückbindung im elektronenärmeren Phosphanchalkogenid kompensiert (vgl. *Doppelbindungsregel*).¹⁶

Wie bei den Triorganylphosphanen ist das *tert*-Butylderivat $[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**2**) aufgrund elektronischer (+I-Effekt der Alkylgruppen) und sterischer (aufgeweiteter C–P–C'-Winkel) Effekte der *tert*-Butylgruppen eine stärkere *Lewis*-Base als $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**1**).

1.5 Sn- und Si-Organochloride als Elektrophile

Um zu überprüfen, ob sich die Kaliumphosphanylborhydride bzw. Thiophosphanylborhydride über Salzmetathese-Reaktionen als Liganden in Metallverbindungen einbringen lassen, wurden sie zunächst mit Hauptgruppenmetallchloriden umgesetzt.

1.5.1 Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ mit $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$

Die Reaktion von $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in THF liefert unter Eliminierung von KCl in guter Ausbeute das Trimethylstannylphosphanylborhydrid $(\text{CH}_3)_3\text{SnPPh}_2\text{BH}_3$ (**25**).¹⁰⁸ Einkristalle dieser Verbindung lassen sich durch Abkühlen ihrer Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gewinnen. Die Festkörperstruktur von **25** ist in Abb. 1.5.1 dargestellt.¹⁰⁹

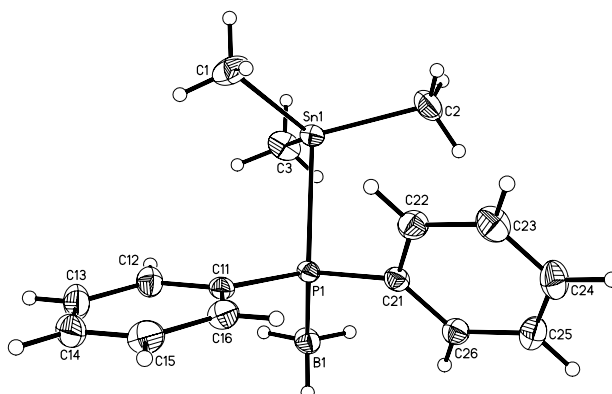


Abb. 1.5.1

ORTEP der Festkörperstruktur von $(\text{CH}_3)_3\text{SnPPh}_2\text{BH}_3$ (**25**); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Valenzwinkel [°]: $\text{P}(1)\text{-Sn}(1) = 2.5592(4)$, $\text{P}(1)\text{-B}(1) = 1.947(2)$, $\text{P}(1)\text{-C}(11) = 1.828(2)$, $\text{P}(1)\text{-C}(21) = 1.821(2)$; $\text{B}(1)\text{-P}(1)\text{-Sn}(1) = 113.29(5)$, $\text{C}(11)\text{-P}(1)\text{-C}(21) = 107.17(6)$, $\text{C}(1)\text{-Sn}(1)\text{-C}(3) = 114.64(7)$, $\text{C}(3)\text{-Sn}(1)\text{-C}(2) = 112.15(7)$, $\text{C}(1)\text{-Sn}(1)\text{-C}(2) = 115.53(8)$, $\text{C}(1)\text{-Sn}(1)\text{-P}(1) = 104.91(5)$, $\text{C}(2)\text{-Sn}(1)\text{-P}(1) = 102.26(5)$, $\text{C}(3)\text{-Sn}(1)\text{-P}(1) = 105.71(5)$.¹⁰⁹

25 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ in Form farbloser Blöcke. Die P-B -Bindung ist etwas kürzer ($1.947(2)$ Å vs. $1.960(6)$ Å) und der C-P-C -Winkel deutlich größer ($107.17(6)^\circ$ vs. $101.2(2)^\circ$) als im Kaliumphosphanylborhydrid $[\text{K}\cdot 18\text{-Krone-6}][\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1^K**). Der Phosphor-Zinn-Abstand ähnelt mit $2.5592(4)$ Å den publizierten P-Sn -Bindungslängen vergleichbarer Triorganylstannylphosphane (2.546 Å¹¹⁰, 2.506 Å¹¹¹, 2.528 Å¹¹²).

1.5.2 Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit $\text{K}_2[(\text{PPh}(\text{BH}_3)\text{CH}_2)_2]$

Durch Deprotonierung von *meso*-(HPPh(BH₃)CH₂)₂ mit KH hergestelltes *meso*-K₂[(PPh(BH₃)CH₂)₂] (*meso*-**3**) wurde *in situ* mit (CH₃)₃SiCl umgesetzt.¹¹³ Aus dieser Reaktion ließ sich das zweifach silylierte *meso*-(Me₃SiPPhBH₃CH₂)₂ (**26**) in hoher Ausbeute isolieren. Einkristalle der Verbindung **26** wurden durch Abkühlen ihrer Lösung in einem Toluol/Pentan-Gemisch auf –30 °C gewonnen. Die Festkörperstruktur von **26** ist in Abb. 1.5.2 dargestellt.¹¹⁴

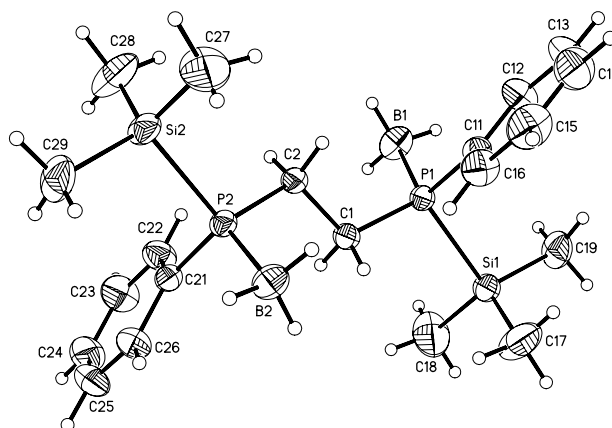


Abb. 1.5.2

ORTEP der Festkörperstruktur von *meso*-(Me₃SiPPh(BH₃)CH₂)₂ (**26**); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Valenzwinkel [°]: P(1)-Si(1) = 2.2713(6), P(2)-Si(2) = 2.2718(6), P(1)-B(1) = 1.931(2), P(2)-B(2) = 1.935(2), P(1)-C(11) = 1.824(2), P(2)-C(21) = 1.818(2), P(1)-C(1) = 1.837(2), P(2)-C(2) = 1.841(2); B(1)-P(1)-Si(1) = 112.26(7), B(2)-P(2)-Si(2) = 110.65(6), C(1)-P(1)-C(11) = 106.55(7), C(2)-P(2)-C(21) = 106.66(7), P(1)-C(1)-C(2)-P(2) = –167.84(8), Si(1)-P(1)-C(1)-C(2) = 175.7(1), Si(2)-P(2)-C(2)-C(1) = 177.5(1).¹¹⁴

26 kristallisiert in farblosen Blöcken mit der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Kette Si–P–C–C–P–Si bildet im Festkörper eine nahezu planare Anordnung (Torsionswinkel zwischen 167.8° und 177.5°). Die Valenzwinkel am Phosphoratom weichen nur geringfügig vom Tetraeder-Winkel ab. Sowohl die P–B- als auch die P–C-Bindungen von **26** sind kürzer als die der Verbindung *meso*-**3**(THF)₄ (Mittelwerte: P–B(**26**) = 1.933(2) Å; P–B(*meso*-**3**(THF)₄) = 1.983(7) Å; P–C_i(**26**) = 1.821(2) Å; P–C_i(*meso*-**3**(THF)₄) = 1.843(6) Å), ein Umstand der auf einen gegenüber dem Phosphanlyborhydrid *meso*-**3**(THF)₄ erhöhten s-Charakter sowohl der

P–B- als auch der P–C-Bindungsorbitale hinweist.⁹⁵ Der Grund dieser deutlichen Bindungsverkürzung ist, dass die Bindungsorbitale der P–Si-Bindungen mehr p-Charakter aufweisen als die freien Elektronenpaare der Verbindung *meso*-**3**(THF)₄ (vgl. Abschnitt 1.3.2). Zusätzlich wird dem Phosphoratom durch den sterischen Anspruch der Trimethylsilylgruppe eine stärkere Hybridisierung als im Phosphanylborhydrid *meso*-**3**(THF)₄ aufgezwungen (vgl. Abschnitt 1.2.2).

1.5.3 Reaktion von (CH₃)₃SnCl mit K[SPPH₂BH₃]

Die Reaktion von K[SPPH₂BH₃] (**14**) mit (CH₃)₃SnCl in THF liefert unter Eliminierung von KCl ein zähes Öl, dessen NMR-Daten vermuten lassen, dass es sich um Trimethylstannylthiophosphanylborhydrid (CH₃)₃SnSPPH₂BH₃ (**27**) handelt.¹¹⁵

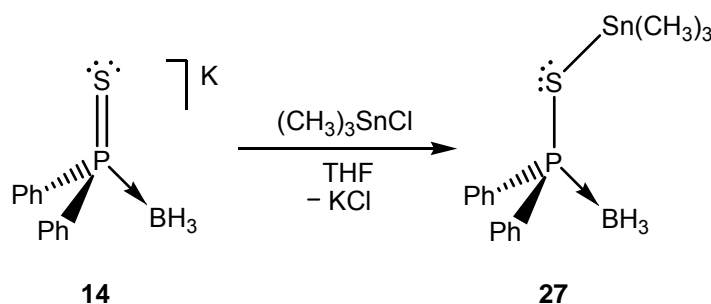


Abb. 1.5.3

Reaktion von K[SPPH₂BH₃] (**14**) mit (CH₃)₃SnCl und vorgeschlagene Struktur des Produktes **27**.

Sowohl das Signal im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum als auch das CH₃-Signal im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigen eine Dublett-Struktur, die aus einer Kopplung zum Phosphorkern resultieren könnte. Das Boratom der Verbindung ist immer noch vierfach koordiniert (¹¹B{¹H}-NMR: $\delta = -32.2$; $^1J_{PB} = 41.0$ Hz), und die Integralverhältnisse im ¹H-NMR-Spektrum entsprechen der vorgeschlagenen Summenformel. Die ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung von **27** ($\delta = 113$ vs. (CH₃)₄Sn) liegt bei höherem Feld als die von (CH₃)₃SnCl ($\delta = 160$). Eine solche Hochfeld-Verschiebung deutet bei gleicher Koordinationszahl auf die Substitution des Chlorides durch einen weniger elektronegativen Liganden hin.¹¹⁶

1.6 Übergangsmetallkomplexe des $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ -Fragmentes

Um die Koordinationseigenschaften der Phosphanylborhydride und Chalkogenphosphanylborhydride, der analogen Phosphane und Phosphanchalkogenide sowie der zu diesen Stoffklassen jeweils isoelektronischen Silanide und Silylchalkogenolate in Bezug auf Übergangsmetallverbindungen zu vergleichen, wurden $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ -Komplexe dieser Ligandenklassen einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.⁷⁷

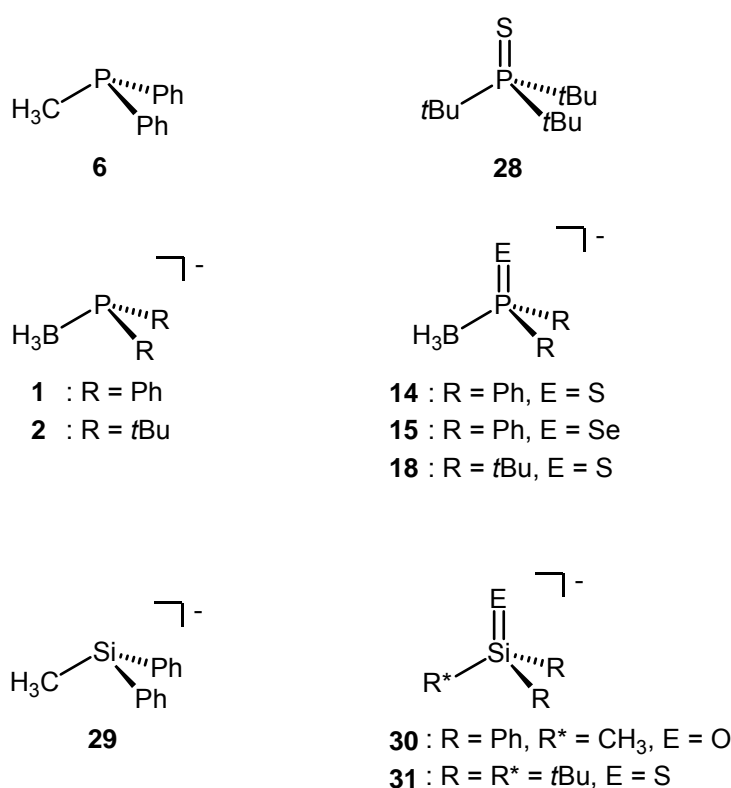


Abb. 1.6.1

In diesem Kapitel anhand ihrer $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ -Komplexe verglichene Serien isoelektronischer Liganden. In der linken Spalte sind die chalkogenfreien Liganden (Phosphane, Phosphanylborhydride und Silanide), in der rechten Spalte die chalkogenhaltigen Liganden (Phosphansulfide, Chalkogenphosphanylborhydride und Silylchalkogenolate) dargestellt.

Das Komplexfragment $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ (Fp^+) bietet sich aus mehreren Gründen für eine solche vergleichende Studie an: Erstens bildet es mit repräsentativen Vertretern aller untersuchten Ligandenklassen stabile Komplexe. Zweitens weist Fp^+ eine einzelne Koordinationsstelle auf, die in seinen isolierbaren Derivaten oft durch ein Halogenidion oder ein Donorsolvensmolekül besetzt wird. Daher koordinieren alle untersuchten Liganden in einem vergleichbaren

Bindungsmodus an das Eisenatom. Drittens korreliert die elektronische Situation in Fp⁺-Komplexen sowohl mit den Frequenzen der IR-Streckschwingungen der Carbonylliganden¹¹⁷ als auch mit den chemischen Verschiebungen der CO-¹¹⁸ und des Cp-Liganden¹¹⁹ in deren ¹³C-NMR-Spektren, wodurch Rückschlüsse auf die Eigenschaften der eingebrachten Liganden möglich sind. Nicht zuletzt sind Fp⁺-Komplexe aufgrund ihrer *low-spin*-Konfiguration diamagnetisch, was ihre Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie erst ermöglicht.

Terminale unverbrückte Fp⁺-Phosphankomplexe sind gut untersucht und wurden in den meisten Fällen über eine der beiden folgenden Syntheserouten dargestellt: Entweder durch Umsetzung von Fp⁺-Komplexen labiler Liganden, wie z.B. THF oder I⁻, mit Phosphanen¹²⁰ oder durch Oxidation von Fp₂ zu Fp⁺ in Gegenwart eines Phosphans. Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Ferrocenium- oder Cobaltocenium-Ionen.¹²¹ *Malisch et al.* erhielten den Komplex [(C₅Me₅)Fe(CO)₂PPh₂CH₃]I durch Reaktion des korrespondierenden Phosphidkomplexes mit CH₃I.⁷⁴

Fp–SiR₃-Komplexe, die ausschließlich Alkyl- und Arylsubstituenten R tragen, lassen sich durch Umsetzung von Na[CpFe(CO)₂] mit Cl–SiR₃ darstellen und wurden bislang nur spektroskopisch charakterisiert.¹²²

Die von anderen Gruppen publizierten Phosphanylborhydrid-Komplexe werden in Kapitel 1.2 diskutiert. Einige Phosphanchalkogenid-Komplexe Fp⁺–EPR₃ (E = O, S, Se; R = *i*Pr, *t*Bu, Ph) wurden aus [Fp·THF]BF₄ und den entsprechenden Liganden synthetisiert und spektroskopisch¹²³ sowie teilweise cyclovoltammetrisch¹²⁴ charakterisiert.

Chalkogenphosphanylborhydrid-Komplexe sind in der Literatur bislang nicht beschrieben worden.

1.6.1 Synthese

Um die Koordinationseigenschaften der Phosphane, Phosphanylborhydride und Silanide zu vergleichen, wurden die Komplexe [FpPPh₂CH₃]I (**32**), FpPPh₂BH₃ (**33**) und FpPtBu₂BH₃ (**34**) dargestellt.^{77, 79} FpSiPh₂CH₃ (**35**) wurde von *T. I. Kückmann*¹²⁵ in Anlehnung an eine Vorschrift aus der Literatur durch Umsetzung von K[CpFe(CO)₂] mit ClSiPh₂CH₃ in THF synthetisiert.^{122 b)} Die Darstellung von Komplex **32** erfolgte in guter Ausbeute durch Reaktion von FpI mit Li[PPh₂] zu FpPPh₂ und anschließende Umsetzung mit CH₃I. Die direkte Synthese von **32** durch Reaktion von FpI mit PPh₂CH₃ führt zu Verunreinigungen mit dem CO-Substitutionsprodukt CpFe(CO)(PPh₂CH₃)I.¹²⁶ **32** ist im Dunkeln unter Stickstoff-

atmosphäre stabil, zersetzt sich aber unter Lichteinwirkung. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle sind durch Gasphasen-Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Acetonitril-Lösung von **32** darstellbar.

Der analoge Phosphanylborhydrid-Komplex lässt sich in ähnlicher Weise wie [FpPPh₂CH₃]I (**32**) durch Umsetzung von FpPPh₂ mit BH₃·THF gewinnen.¹²⁷ Da aber eine universeller anwendbare Methode zur Synthese von Phosphanylborhydrid-Komplexen wünschenswert erschien, wurden die Komplexe FpPPh₂BH₃ (**33**) und FpPtBu₂BH₃ (**34**) durch Salzmetathese-Reaktionen von K[PPh₂BH₃] (**1**) bzw. K[PtBu₂BH₃] (**2**) mit FpI in sehr guten Ausbeuten hergestellt.⁷⁷ Einkristalle konnten durch Gasphasen-Diffusion von Pentan in eine konzentrierte Toluol-Lösung von **33** bzw. **34** gewonnen werden. Die als gelbe kristalline Feststoffe vorliegenden Komplexe sind an der Luft für kurze Zeit stabil, zersetzen sich aber bei längerem Atmosphärenkontakt. Die Synthese des zweikernigen Fp-Komplexes *rac*-μ-(FpPPh(BH₃)CH₂)₂ (**41**) gelang durch Umsetzung des bifunktionellen Phosphanylborhydrides K₂[(PPh(BH₃)CH₂)₂] (**3**) mit zwei Äquivalenten FpI in THF.⁷⁸ Der Versuch, unter Verwendung eines Äquivalentes FpI den korrespondierenden einkernigen Komplex K[CpFe(CO)-η²-(P(BH₃)PhCH₂)₂] zu synthetisieren, ergab ein komplexes Produktgemisch.¹²⁸ Versetzen des Produktgemisches mit 18-Krone-6 und Übersichtung mit Diethylether führte zur Abscheidung einiger weniger, aus [(K·18-Krone-6)₂-μ:η⁵-C₅H₅]⁺-Kationen und [CpFe(CO)₂]⁻-Anionen zusammengesetzter, roter Kristalle. In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, dass der kationische Chelat-Komplex [CpFe(CO)-η²-dppe]⁺ (dppe = Ph₂P(CH₂)₂PPh₂) in der Literatur mehrfach erwähnt wird.¹²⁹ Die Ursache dafür, dass das bifunktionelle Phosphanylborhydrid **3** mit einem Äquivalent FpI nicht zum erwarteten Chelat-Komplex reagiert, könnte das (relativ zu dppe) stärkere Reduktionsvermögen von **3** sein. *Liu et al.* haben demonstriert, dass in der Reaktion von FpI mit dppe selektiv der verbrückte Komplex [(Fp)₂-μ-dppe]I₂ gebildet wird, wenn Cp₂Co oder verdünntes CH₃Li als Redox-Katalysatoren anwesend sind (17e-19e Mechanismus).¹³⁰ Elektronen-Transfer-Prozesse scheinen demnach die Bildung des Chelat-Komplexes [CpFe(CO)-η²-(P(BH₃)PhCH₂)₂]⁻ zu unterdrücken.⁷⁸

Die erfolgreichen Synthesen der Fp-Komplexe der chalcogenfreien Liganden **1-3** legten nahe, die anionischen chalcogenhaltigen Liganden K[EPPH₂BH₃] (**13-16**; E = O, S, Se) und Na[OSiPh₂CH₃] (**30**) ebenfalls durch Salzmetathese-Reaktionen mit dem Fp-Komplexfragment zu verknüpfen (Na[ESiPh₂CH₃] (E = S, Se, Te) sind nicht zugänglich¹²⁵ und das Tellurderivat K[TePPh₂BH₃] (**16**) ist so instabil, dass es schon beim Kontakt mit Schliiffett

elementares Tellur freisetzt⁶⁵). Das Resultat der Umsetzung von $\text{K[OPPh}_2\text{BH}_3]$ (**13**) mit FpI in THF war aber nicht der erwartete Oxophosphanylborhydrid-Komplex, sondern das Reduktionsprodukt Fp_2 .⁷⁷ Bei genauerer Untersuchung der Reaktionsmischung wurden im ^1H -NMR-Spektrum geringe Mengen FpH^{131} nachgewiesen, das bekanntermaßen instabil ist und unter Wasserstoffeliminierung zu Fp_2 reagiert (vgl. Abschnitt 1.7.1).¹³² Die Umsetzung von $\text{K[OPPh}_2\text{BH}_3]$ (**13**) mit $[\text{Fp}\cdot\text{THF}]\text{PF}_6$ in CH_2Cl_2 verläuft analog.¹³³

Auch der Versuch, per Salzmetathese mit FpI einen Komplex des Silanolatliganden $[\text{OSiPh}_2\text{CH}_3]^-$ (**30**) zu erzeugen, schlug fehl.¹²⁵

Die Reaktionen von **14** bzw. **15** mit $[\text{Fp}\cdot\text{THF}]\text{PF}_6$ in CH_2Cl_2 führen unter KPF_6 -Eliminierung in hohen Ausbeuten zu den Komplexen $\text{FpSPPPh}_2\text{BH}_3$ (**37**)⁷⁷ bzw. $\text{FpSePPh}_2\text{BH}_3$ (**38**),¹³⁴ die in Form orangefarbener Öle isoliert und spektroskopisch charakterisiert wurden. Versuche, Einkristalle dieser Komplexe zu gewinnen, waren allerdings nicht erfolgreich.

In der Hoffnung, ein kristallines Produkt zu erhalten, wurde $[\text{Fp}\cdot\text{THF}]\text{PF}_6$ auch mit $\text{K[SP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]$ (**17**) zur Reaktion gebracht.⁷⁷ Aus einer Benzollösung des resultierenden Komplexes $\text{FpSP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3$ (**38**) konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete tiefrote Einkristalle gewonnen werden.

Da das zu **17** isoelektronische Silylthiolat $\text{Na[SSi}t\text{Bu}_2\text{CH}_3]$ nicht zugänglich ist, wurde stattdessen das sterisch anspruchsvollere Derivat $\text{Na[SSi}t\text{Bu}_3]$ (**31**) eingesetzt und der Komplex $\text{FpSSi}t\text{Bu}_3$ (**40**) in kristalliner Form isoliert.^{125, 77}

In der Literatur ist die Synthese und spektroskopische Charakterisierung des Komplexes $[\text{FpSP}t\text{Bu}_3]\text{BF}_4$ (**36BF}_4**) beschrieben.¹²³ Es gelang, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des PF_6 -Derivates $[\text{FpSP}t\text{Bu}_3]\text{PF}_6$ (**36PF}_6**) zu gewinnen und fehlende spektroskopische Daten des Komplex-Kations $[\text{FpSP}t\text{Bu}_3]^+$ (^{13}C -NMR-Resonanz der CO-Liganden) zu ermitteln.⁷⁷

Die Synthesen aller diskutierten Komplexe sind in Abb. 1.6.2 zusammenfassend dargestellt.

1.6.2-1.6.5).¹³⁷ Die berechneten IR-Resonanzen entsprechen jeweils dem Mittelwert $(\tilde{\nu}_{as} + \tilde{\nu}_s)/2$ der symmetrischen ($\tilde{\nu}_s$) und der asymmetrischen ($\tilde{\nu}_{as}$) Streckschwingung der beiden CO-Liganden des CpFe(CO)₂-Fragmentes. Zur Korrektur systematischer Fehler wurden die berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem empirischen Faktor $f = 0.9884$ multipliziert. In allen sechs berechneten Komplexen trägt das CpFe(CO)₂-Fragment eine positive Ladung q (ermittelt durch sog. *natural population analysis* oder *NPA*). Die Ladung q nimmt entlang der Serien [FpPPh₂CH₃]⁺ (**32**) > FpPPh₂BH₃ (**33**) > FpSiPh₂CH₃ (**35**) sowie [FpSPtBu₃]⁺ (**36**) > FpSPtBu₂BH₃ (**38**) > FpSSitBu₃ (**40**) ab, was auf eine entsprechend zunehmende Donorstärke der variierten Liganden hindeutet (s. Tabelle 1.6.1). Die Differenzen von q sind in der Serie der chalkogenfreien Liganden geringer, da die Wirkung des Liganden auf das Komplexfragment durch das Schwefelatom zwischen Eisen und Phosphor bzw. Silizium abgeschwächt wird.

		q	Δq			q	Δq
[FpPPh ₂ CH ₃] ⁺	32	+0.486	0.184	[FpSPtBu ₃] ⁺	36	+0.576	0.141
FpPPh ₂ BH ₃	33	+0.302	0.230	FpSPtBu ₂ BH ₃	38	+0.435	0.082
FpSiPh ₂ CH ₃	35	+0.072		FpSSitBu ₃	40	+0.353	

Tabelle 1.6.1

Durch *NPA* (*natural population analysis*) ermittelte Ladungen q auf dem Komplexfragment CpFe(CO)₂ für die Serie der Komplexe chalkogenfreier (links) und schwefelhaltiger Liganden (rechts). Die Differenzen Δq sind für die Komplexe der chalkogenfreien Liganden größer.

1.6.3 Vergleich struktureller und spektroskopischer Daten

Aus den synthetisierten Verbindungen ergeben sich zwei Serien isoelektronischer Fp-Komplexe, die mittels Röntgenstrukturanalyse sowie NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert wurden: Die erste wird von den Komplexen chalkogenfreier Liganden [FpPPh₂CH₃]I (**32**), FpPPh₂BH₃ (**33**) und FpSiPh₂CH₃ (**35**) gebildet, die zweite setzt sich aus den Komplexen chalkogenhaltiger Liganden [FpSPtBu₃]PF₆ (**36PF₆**), FpSPtBu₂BH₃ (**38**) und FpSSitBu₃ (**40**) zusammen. Eine vergleichende Untersuchung dieser zwei Serien ermöglicht eine Bewertung der elektronischen Eigenschaften der entsprechenden Liganden.

1.6.3.1 Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten der Komplexe [FpPPh₂CH₃]I (**32**), FpPPh₂BH₃ (**33**), FpSiPh₂CH₃ (**35**) und FpPtBu₂BH₃ (**34**)

Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **32-35** und **41** sind in Tabelle 1.6.2 zusammengestellt.

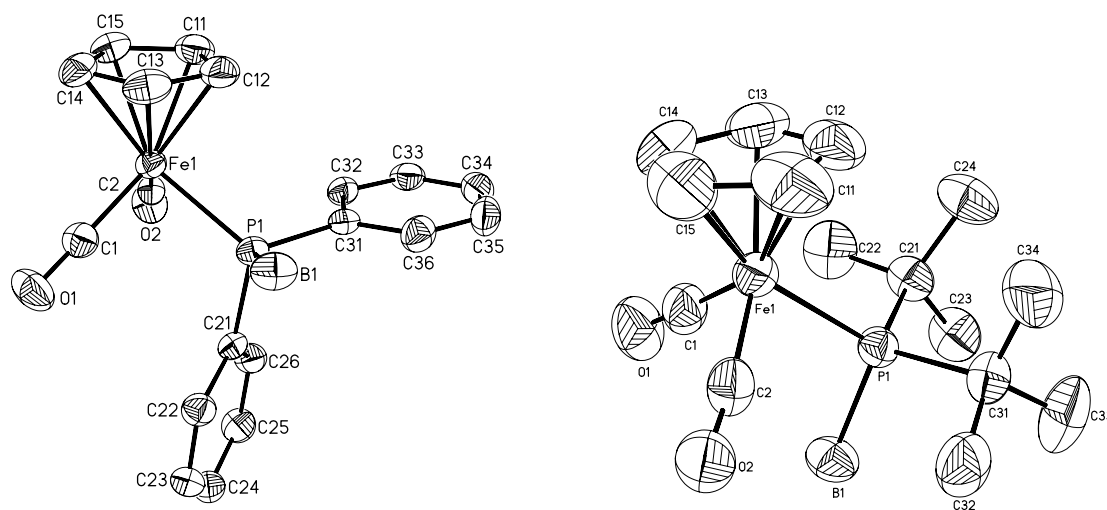
		Fe–P/Si	Fe–CO ^a	C–O ^a
[FpPPh ₂ CH ₃]I	32	2.236(2)	1.779(9)	1.146(10)
	<i>berechnet</i>	<i>2.338</i>	<i>1.787</i>	<i>1.158</i>
FpPPh ₂ BH ₃	33	2.2705(6)	1.772(2)	1.141(2)
	<i>berechnet</i>	<i>2.367</i>	<i>1.772</i>	<i>1.163</i>
FpSiPh ₂ CH ₃	35	2.3353(5)	1.755(2)	1.160(3)
	<i>berechnet</i>	<i>2.389</i>	<i>1.757</i>	<i>1.168</i>
FpPtBu ₂ BH ₃	34	2.3404(6)	1.756(3)	1.142(3)
μ-(FpP(BH ₃)PhCH ₂) ₂	41	2.2729(5) ^a	1.7727(2)	1.149(2)

Tabelle 1.6.2

Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Komplexe **32-35**. Berechnete Werte (s. Abschnitt 1.6.2) sind in kursiver Schrift angegeben. ^a Mittelwert.

Der Phosphankomplex **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Iodid-Anionen sind im Kristall deutlich von den komplexen Kationen separiert. Die Länge der Eisen-Phosphor-Bindung liegt mit 2.236(2) Å im Bereich der Fe–P-Bindungslängen anderer FpPR₃⁺-Komplekkationen.¹³⁸

Die Phosphanylborhydrid-Komplexe **33** und **34** kristallisieren beide in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ (Abb. 1.6.3). Der auffälligste Unterschied ihrer Festkörperstrukturen besteht in den B–P–Fe–COG_{Cp}-Torsionswinkeln (COG = Schwerpunkt des Cp-Ringes): **34** weist einen Torsionswinkel von –175.9° auf, während der von **33** nur 56.8° beträgt. Die strukturellen Parameter des zweikernigen Phosphanylborhydrid-Komplexes **41** sind den entsprechenden Daten des einkernigen Analogons **33** sehr ähnlich (s. Tabelle 1.6.2) und werden daher hier nicht separat diskutiert.⁷⁸

**Abb. 1.6.3**

ORTEPs der Festkörperstrukturen von FpPPh₂BH₃ (**33**, links) und FpPtBu₂BH₃ (**34**, rechts); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der einzige strukturell charakterisierte Fp-Komplex eines anionischen Phosphor-Bor-Liganden in der Literatur wurde in einer Arbeit von *Fu et al.* beschrieben und enthält Diphenylphosphidoboratabenzol.⁷⁵ Dieser Komplex weist, abgesehen von den etwas längeren C–O-Bindungen (1.169(9) Å vs. **33**: 1.141(2) Å; **34**: 1.142(3) Å) ähnliche strukturelle Merkmale wie die Komplexe **33** und **34** auf.

Die Fe–Si-Bindungslänge des Silylkomplexes FpSiPh₂CH₃ (**35**) lässt sich nicht unmittelbar mit der Fe–P-Bindungslänge in FpPPH₂BH₃ (**33**) vergleichen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Differenz dieser beiden Bindungslängen etwa der Differenz der Kovalenzradien¹⁶ von Phosphor und Silizium entspricht. Die Fe–CO-Abstände des Silylkomplexes **35** sind kürzer als die der Phosphanlyborhydrid-Komplexe **33** und **34**. Andererseits sind die C–O-Abstände in **35** etwa 0.015 Å länger als in **33** und **34**. Dieser Befund zeigt, dass im Silylkomplex **35** die π -Rückbindung vom Eisenatom in die π^* -Orbitale der C–O-Bindung am stärksten ausgeprägt ist, was darauf hindeutet, dass der Silanidligand [SiPh₂CH₃][–] (**29**) der stärkste Donor unter den drei verglichenen chalcogenfreien Liganden ist.

Diese Interpretation wird durch die ¹³C-NMR-Verschiebungen der CO- sowie der Cp-Kohlenstoffkerne bestätigt. Ausgewählte spektroskopische Daten sind in Tabelle 1.6.3 zusammengefasst. Generell resultiert der Austausch eines schwächeren gegen einen stärkeren σ -Donorliganden in einem Carbonylkomplex in einer Tieffeldverschiebung der ¹³C-NMR-Resonanzen der Carbonylliganden.^{139, 140} Der CO-Ligand im Silylkomplex **35** weist eine

¹³C-NMR-Verschiebung von $\delta = 215.8$ auf. Die ¹³C-NMR-Resonanzen der analogen Phosphan- und Phosphanylborhydrid- und Phosphankomplexe liegen bei $\delta = 213.5$ (**33**) bzw. $\delta = 210.4$ (**32**). Im Fall der Cp-Liganden verhält es sich umgekehrt: ein stärkerer σ -Donorligand verursacht eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Cp-Kohlenstoffkerne im ¹³C-NMR-Spektrum.¹¹⁹ Dementsprechend weist der Cp-Ring des Phosphankomplexes **32** ($\delta = 89.1$) die entschirmtesten Kohlenstoffkerne der Serie **32-33-35** auf, gefolgt von dem Cp-Ring des Phosphanylborhydrid-Komplexes **33** ($\delta = 86.8$) und dem Cp-Ring des Silylkomplexes **35** ($\delta = 84.4$). Aus diesen NMR-Daten lässt sich schlussfolgern, dass die Donorstärke der untersuchten isoelektronischen Liganden vom Phosphan über das Phosphanylborhydrid zum Silanid zunimmt.

		$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]^a$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ (² J _{PC} [Hz])	$\delta^{13}\text{C}(\text{Cp})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_i)$ (¹ J _{PC} [Hz])	$\delta^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$
[FpPPh ₂ CH ₃]	32	2055, 2011	210.4 (24.2) ^b	89.1 ^b	134.1 (52.9) ^b	48.6 ^b
	<i>berechnet</i>	2029 ^c	205.7	89.1	128.9	–
FpPPh ₂ BH ₃	33	2030, 1982	213.5 (18.0)	86.8	140.2 (27.8)	34.3
	<i>berechnet</i>	2002 ^c	208.6	88.6	139.2	–
FpSiPh ₂ CH ₃	35	1994, 1938	215.8	84.4	144.6	35.1
	<i>berechnet</i>	1977 ^c	208.5	85.6	142.9	–
FpPtBu ₂ BH ₃	34	2029, 1982	215.5 (17.0)	86.5	–	81.4
$\mu\text{-}(\text{FpP}(\text{BH}_3)\text{PhCH}_2)_2$	41	2027, 1978	213.2 (18.4) ^d	86.4	140.6 (24.1)	29.4

Tabelle 1.6.3

Ausgewählte NMR- und IR-Daten der Verbindungen **32-35**; berechnete Werte sind in kursiver Schrift angegeben. ^a CH₃CN. ^b CD₃CN. Alle anderen NMR-Daten wurden in C₆D₆-Lösung gemessen.

^c $(\tilde{\nu}_{as} + \tilde{\nu}_s)/2$, Die berechneten Frequenzen wurden zur Korrektur systematischer Fehler mit dem Faktor $f = 0.9884$ multipliziert (s. Abschnitt 1.6.2). ^d Mittelwert.

Aus einem Vergleich der Frequenzen der Streckschwingungen der CO-Liganden (Tabelle 1.6.3) lässt sich ebenfalls auf die Donorstärke der Liganden PPh₂CH₃ (**6**), [PPh₂BH₃][–] (**1**) und [SiPh₂CH₃][–] (**29**) schließen. Die Anzahl der CO-Streckschwingungsmoden von CpFe(CO)₂L-Komplexen beträgt zwei, sie ergibt sich aus der lokalen Symmetrie des Fp-Komplexfragmentes. Es handelt sich jeweils um die symmetrische ($\tilde{\nu}_s$) und die antisymmetrische ($\tilde{\nu}_{as}$) Streckschwingung der beiden CO-Liganden.¹⁴¹ Im Einklang mit der Interpretation der ¹³C-NMR-Spektren weisen die CO-Streckschwingungen des Komplexes **32** die höchsten Frequenzen auf (2055 cm^{–1}, 2011 cm^{–1}; CH₃CN). Für ähnliche

Phosphankomplexe finden sich in der Literatur vergleichbare Werte ([FpPPh₂H]PF₆ in CH₂Cl₂: 2065 cm⁻¹, 2020 cm⁻¹;¹⁴² [FpPPh₂CH₃]BF₄ in CHCl₃: 2059 cm⁻¹, 2013 cm⁻¹;¹⁴³ [FpPPh₃]PF₆ in CH₂Cl₂: 2055 cm⁻¹, 2010 cm⁻¹¹⁴⁴). Ein Austausch der CH₃⁺- gegen eine BH₃-Gruppe führt zu erheblich niedrigeren Schwingungsfrequenzen (**33**: 2030 cm⁻¹, 1982 cm⁻¹; CH₃CN). Ähnliche Werte wurden von *Fu et al.* für den Komplex FpPPh₂(BC₅H₅) publiziert (2035 cm⁻¹, 1989 cm⁻¹).⁷⁵ Die kleinsten CO-Streckschwingungsfrequenzen dieses Vergleiches besitzt der Silylkomplex **35** (1994 cm⁻¹, 1938 cm⁻¹; CH₃CN).

1.6.3.2 Vergleich der strukturellen und spektroskopischen Daten der Komplexe [FpSPtBu₃]PF₆ (**36PF₆**), FpSPtBu₂BH₃ (**38**) und FpSSitBu₃ (**40**) sowie der Phenylderivate FpSPPPh₂BH₃ (**37**) und FpSePPh₂BH₃ (**39**)

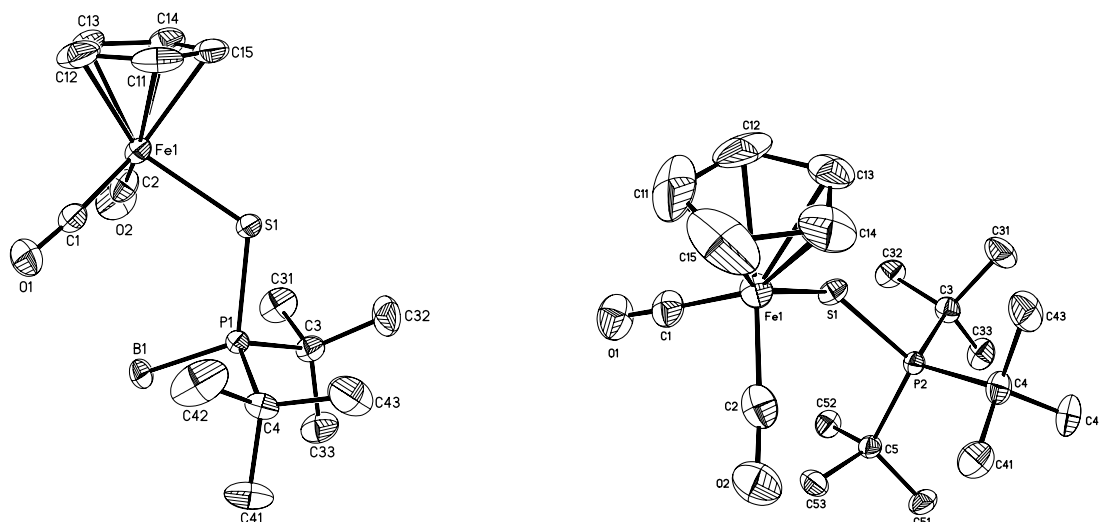
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe **36PF₆**, **38** und **40** sind in Tabelle 1.6.4 zusammengefasst.

	Fe-S	S-P/Si	Fe-CO ^a	C-O ^a	OC-Fe-CO	Fe-S-P/Si
[FpSPtBu ₃]PF ₆ 36PF₆	2.3469(4)	2.0473(5)	1.799(2)	1.139(3)	93.35(9)	127.88(2)
<i>berechnet</i>	<i>2.434</i>	<i>2.072</i>	<i>1.791</i>	<i>1.158</i>	<i>95.3</i>	<i>129.4</i>
FpSPtBu ₂ BH ₃ 38	2.3125(8)	2.087(1)	1.784(3)	1.144(4)	98.0(2)	115.86(4)
<i>berechnet</i>	<i>2.399</i>	<i>2.104</i>	<i>1.784</i>	<i>1.159</i>	<i>97.0</i>	<i>118.6</i>
FpSSitBu ₃ 40	2.345(2)	2.147(2)	1.776(5)	1.151(6)	93.1(2)	129.01(7)
<i>berechnet</i>	<i>2.387</i>	<i>2.194</i>	<i>1.774</i>	<i>1.162</i>	<i>94.6</i>	<i>127.9</i>

Tabelle 1.6.4

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Valenzwinkel [°] der Komplexe **36PF₆**, **38** and **40**; berechnete Werte sind in kursiver Schrift angegeben. ^a Mittelwert der beiden CO-Liganden.

In den drei schwefelhaltigen Komplexen **36PF₆**, **38** und **40** sind die Liganden wie erwartet monodentat und *end-on* an das Eisenatom gebunden. Der geringere sterische Anspruch des Liganden [SPtBu₂BH₃]⁻ (**18**) gegenüber SPtBu₃ (**28**) und [SSitBu₃]⁻ (**31**) äußert sich am deutlichsten im Fe-S-P/Si-Bindungswinkel der in den Komplexen der Derivate mit drei *tert*-Butylgruppen knapp 130° (**36PF₆**: 127.88(2)°; **40**: 129.01(7)°) und im Komplex **38** nur 115.86(4)° beträgt (s. Abb. 1.6.4).

**Abb. 1.6.4**

ORTEPs der Festkörperstrukturen von FpSPtBu₂BH₃ (**38**, links) und [FpSPtBu₃]PF₆ (**36PF₆**, rechts); **38** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂, **36PF₆** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Das PF₆-Anion wurde aus Gründen besserer Übersichtlichkeit weggelassen. Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Fe–CO und C–O-Bindungslängen hängen offenbar nicht signifikant von sterischen Einflüssen ab. Die größte Fe–CO und die kleinste C–O-Bindungslänge zeigt **36PF₆** (Mittelwert Fe–CO: 1.799(2) Å, Mittelwert C–O: 1.139(3) Å). **40** weist bei äquivalenter sterischer Belastung dagegen die kürzeste Fe–CO- (Mittelwert: 1.776(5) Å) und die längste C–O-Bindung (Mittelwert: 1.151(6) Å) auf. Die Werte des Thiophosphanylborhydrid-Komplexes **38** liegen jeweils zwischen denen des Phosphansulfid- und des Silylthiolatkomplexes (Mittelwert Fe–CO: 1.784(3) Å, Mittelwert C–O 1.144(4) Å). Die Donorstärke der schwefelhaltigen Liganden SPtBu₃ (**28**), [SPtBu₂BH₃][−] (**18**) und [SSi^tBu₃][−] (**31**) zeigt demnach denselben Trend wie die der chalkogenfreien Liganden PPh₂CH₃ (**6**), [PPh₂BH₃][−] (**1**) und [SiPh₂CH₃][−] (**29**): Der Silylthiolat-Ligand **31** ist der stärkste Donor und verursacht die stärkste Fe→CO-Rückbindung, das Resultat ist die kürzeste Fe–CO- und die längste C–O-Bindung. Das Phosphansulfid **28** ist der schwächste Donor und das Thiophosphanylborhydrid **18** weist eine mittlere Donorstärke auf.

Die Betrachtung der chemischen Verschiebungen der CO-Liganden in den ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **36PF₆**, **38** und **40** bestätigt diesen Trend (s. Tabelle 1.6.5).

		$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ ($^3J_{\text{PC}}$ [Hz])	$\delta^{13}\text{C}$ (Cp)	$\delta^{13}\text{C}(\text{CMe}_3)$ ($^1J_{\text{PC}}$ [Hz])	$\delta^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$
[FpSPtBu ₃]PF ₆	36PF₆	2054, 2010 ^c	211.5(2.3)	87.4	44.1(24.4)	93.8
	<i>berechnet</i>	2028 ^b	211.1	89.5	–	–
FpSPPPh ₂ BH ₃	37	2042, 1998	212.1(4.4)	86.3	–	48.3
FpSPtBu ₂ BH ₃	38	2040, 1994	213.1(3.1)	86.5	36.8(20.7)	86.8
	<i>berechnet</i>	2022 ^b	212.6	87.5	–	–
FpSePPh ₂ BH ₃	39	2036, 1992	212.6	85.7	–	27.8
FpSSi ^t Bu ₃	40	2030, 1982	215.1	86.9	25.3	29.2 ^a
	<i>berechnet</i>	2004 ^b	213.0	88.4	–	–

Tabelle 1.6.5

Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **36-40**; berechnete Werte sind in kursiver Schrift angegeben. IR- und NMR-Spektren wurden in CD₂Cl₂ aufgenommen. ^a C₆D₆. ^b $(\tilde{\nu}_{as} + \tilde{\nu}_s)/2$; Die berechneten Frequenzen wurden zur Korrektur systematischer Fehler mit dem Faktor $f = 0.9884$ multipliziert (s. Abschnitt 1.6.2). ^c IR-Daten der Verbindung **36BF₄**, entnommen aus Ref. 123 (NMR-Daten beziehen sich auf **36PF₆**).

Die Frequenzen der CO-Streckschwingungen hängen kaum von den sterischen Eigenschaften der Liganden ab: Die entsprechenden IR-Banden des Thio(diphenyl)phosphanylborhydrid-Komplexes **37** unterscheiden sich kaum von seinem Di-*tert*-butylderivat **38** (s. Tabelle 1.6.5). Der Silylthiolatkomplex **40** (2030 cm⁻¹, 1982 cm⁻¹) weist die niedrigsten Frequenzen der CO-Streckschwingungen auf, gefolgt vom analogen Thiophosphanylborhydrid-Komplex **38** (2040 cm⁻¹, 1994 cm⁻¹) und vom Phosphansulfid-Komplex **36BF₄** (2054 cm⁻¹, 2010 cm⁻¹)¹²³. Diese Werte korrespondieren gut mit publizierten IR-Daten ähnlicher Silylthiolat- (FpSSiPh₃: 2035 cm⁻¹, 1988 cm⁻¹)¹⁴⁵ und Phosphansulfid-Komplexe ([FpSP(CH₃)₃]BF₄: 2048 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹)¹²³. Der Fp-Komplex des Seleno(diphenyl)phosphanylborhydrides **39** weist geringfügig niedrigere (2036 cm⁻¹, 1992 cm⁻¹) und der Fp-Komplex des Thio(diphenyl)phosphanylborhydrides **37** etwas höhere CO-Schwingungsfrequenzen auf als FpSPtBu₂BH₃ (**38**: 2040 cm⁻¹, 1994 cm⁻¹). Aus dem Gang der CO-Schwingungsfrequenzen lässt sich folgender Trend ansteigender Donorstärke der Liganden ableiten:

SPtBu₃ (**28**) < [SPPPh₂BH₃]⁻ (**14**) ≈ [SPtBu₂BH₃]⁻ (**18**) ≈ [SePPh₂BH₃]⁻ (**15**) < [SSi^tBu₃]⁻ (**31**).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass sowohl die strukturellen als auch die spektroskopischen Daten (NMR und IR) der chalcogenhaltigen und der chalcogenfreien Ligandenserie die gleichen Trends aufweisen. Die Unterschiede innerhalb der Serie der

chalkogenhaltigen Liganden **28**, **18** und **31** sind aber nur etwa halb so groß wie innerhalb der Serie der chalkogenfreien Donoren **6**, **1** und **29**.

1.7 Reduktionsvermögen von $[\text{PR}_2\text{BH}_3]^-$ und $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$

Von den zu den Phosphanlyborhydriden isovalenzelektronischen Aminoborhydriden ist bekannt, dass sie starke Hydridüberträger sind, die sich in der organischen Synthese als Reduktionsmittel einsetzen lassen.¹⁴³ Um zu untersuchen, inwiefern die Phosphanlyborhydride eine ähnliche Reaktivität aufweisen, wurde das Verhalten von Aminoborhydriden und Phosphanlyborhydriden gegenüber verschiedenen Substraten untersucht und verglichen. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten präparativen Studien werden im ersten Teil dieses Kapitels (Abschnitt 1.7.1) diskutiert.

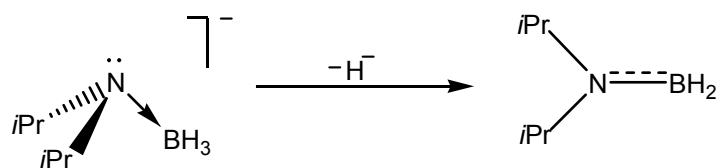
Von Prof. M. C. Holthausen wurden quantenchemische Rechnungen (DFT) durchgeführt, um folgende Fragestellungen zu klären:

1. Inwiefern unterscheiden sich die elektronischen Strukturen der Phosphanlyborhydride $[\text{PR}_2\text{BH}_3]^-$ von denen der isoelektronischen Silanide $[\text{SiR}_3]^-$ bzw. die der Chalkogenphosphanlyborhydride $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$ (E = Chalkogen) von denen der Silylchalkogenolate $[\text{ESiR}_3]^-$ (E = Chalkogen)?
2. Wie lässt sich die Tendenz der Oxophosphanlyborhydride $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$ erklären, ein Hydridion an die Lewis-Säure Fp^+ zu übertragen, anstatt über das Sauerstoffatom zu koordinieren (s. Abschnitt 1.6.1)?^{77, 133}

Die diesbezüglichen Untersuchungen sind im zweiten Abschnitt dieses Kapitels (Abschnitt 1.7.2) zusammengefasst.

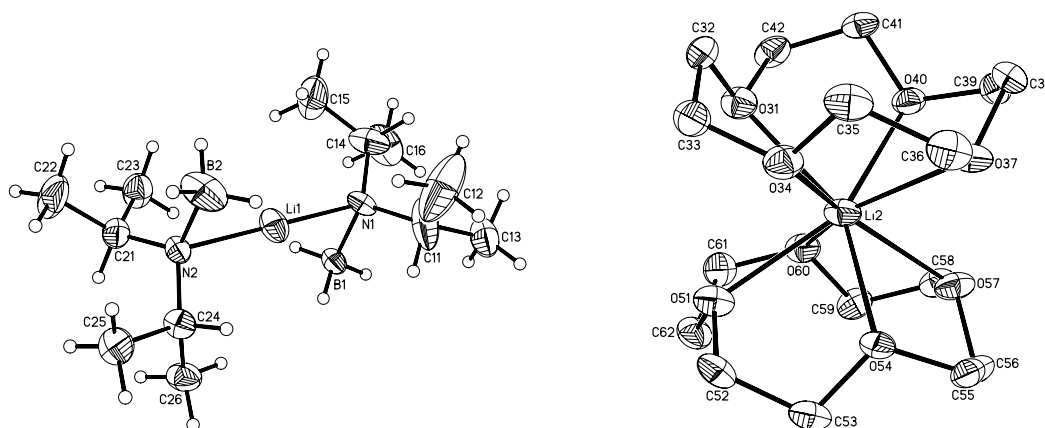
1.7.1 Phosphanlyborhydrid vs. Aminoborhydrid

Die zu den Phosphanlyborhydriden isovalenzelektronischen Aminoborhydride $[\text{NR}_2\text{BH}_3]^-$ werden in der präparativen organischen Chemie als Hydrid-Transferreagenzien genutzt.¹⁴⁶ Im Gegensatz zu LiAlH_4 , welches ein Hydriddonor vergleichbarer Stärke ist, weisen die Aminoborhydride eine bessere Handhabbarkeit auf. Sie sind nicht pyrophor, thermisch stabil und setzen bei Kontakt mit protischen Solventien nur langsam Wasserstoff frei. Die ausgeprägte Hydrid-Donorfähigkeit der Aminoborhydride ist damit zu erklären, dass sich bei Abstraktion eines Hydridions von der BH_3 -Gruppe eine energetisch günstige B=N-Doppelbindung ausbildet (s. Abb. 1.7.1).¹⁴⁶ Das Produkt der Hydridabstraktion lässt sich anhand seiner ^{11}B -NMR-Verschiebung sowie seiner charakteristischen Triplett-Struktur im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum nachweisen.¹⁴⁷

**Abb. 1.7.1**

Die Abstraktion eines Hydrid-Anions von einem Aminoborhydrid führt zur Ausbildung einer energetisch günstigen N=B-Doppelbindung.¹⁴⁶

Um die Reaktivitäten von Aminoborhydriden und Phosphanlyborhydriden zu vergleichen, wurden diese mit ausgewählten Elektrophilen umgesetzt. Das zu Diphenylphosphanlyborhydrid $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (1) isoelektronische Diphenylaminoborhydrid $[\text{NPh}_2\text{BH}_3]^-$ ist nicht zugänglich. Stattdessen wurde daher als repräsentativer Vertreter der Aminoborhydride das Diisopropylaminoborhydrid $\text{Li}[\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (42) ausgewählt. Diese Verbindung wurde nach einer Synthesevorschrift aus der Literatur dargestellt.¹⁴⁶ Durch Gasdiffusion von Diethylether in eine THF-Lösung des 12-Krone-4-Adduktes von 42 gelang es, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Li}\cdot 12\text{-Krone-4}][\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (42^K) zu gewinnen (s. Abb. 1.7.2).

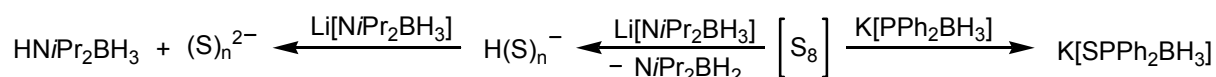
**Abb. 1.7.2**

ORTEP der Festkörperstruktur von $[\text{Li}\cdot 12\text{-Krone-4}][\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (42^K); die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen bzw. Kernabstände [Å] und Valenzwinkel [°]: N(1)-Li(1) = 2.049(8), N(2)-Li(1) = 2.053(8), N(1)-B(1) = 1.545(5), N(2)-B(2) = 1.557(6), N(1)-C(11) = 1.501(6), N(1)-C(14) = 1.457(5), N(2)-C(21) = 1.485(5), N(2)-C(24) = 1.484(5); N(1)-Li(1)-N(2) = 176.4(4), C(11)-N(1)-C(14) = 112.7(4), C(21)-N(2)-C(24) = 115.0(3), B(1)-N(1)-Li(1) = 77.6(3), B(2)-N(2)-Li(1) = 77.6(3).

42^K kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Im Kristall liegen separierte $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ -Kationen und $[\text{Li}(\text{NiPr}_2\text{BH}_3)_2]^-$ -Anionen vor. Im Gegensatz dazu ist im Methylderivat $[\text{Li}\cdot 12\text{-Krone-4}][\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ ¹⁴⁸ jeweils ein Anion an ein $[\text{Li}\cdot 12\text{-Krone-4}]$ -Kation gebunden. Die N–Li–N-Einheit ist in **42^K** fast linear ($176.4(4)^\circ$). Der Wert der C–N–C-Winkel (Mittelwert: $113.9(4)^\circ$) liegt knapp über dem des idealen Tetraeders, die Li–N–B-Winkel zeigen erheblich kleinere Werte (Mittelwert: $77.6(3)^\circ$). Diese sind ein Resultat der elektrostatischen Anziehung zwischen dem positiv geladenen Li^+ -Ion und der formal negativ geladenen BH_3 -Gruppe. Die B–N- und Li–N-Bindungslängen sind den Werten der von *Nöth et al.* charakterisierten $\text{Li}[\text{NMe}_2\text{BH}_3]$ -Solvate sehr ähnlich (Mittelwerte (**42^K**): B–N: $1.551(6)$ Å, Li–N: $2.051(8)$ Å vs. Mittelwerte ($[\text{Li}\cdot 12\text{-Krone-4}][\text{NMe}_2\text{BH}_3]$): B–N: $1.559(6)$ Å, Li–N: $2.002(8)$ Å).¹⁴⁸

1.7.1.1 Schwefel als Elektrophil

Zunächst wurde $\text{Li}[\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (**42**) in THF mit elementarem Schwefel (S_8) umgesetzt (ca. 0.5 Äquivalente S_8).¹⁴⁹ Im Laufe dieser Reaktion wird der suspendierte Schwefel unter Bildung einer orangefarbenen Lösung vollständig verbraucht. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung lassen sich die Produkte $\text{HNiPr}_2\text{BH}_3$ und NiPr_2BH_2 im Verhältnis 1 : 1 nachweisen.¹⁴⁹ Das Produkt NiPr_2BH_2 entsteht durch Hydridabstraktion vom Aminoborhydrid $\text{LiNiPr}_2\text{BH}_3$ während das Amin-Boran-Addukt $\text{HNiPr}_2\text{BH}_3$ durch dessen Protonierung gebildet wird.¹⁴⁶ Die orangefarbene Reaktionslösung hellt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung elementaren Schwefels auf. Es ist bekannt, dass sich Polysulfid-Anionen im basischen Milieu zu S_8 und Sulfid-Anionen umlagern.¹⁶ Da bei der Umsetzung von $\text{LiNiPr}_2\text{BH}_3$ mit S_8 NiPr_2BH_2 gebildet wird, ist anzunehmen, dass bei der Reaktion zunächst unter nukleophilem Angriff auf den Schwefel Hydrid-Anionen vom Aminoborhydrid abstrahiert werden. Das zweite borhaltige Produkt $\text{HNiPr}_2\text{BH}_3$ sowie die Polysulfid-Anionen entstehen dadurch, dass noch nicht umgesetztes $\text{LiNiPr}_2\text{BH}_3$ von den entstandenen $\text{H}(\text{S})_n^-$ -Spezies protoniert wird.

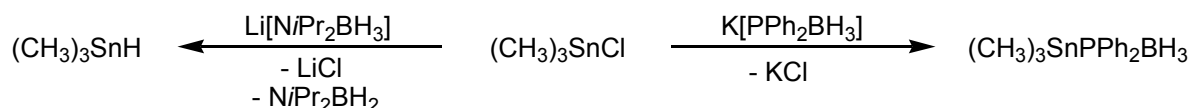
**Abb. 1.7.3**

Reaktivität von Schwefel (S_8) gegenüber $\text{Li}[\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (**42**) bzw. $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**). Bei der Reaktion von S_8 mit Aminoborhydrid werden durch nukleophilen Abbau vermutlich zunächst $\text{H}(\text{S})_n^-$ -Monoanionen gebildet, welche durch weiteres $\text{Li}[\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (**42**) zu Polysulfid-Dianionen deprotoniert werden.¹⁴⁹

Dieser Reaktionsverlauf entspricht einer Oxidation des Aminoborhydrides an der BH_3 -Gruppe. Im Gegensatz dazu wird das Phosphanylborhydrid $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) von S_8 in THF unter Bildung von $\text{K}[\text{SPPh}_2\text{BH}_3]$ (**14**) am Phosphoratom oxidiert (s. Abschnitt 1.4.1).

1.7.1.2 Trimethylzinnchlorid

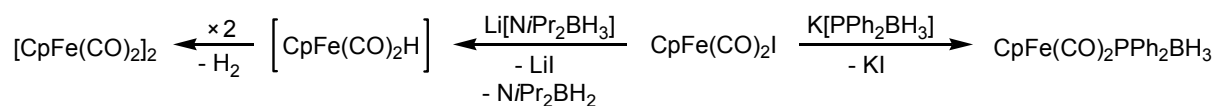
42 reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (im Verhältnis 1:1) unter Hydridübertragung zu $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ und NiPr_2BH_2 .¹⁵⁰ Die Produkte wurden anhand ihrer NMR-Daten identifiziert.^{151, 146} $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) bildet dagegen unter Substitution des Chloridliganden $(\text{CH}_3)_3\text{SnPPh}_2\text{BH}_3$ (**25**, s. Abb. 1.7.4 bzw. Abschnitt 1.5.1).¹⁰⁸

**Abb. 1.7.4**

Reaktivität von Trimethylzinnchlorid gegenüber $\text{Li}[\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (**42**)¹⁵⁰ bzw. $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**)¹⁰⁸.

1.7.1.3 CpFe(CO)₂I (FpI)

Als Beispiel einer elektrophilen Übergangsmetallverbindung wurde FpI mit $\text{Li}[\text{NiPr}_2\text{BH}_3]$ (**42**) im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht.¹⁵² Auch in diesem Fall überträgt das Aminoborhydrid **42** ein Hydridion auf das Metallatom, während das Phosphanylborhydrid $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) unter Eliminierung von Kaliumhalogenid eine Phosphor-Metall-Bindung ausbildet (s. Abb. 1.7.5 bzw. Abschnitt 1.6.1).⁷⁷ Dementsprechend konnten in der Reaktionsmischung der Umsetzung von **42** mit FpI anhand der NMR-Spektren die Produkte NiPr_2BH_2 ¹⁴⁶, FpH ¹³¹ und Fp_2 ¹⁵² nachgewiesen werden.

**Abb. 1.7.5**

Reaktivität von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ (Fpl) gegenüber $\text{Li}[\text{N}i\text{Pr}_2\text{BH}_3]$ (**42**) bzw. $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**). Bei der Reaktion von Fpl mit Aminoborhydrid wird zunächst das instabile $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{H}$ gebildet, welches unter Wasserstoffeliminierung und Ausbildung einer Fe–Fe-Bindung zum Fp-Dimer reagiert (vgl. Abschnitt 1.6.1).^{152, 132}

1.7.1.4 Fazit

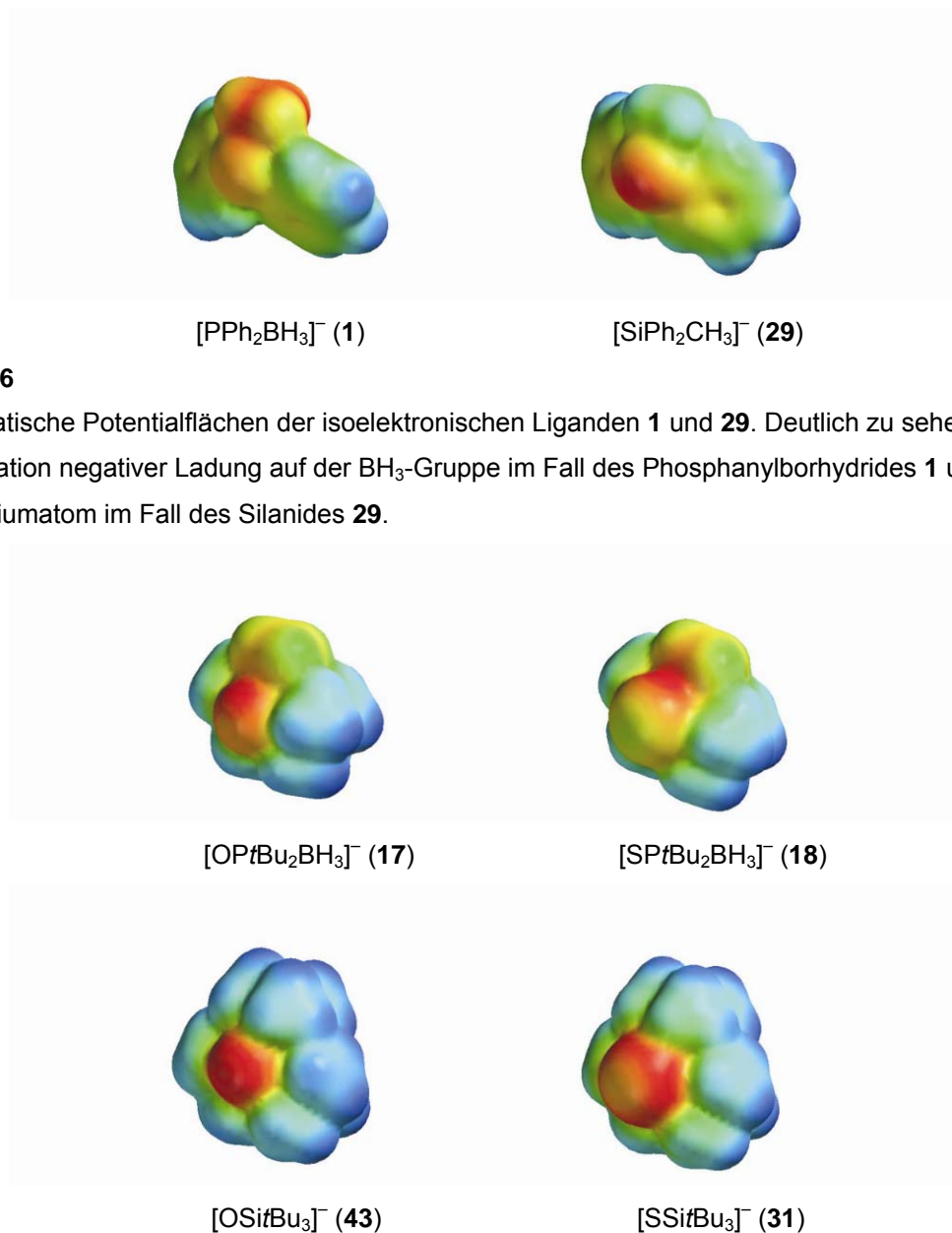
Der Vergleich zeigt, dass das Phosphanlyborhydrid $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) im Gegensatz zum Aminoborhydrid $\text{Li}[\text{N}i\text{Pr}_2\text{BH}_3]$ (**42**) gegenüber den untersuchten Elektrophilen keine Neigung zur Hydridübertragung besitzt. Das Phosphoratom des Phosphanlyborhydrides ist offenbar deutlich stärker nukleophil als sein BH_3 -Substituent.

1.7.2 Quantenchemische Rechnungen

Die Rechnungen deren Ergebnisse in diesem Abschnitt zusammengefasst sind, wurden von Prof. M. C. Holthausen durchgeführt.

Die Reaktivität und speziell die Koordinationschemie molekularer Verbindungen hängt in hohem Maße von der Ladungsverteilung im Molekül ab. Daher ist eine „Kartierung“ der elektrostatischen Potentiale einer Moleküloberfläche zum Verständnis der Verbindungseigenschaften von großem Nutzen. Durch quantenchemische Rechnungen (*DFT*) lässt sich diese Kartierung bewerkstelligen. Untersucht wurden die jeweils isoelektronischen Liganden $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**1**) und $[\text{SiPh}_2\text{CH}_3]^-$ (**29**) sowie $[\text{EP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]^-$ (E = O: **17**; E = S: **18**) und $[\text{ES}i\text{tBu}_3]^-$ (E = O: **43**; E = S: **31**). Für diese Berechnungen wurde das *BP86*-Funktional in Kombination mit der *SVP valence double-zeta basis* von Ahlrichs et al.¹³⁵ (Programm: *Spartan*¹⁵³) genutzt. Die Berechnung der thermodynamischen Daten des weiter unten diskutierten hypothetischen Hydridtransfers wurde mit dem Programm *Gaussian03*¹³⁶ unter Verwendung des verlässlicheren *B3LYP*-Funktionals in Verbindung mit der *TZVP valence triple-zeta basis* von Ahlrichs et al.¹⁵⁴ durchgeführt.

Die Betrachtung der elektrostatischen Potentialfläche des Phosphanlyborhydrides (**1**) zeigt eine Konzentration negativer Ladung (rot dargestellt) auf der BH_3 -Funktion. Im Fall des Silanides (**29**) ist die negative Ladung auf dem Siliziumatom konzentriert (s. Abb. 1.7.6).

**Abb. 1.7.6**

Elektrostatistische Potentialflächen der isoelektronischen Liganden **1** und **29**. Deutlich zu sehen ist die Konzentration negativer Ladung auf der BH_3 -Gruppe im Fall des Phosphanylborhydrides **1** und auf dem Siliziumatom im Fall des Silanides **29**.

Abb. 1.7.7

Elektrostatistische Potentialflächen der jeweils isoelektronischen Liganden **17** und **18** sowie **43** und **31**. Die Chalkogenderivate zeigen alle eine Akkumulation negativer Ladung auf den Chalkogenatomen. Diese ist bei den Oxoderivaten stärker ausgeprägt als bei den schwefelhaltigen Spezies.

Die Chalkogenderivate weisen alle eine Akkumulation negativer Ladung auf dem Chalkogenatom auf. Diese ist bei den Oxo-Derivaten stärker ausgeprägt als bei den Schwefelverbindungen (s. Abb. 1.7.7). Wenn man diese Analyse zugrunde legt, ist die Beobachtung, dass die Phosphanylborhydride $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**1**) und $[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**2**) mit FpI zu den Komplexen $\text{FpPPh}_2\text{BH}_3$ bzw. $\text{FpPtBu}_2\text{BH}_3$ reagieren, während die Reaktion von FpI bzw. $[\text{Fp}\cdot\text{THF}]\text{PF}_6$ mit dem Oxophosphanylborhydrid $[\text{OPPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**13**) zur Hydridübertragung auf das Eisenatom führt (s. Abschnitt 1.7.5), zunächst überraschend. Die Reaktivität der

Phosphanylborhydride und Chalkogenphosphanylborhydride wird offenbar nicht ausschließlich von der elektrostatischen Anziehung zwischen dem positiv geladenen Eisenzentrum und dem Teil des Liganden mit der größten negativen Ladungsdichte bestimmt. Vielmehr ist wahrscheinlich, dass eine Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit der BH_3 -Gruppe im Liganden $[\text{OPPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**13**) für dessen hohe Tendenz, ein Hydridion abzugeben, verantwortlich ist (*Nachbargruppeneffekt*).¹⁶ Das aus einer Hydridabstraktion resultierende Oxophosphanyl-Boran OPPh_2BH_2 könnte sich intramolekular durch eine Adduktbildung (P-O-B-Dreiring) stabilisieren. Im Gegensatz dazu kann sich das Boran PPh_2BH_2 intramolekular nur durch eine wenig günstige P-B- $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Wechselwirkung stabilisieren (*Doppelbindungsregel*)¹⁶. Es ist zwar anzunehmen, dass die Endprodukte der Hydridabstraktion von $[\text{OPR}_2\text{BH}_3]^-$ bzw. $[\text{PR}_2\text{BH}_3]^-$ Polymere oder zyklische Oligomere sind, die primären Produkte OPR_2BH_2 bzw. PR_2BH_2 müssten bei einer solchen Reaktion jedoch trotzdem als Intermediate durchlaufen werden.

Um die Relevanz eines Nachbargruppeneffektes zwischen dem Sauerstoffatom und der BH_3 -Gruppe in den Oxophosphanylborhydriden zu ermitteln, wurden zunächst die molekularen Strukturen der durch Hydridabstraktion von $[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**2**) bzw. $[\text{OPtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**17**) resultierenden Produkte $\text{OPtBu}_2\text{BH}_2$ (**45**) bzw. PtBu_2BH_2 (**44**) berechnet (s. Abb. 1.7.9). Bei der Optimierung des Sauerstoffderivates **45** wurden drei mögliche Isomere berücksichtigt (s. Abb. 1.7.8).

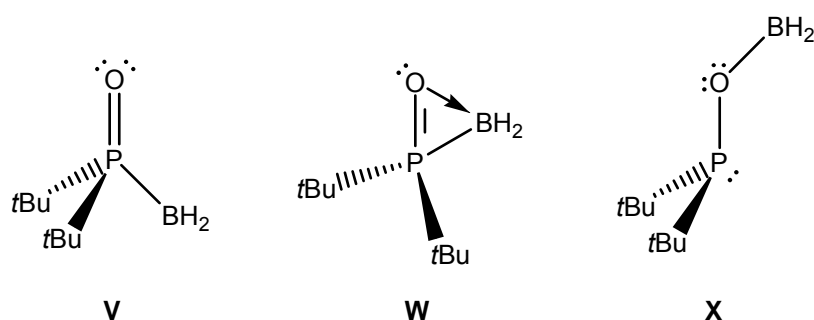
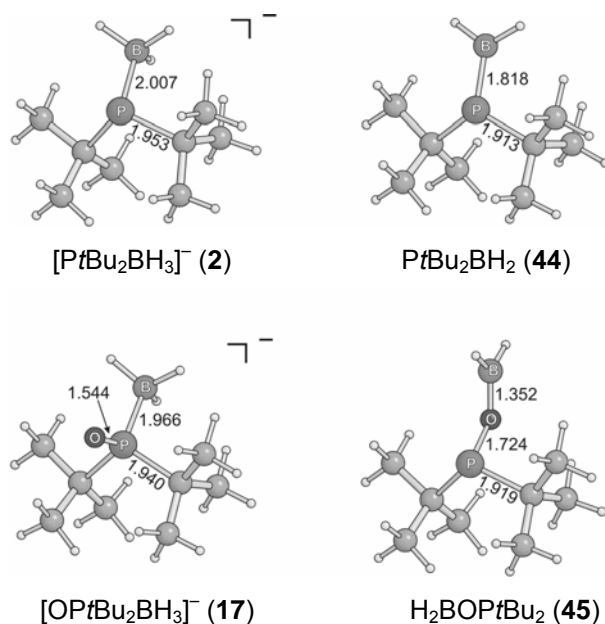


Abb. 1.7.8

Bei der Geometrie-Optimierung berücksichtigte Isomere des Hydrid-Abstraktionsproduktes **45**. (**X**) ist das energetisch günstigste Isomer.

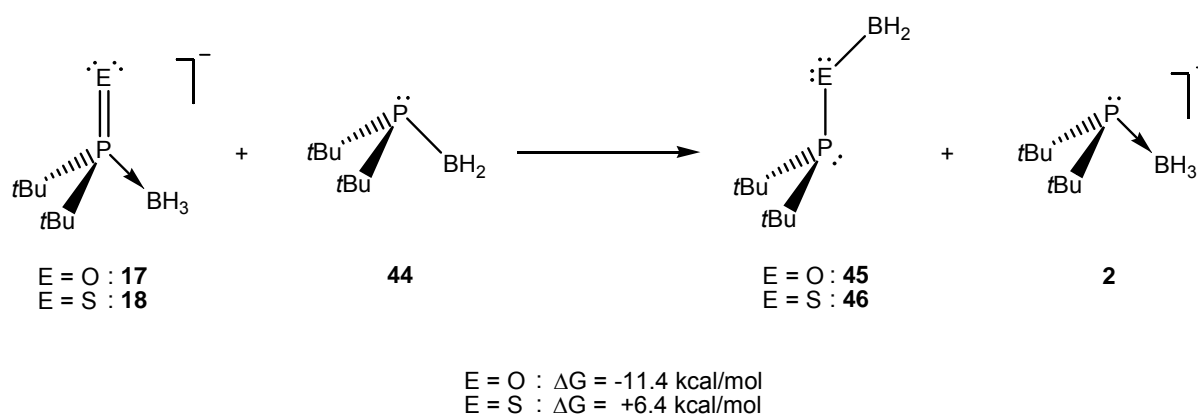
Es stellte sich heraus, dass eine Migration der BH_2 -Gruppe vom Phosphor- auf das Sauerstoffatom zum energetisch günstigsten Isomer der Verbindung **45** führt. Die Struktur dieses Isomers $\text{H}_2\text{B-O-PtBu}_2$ (**X** in Abb. 1.7.9) wird durch die π -Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Bor zusätzlich stabilisiert.

**Abb. 1.7.9**

Optimierte Strukturen des Phosphanylborhydrides **2** und des Oxophosphanylborhydrides **17** sowie der korrespondierenden Hydrid-Abstraktionsprodukte **44** und **45**.

Die geometrieoptimierte P–B-Bindungslänge der Verbindung PtBu_2BH_2 (**44**) deutet auf eine schwache $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung zwischen Phosphor- und Boratom hin.^{155, 156}

Um die Neigung zur Hydrid-Übertragung von **2**, **17** und **18** zu ermitteln, wurde die freie Reaktionsenthalpie zweier isodesmischer Hydrid-Transferreaktionen berechnet (s. Abb. 1.7.10).

**Abb. 1.7.10**

Isodesmische Hydrid-Transferreaktionen: Der Transfer von **17** auf **44** ist exergonisch während der Transfer von **18** auf **44** endergonisch ist.

Der Hydridtransfer von **17** auf **44** ist mit einer freien Reaktionsenthalpie von -11.4 kcal/mol exergonisch. Die analoge isodesmische Reaktion zwischen **18** und **44** ist dagegen endergonisch ($+6.4$ kcal/mol). Diese Berechnungen zeigen, dass die Tendenz zur Hydridübertragung vom Thiophosphanylborhydrid $[\text{SPtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**18**) über das Phosphanylborhydrid $[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**2**) zum Oxophosphanylborhydrid $[\text{OPtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**17**) zunimmt. Dieses Erkenntnis deckt sich mit dem experimentellen Ergebnis, dass sich aus den Umsetzungen von $[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**2**) mit FpI bzw. von $[\text{SPtBu}_2\text{BH}_3]^-$ (**18**) mit $[\text{Fp}\cdot\text{THF}]\text{PF}_6$ die Komplexe $\text{FpPtBu}_2\text{BH}_3$ (**34**) bzw. $\text{FpSPtBu}_2\text{BH}_3$ (**38**) gewinnen lassen, während die Reaktion von $[\text{OPPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**13**) mit FpI bzw. $[\text{Fp}\cdot\text{THF}]\text{PF}_6$ nur das Reduktionsprodukt Fp_2 liefert (s. Abschnitt 1.7.2 bzw. 1.6.1).

1.8 Zusammenfassung

Organophosphorverbindungen, speziell Triorganylphosphane, stellen aufgrund ihrer Koordinationseigenschaften eine der wichtigsten Klassen organischer Hauptgruppenverbindungen dar. Zahlreiche auf Übergangsmetallen basierende homogenkatalytische Reaktionen werden durch Phosphanliganden ermöglicht, darunter die verschiedenen C–C-Verknüpfungsreaktionen an nullwertigen Palladiumzentren sowie die Olefin-Metathese.

Eine Modifikation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Triorganylphosphane PR_3 ist in gewissen Grenzen durch Variation ihrer organischen Reste R möglich. Beispielsweise lässt sich die σ -Donorfähigkeit von Phosphanen durch den Einsatz sperriger elektronenreicher organischer Reste (z.B. $\text{R} = t\text{Bu}$) erhöhen. Für verschiedene Anwendungen (z.B. Olefin-Metathese, *Sonogashira*-Kupplung) hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die verwendeten Phosphane durch noch stärkere σ -Donoren (z.B. N-heterozyklische Carbene) zu ersetzen. Durch isoelektronischen Austausch des Phosphoratoms eines Triorganylphosphans gegen ein Siliziumatom erhält man ein Silanid SiR_3^- . Silanide sind sehr starke σ -Donoren (stärkster bekannter *trans*-Effekt). Die Anwendbarkeit der Silanide als Liganden wird allerdings durch ihr starkes Reduktionsvermögen sowie durch die meist recht labilen Metall–Silizium-Bindungen limitiert. Um dieses Problem zu umgehen, war es Ziel dieser Arbeit, die Bandbreite verfügbarer phosphorbasierter Liganden durch Austausch eines organischen Restes –R in einem Triorganylphosphan PR_3 gegen einen isoelektronischen borhaltigen Substituenten $-\text{BH}_3^-$ zu erhöhen. Durch diesen Austausch erhält man die zu den Phosphanen isoelektronischen anionischen Phosphanylborhydride. Ein Vergleich der Phosphanylborhydride mit den Phosphanen und Silaniden ist ein Anliegen dieser Arbeit.

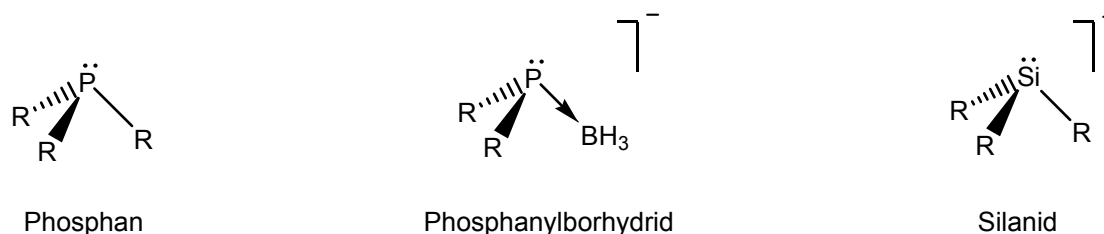


Abb. 1.8.1

Zu den untersuchten Phosphanylborhydriden isoelektronische Ligandenklassen: Phosphane, und Silanide (letztere wurden von *T. I. Kückmann* dargestellt und untersucht).

Die Kalium-Phosphanylborhydride $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**), $\text{K}[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]$ (**2**) und $\text{K}_2[(\text{P}(\text{BH}_3)\text{PhCH}_2)_2]$ (**3**) wurden durch Deprotonierung der entsprechenden Phosphan-Boran-Addukte HPPh_2BH_3 , $\text{HPtBu}_2\text{BH}_3$, $(\text{HP}(\text{BH}_3)\text{PhCH}_2)_2$ mit KH dargestellt und mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (**1** und **2** in Form der 18-Krone-6-Addukte **1^K** und **2^K** sowie **3** in Form des THF-Solvates *meso*-**3**(THF)₄) vollständig charakterisiert (s. Abb. 1.8.2).

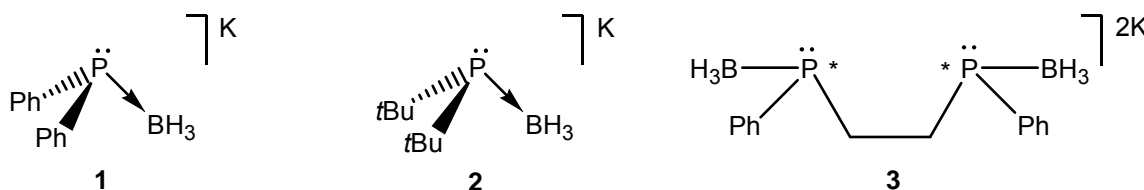


Abb. 1.8.2

Die in dieser Arbeit untersuchten Phosphanylborhydride **1**, **2** und **3**.

Um festzustellen, ob sich die Phosphanylborhydride dazu eignen, durch Salzmetathesereaktionen der entsprechenden Kaliumsalze mit Metallhalogeniden Metallkomplexe zu bilden, wurde $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) mit Trimethylchlorstannan und $\text{K}_2[(\text{P}(\text{BH}_3)\text{PhCH}_2)_2]$ (**3**) mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Aus diesen Reaktionen konnten die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SnPPh}_2\text{BH}_3$ (**25**) bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{BH}_3)\text{PhCH}_2]_2$ (**26**) isoliert werden. **25** und **26** wurden ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{31}P - und ^{119}Sn - bzw. ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht, kristallisiert und strukturell charakterisiert.

Zur Untersuchung der σ -Donoreigenschaften bzw. der Lewis-Basizität der Phosphanylborhydride wurde zunächst $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) mit dem isostrukturellen Phosphan PPh_2CH_3 verglichen. Dazu wurde Diphenylphosphid (**4**) sowie dessen Addukte an die Lewis-Säuren H^+ , CH_3^+ und BH_3 (**1**, **5-12**) synthetisiert, NMR-spektroskopisch untersucht, kristallisiert (**1**, **4** und **9** in Form der 18-Krone-6-Addukte **1^K**, **4^K** und **9^K**) und strukturell charakterisiert (s. Tabelle. 1.8.1). Die Phosphan-Boran-Addukte $\text{BH}_3\text{PPh}_2\text{H}$ (**10H**) und $\text{BH}_3\text{PPh}_2\text{CH}_3$ (**12H**) konnten nicht in Form von Einkristallen gewonnen werden, daher wurden stattdessen die analogen BBr_3 -Addukte $\text{BBr}_3\text{PPh}_2\text{H}$ (**10Br**) und $\text{BBr}_3\text{PPh}_2\text{CH}_3$ (**12Br**) synthetisiert, kristallisiert und strukturell untersucht.

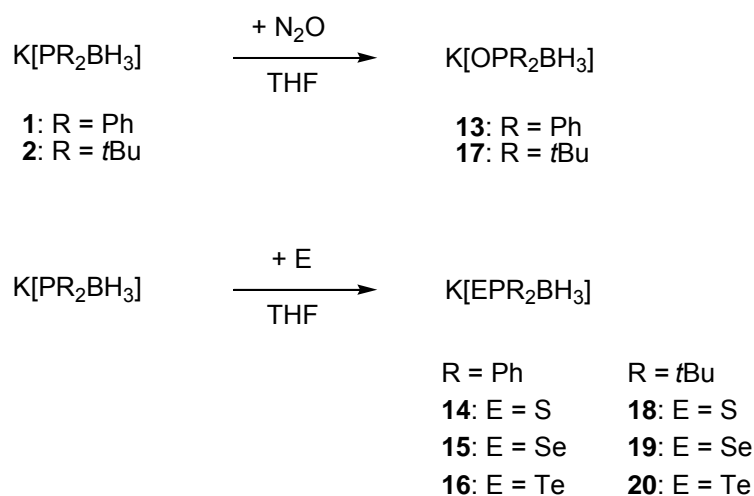
(4) K[PPh ₂]			
(5) PPh ₂ H	(7) [H ₂ PPh ₂]I	(10H) BH ₃ PPh ₂ H	(10Br) BBr ₃ PPh ₂ H
(6) PPh ₂ CH ₃	(8) [(CH ₃) ₂ PPh ₂]I	(11) [CH ₃ PPh ₂ H]I	
(1) K[PPh ₂ BH ₃]	(9) K[(BH ₃) ₂ PPh ₂]	(12H) BH ₃ PPh ₂ CH ₃	(12Br) BBr ₃ PPh ₂ CH ₃

Tabelle 1.8.1

Die in dieser Arbeit verglichenen *Lewis*-Basen und ihre Addukte an die *Lewis*-Säuren H⁺, CH₃⁺ und BH₃. Alle hier gezeigten Verbindungen enthalten das Fragment [PPh₂].

Anhand der ¹J_{PC_i}-Kopplungskonstanten und der C_i-P-C_i-Valenzwinkel wurde gezeigt, dass die Donorbindungen der *Lewis*-Base [PPh₂BH₃]⁻ (**1**) an die *Lewis*-Säuren H⁺, CH₃⁺ und BH₃ einen höheren p-Charakter aufweisen als die der Phosphane PPh₂H (**5**) und PPh₂CH₃ (**6**). Das entspricht gemäß der *Bentschen Regel* einer höheren σ-Donorfähigkeit des Phosphanylborhydrides im Vergleich zu den Phosphanen. Dementsprechend ergab eine Analyse der ¹J_{PB}-Kopplungskonstanten ausgewählter Addukte im Einklang mit Austauschexperimenten, dass [PPh₂BH₃]⁻ (**1**) von den drei Donoren **1**, **5** und **6** das stärkste BH₃-Addukt bildet.

Die Reaktionen der Phosphanylborhydride **1** und **2** mit den Chalkogenen S₈, Se_∞, und Te_∞ bzw. dem Sauerstoffüberträger N₂O führen in guten Ausbeuten zu den Chalkogenphosphanylborhydriden K[EPR₂BH₃] (s. Abb. 1.8.3).

**Abb. 1.8.3**

Synthese und Benennung der Chalkogenphosphanylborhydride K[EPR₂BH₃].

Die am weitesten verbreitete Formulierung der Phosphor-Chalkogen-Bindung in Triorganylphosphanchalkogeniden EPR_3 ($\text{E} = \text{Chalkogen}$) umfasst eine σ -Donorbindung vom Phosphor zum Chalkogen sowie eine π -Rückbindung der freien Elektronenpaare des Chalkogenatoms in die antibindenden σ^* -Orbitale der P-C_R -Bindungen. Diese Rückbindung ist der Doppelbindungsregel entsprechend für schwerere Chalkogene schwächer ausgeprägt. Daher sollte ein Vergleich der Chalkogenphosphanylborhydride $[\text{EPh}_2\text{BH}_3]^-$ ($\text{E} = \text{O, S, Se, Te}$; **13-16**) mit analogen Triorganylphosphanchalkogeniden EPh_2CH_3 ($\text{E} = \text{O, S, Se, Te}$; **21-24**) Aufschluss über die π -Akzeptor-Fähigkeit des Phosphanylborhydrides $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**1**) geben. Da π -Rückbindungen auch in der Wechselwirkung von Phosphanen mit Übergangsmetallverbindungen eine wichtige Rolle spielen, ist ein solcher Vergleich für die Übergangsmetallchemie der Phosphanylborhydride von Bedeutung.

Um den Einfluss einer erhöhten sterischen Belastung am Phosphoratom der Chalkogenphosphanylborhydride zu untersuchen, wurden die *tert*-Butylderivate $[\text{EP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]^-$ ($\text{E} = \text{O, S, Se, Te}$; **17-20**) ebenfalls in diese Studie einbezogen. Die Chalkogenphosphanylborhydride **13-20** wurden synthetisiert, mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{31}P - und gegebenenfalls ^{77}Se - oder ^{125}Te -NMR-Spektroskopie untersucht sowie in Form ihrer 18-Krone-6-Addukte kristallisiert und strukturell charakterisiert. Um zuverlässige Vergleichsdaten zu erhalten wurden die in der Literatur bereits bekannten Phosphanchalkogenide EPh_2CH_3 ($\text{E} = \text{O, S, Se}$; **21-23**) ebenfalls synthetisiert und unter analogen Bedingungen NMR-spektroskopisch untersucht. Das Phosphanoxid OPPh_2CH_3 (**21**) konnte ebenfalls strukturell charakterisiert werden. Das Phosphantellurid TePh_2CH_3 (**24**) ist instabil und lässt sich nur in einem dynamischen Gleichgewicht mit einem großen Überschuss an PPh_2CH_3 und elementarem Tellur beobachten und NMR-spektroskopisch untersuchen.

Der Vergleich struktureller und spektroskopischer Parameter ($\text{E}=\text{P}$ -Bindungslängen, $\text{C-P-C}'$ -Valenzwinkel sowie $^1J_{\text{PX}}$ -Kopplungskonstanten; $\text{X} = \text{B, C, Se}$) der Chalkogenphosphanylborhydride und Phosphanchalkogenide bestätigt, dass $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ (**1**) dem jeweiligen Chalkogenatom ein σ -Orbital mit größerem p-Charakter zur Verfügung stellt als PPh_2CH_3 (**6**). Dementsprechend bildet sich bei Transferexperimenten aus dem Phosphanylborhydrid $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) und den Phosphanchalkogeniden EPh_2CH_3 ($\text{E} = \text{S, Se}$; **22** und **23**) jeweils das Chalkogenphosphanylborhydrid $[\text{EPh}_2\text{BH}_3]^-$ ($\text{E} = \text{S, Se}$; **14** und **15**) und das Phosphan PPh_2CH_3 (**6**). Eine andere Situation zeigt sich bei den Sauerstoffderivaten: Eine Mischung aus OPPh_2CH_3 (**21**) und $\text{K}[\text{PPh}_2\text{BH}_3]$ (**1**) bleibt auch nach längerem Erwärmen unverändert. Entweder wird die Reaktion in diesem Fall durch eine hohe Aktivierungsbarriere verhindert,

obwohl sie thermodynamisch begünstigt ist, oder die stärkere σ -Bindung im elektronenreicheren Oxophosphanylborhydrid wird durch eine stärkere π -Rückbindung im elektronenärmeren Phosphanoxid kompensiert.

Wie bei den Triorganylphosphanen ist das *tert*-Butylderivat $[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]^-$ aufgrund elektronischer (+I-Effekt der Alkylgruppen) und sterischer (aufgeweiteter C–P–C'-Winkel) Effekte der *tert*-Butylgruppen eine stärkere Lewis-Base als $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$.

Die Phosphanchalkogenide, Chalkogenphosphanylborhydride und Silylchalkogenolate bilden neben den Phosphanen, Phosphanylborhydriden und Silaniden eine zweite Serie isoelektronischer Spezies (s. Abb. 1.8.4).

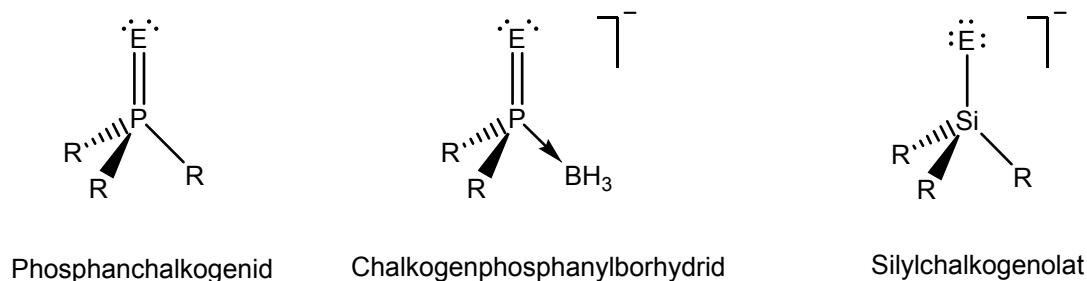


Abb. 1.8.4

Zu den untersuchten Chalkogenphosphanylborhydriden isoelektronische Ligandenklassen:

Phosphanchalkogenide, und Silylchalkogenolate (letztere wurden von *T. I. Kückmann* dargestellt und untersucht.).

Um zu prüfen, ob sich die Chalkogenphosphanylborhydride analog zu den Phosphanylborhydriden $[\text{PR}_2\text{BH}_3]^-$ durch Salzmetathesereaktionen an Metallatome binden lassen, wurde $\text{K}[\text{SPPH}_2\text{BH}_3]$ (**14**) zunächst mit Trimethylchlorstannan umgesetzt. Es bildete sich in guter Ausbeute ein Öl, dessen NMR-spektroskopische Analyse (^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR) mit der Struktur $(\text{CH}_3)_3\text{SnSPPH}_2\text{BH}_3$ (**27**) im Einklang ist.

Um die Eigenschaften der beiden Serien isoelektronischer Ligandenklassen (s. Abb. 1.8.1 und Abb. 1.8.4) bezüglich der Koordination an Übergangsmetallverbindungen zu vergleichen, wurden die entsprechenden Komplexe des $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ -Fragmentes synthetisiert und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse untersucht (**Y** und **Z** in Abb. 1.8.5). Zusätzlich wurden $\text{CpFe}(\text{CO})_2^+$ -Komplexe der Liganden $\text{K}[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]$ (**2**), $\text{K}[\text{SPPH}_2\text{BH}_3]$ (**14**) und $\text{K}[\text{SePPH}_2\text{BH}_3]$ (**15**) dargestellt und untersucht. Das Tellurderivat $\text{K}[\text{TePPH}_2\text{BH}_3]$ (**16**) erwies sich als zu instabil für Komplexierungsversuche und das

Oxophosphanylborhydrid $K[OPPh_2BH_3]$ (**13**) reduzierte die eingesetzten Übergangsmetallverbindungen durch Übertragung eines Hydridions.

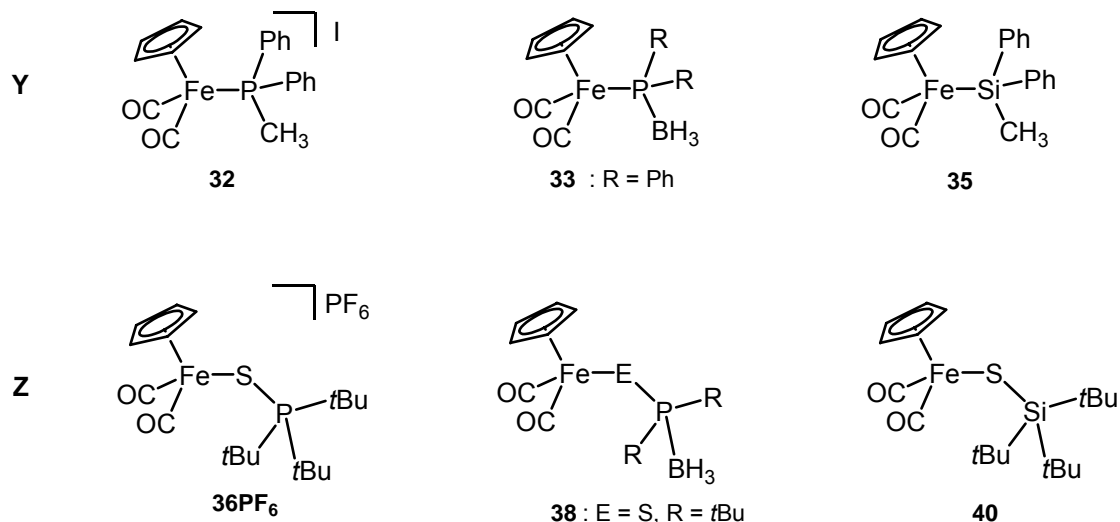


Abb. 1.8.5

Zwei Serien von $CpFe(CO)_2^+$ -Komplexen jeweils isoelektronischer Liganden. Serie **Y**: Phosphan-, Phosphanylborhydrid- und Silanidkomplex; Serie **Z**: Phosphansulfid-, Thiophosphanylborhydrid- und Silylthiolatkomplex (der Silanid- und der Silylthiolatkomplex wurde von *T. I. Kückmann* dargestellt und untersucht).

Aus den strukturellen Parametern sowie den IR- und NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **32-40** lässt sich schließen, dass die siliziumhaltigen Liganden (**29** und **31**) beider Serien jeweils die stärksten und das Phosphan (**6**) bzw. Phosphansulfid (**28**) jeweils die schwächsten Donoren der verglichenen Liganden sind. Die borhaltigen Spezies (**33** und **38**) liegen hinsichtlich ihrer Donorstärke in beiden Serien jeweils zwischen den anderen Liganden. Bei den schwefelhaltigen Spezies sind die Differenzen in der Donorstärke im Vergleich zu den schwefelfreien Liganden nur etwa halb so groß.

Die zu den Phosphanylborhydriden isovalenzelektronischen Aminoborhydride $[NR_2BH_3]^-$ zeigen eine hohe Tendenz zur Übertragung von Hydridionen. Aminoborhydride lassen sich daher als Reduktionsmittel einsetzen. Um zu untersuchen, inwiefern die Phosphanylborhydride ebenfalls zur Hydridübertragung neigen, wurde $K[PPh_2BH_3]$ (**1**) und ein typisches Aminoborhydrid ($LiNiPr_2BH_3$; **42**) unter jeweils analogen Bedingungen mit ausgewählten Elektrophilen umgesetzt. In allen untersuchten Fällen reagierte das Phosphanylborhydrid als P-Nukleophil, während das Aminoborhydrid ein Hydridion übertrug.

Beim Versuch, einen $CpFe(CO)_2^+$ -Komplex des Oxophosphanylborhydrides $K[OPPh_2BH_3]$ (**13**) zu erzeugen, entstand hauptsächlich $(CpFe(CO)_2)_2$. Es ist bekannt, dass dieser

zweikernige Eisenkomplex durch reduktive Eliminierung von H_2 aus dem instabilen $CpFe(CO)_2H$ gebildet wird. Dies legt nahe, dass durch Übertragung eines Hydridions von $K[OPPh_2BH_3]$ (**13**) auf das Edukt $CpFe(CO)_2I$ bzw. $[CpFe(CO)_2 \cdot THF]PF_6$ zunächst $CpFe(CO)_2H$ entsteht. Zur Aufklärung des unerwarteten Reduktionsvermögens von **13** wurden von Prof. M. C. Holthausen quantenchemische Rechnungen (DFT) durchgeführt. Die Auswertung der Rechnungen ergab, dass der Hydridtransfer von einem Oxophosphanylborhydrid $[OPR_2BH_3]^-$ auf ein Elektrophil durch eine intramolekulare Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit der BH_3 -Gruppe eingeleitet wird (*Nachbargruppeneffekt*). Im Laufe der Hydridabstraktion bildet das Boratom eine Bindung zu dem Sauerstoffatom aus (s. Abb. 1.8.6).

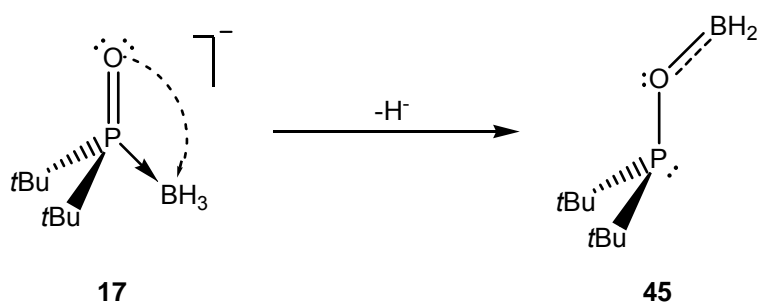


Abb. 1.8.6

Die Hydridabstraktion vom Oxophosphanylborhydrid **17** wird durch eine Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit der BH_3 -Gruppe eingeleitet. Die Boranspezies **45** wird durch eine π -Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom mit dem leeren p-Orbital am Boratom stabilisiert.

Die resultierende Boran-Spezies $H_2BOPtBu_2$ (**45**) wird durch eine π -Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff mit dem leeren p-Orbital am Boratom stabilisiert, was der Reaktion die entscheidende Triebkraft verleiht. Da diese $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung im zu **45** analogen Schwefelderivat **46** nur sehr schwach ausgeprägt ist, zeigen die Thiophosphanylborhydride $[SPR_2BH_3]^-$ (R = Ph: **14**; R = *t*Bu: **18**) keine Neigung zur Hydridübertragung.

1.9 Literatur und experimentelle Details

- [1] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442-89.
- [2] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-19.
- [3] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-83.
- [4] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581-1;
F. R. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2.
- [5] M. Kobayashi, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5223-5;
E. Negishi, F. Luo, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1560-2.
- [6] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-9;
K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-70.
- [7] T. A. Kirkland, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310-8.
- [8] D. Gleich, B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* **2002**, *2*, 727-37.
- [9] D. Baranano, G. Mann, J. F. Hartwig, *Current Organic Chemistry* **1997**, *1*, 287-305.
- [10] J. W. Rathke, K. W. Kramarz, R. J. Klingler, M. J. Chen, D. E. Fremgen, R. E. Gerald, *Trends in Organometallic Chemistry* **1999**, *3*, 201-9.
- [11] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1-18.
- [12] B. Marciniak, *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 155-75.
- [13] J. Chatt, C. Eaborn, S. Ibekwe, *Chem. Commun.* **1966**, 700-1;
C. J. Levy, R. J. Puddephatt, J. J. Vittal, *Organometallics* **1994**, *13*, 1559-60.
- [14] M. Okazaki, S. Ohshitanai, M. Iwata, H. Tobita, H. Ogino, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 167-78;
H. Tobita, K. Hasegawa, J. J. G. Minglana, L.-S. Luh, M. Okazaki, H. Ogino, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2058-60;
R. D. Brost, G. C. Bruce, F. L. Joslin, S. R. Stobart, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5669-80.
- [15] S. R. Stobart, S. L. Grundy, F. L. Joslin, U.S. Patent 4.950.-798, **1990**; Canadian Patent 1.327.365, **1994**.
- [16] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [17] B. Marciniak, H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 301-35.

- [18] M. W. DeGroot, J. F. Corrigan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3378-85.
- [19] P. T. Wolczanski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3335-62.
- [20] M. J. Shiao, L.-L. Lai, W. S. Ku, P.-Y. Lin, J. R. Hwu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4742-4;
L.-L. Lai, P.-Y. Lin, W.-H. Huang, M.-J. Shiao, J. R. Hwu, *Tetrahedron Lett.* **1994**,
35, 3545-6 und darin zitierte Arbeiten.
- [21] M. Eckhard, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642-3.
- [22] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S.
Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546-58;
Q. Yao, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 74-5.
- [23] W. A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, S. K. Schneider, *Journal of
Organometallic Chemistry* **2003**, *687*, 229-48 (Review).
- [24] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1638-42;
H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 443-51;
S. Scholz, Dissertation, J. W. Goethe-Uni Frankfurt a. M. **2003**.
- [25] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Organometallics* **2002**, *21*, 3827-30;
T. I. Kückmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.*
2005, *44*, 3449-58.
- [26] A. J. Kirby, S. G. Warren „*The Organic Chemistry of Phosphorus*“ Elsevier,
Amsterdam, **1967**;
A. Cotton, B. Hong, *Progr. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 179-289.
- [27] C. Baillie, J. Xiao, *Current Organic Chemistry* **2003**, *7*, 477-514.
- [28] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 1152-5.
- [29] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704-34.
- [30] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-65;
C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-48.
- [31] Y. Ohzu, K. Goto, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5892-5.
- [32] B. Wiese, G. Knühl, D. Flubacher, J. W. Prieß, B. Ulriksen, K. Brödner, G. Helmchen,
Eur. J. Org. Chem. **2005**, 3246-62;
K. Tamao, T. Hayashi, M. Kumada, *Studies in org. Chem.* **1981**, *6*, 55-74.
- [33] P. van Leeuwen, C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Catalysis by Metal Complexes* **2000**, *22*,
63-105.

- [34] Y. Takahashi, Y. Yamamoto, K. Katagiri, H. Danjo, K. Yamaguchi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9009-12.
- [35] D. H. Valentine, J. H. Hillhouse, *Synthesis*, **2003**, *3*, 317-34.
- [36] W. C. Trogler, L. G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7589-91.
- [37] Y. Nakao, Y. Hirata, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7420-1.
- [38] S. R. Dubbaka, *Synlett* **2005**, 709-10.
- [39] C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4982-6.
- [40] R. C. Bush, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 681-6.
- [41] K. Menzel, C. G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3718-9.
- [42] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Angew. Chem. I. E.* **2002**, *41*, 3910-2.
- [43] O. P. Nubel, C. L. Hunt, *J. of Molecular Catalysis A* **1999**, *145*, 323-7.
- [44] G. Stieglitz, B. Neumüller, K. Dehnicke *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 156-60.
- [45] R. J. Haines, C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 163-75.
- [46] G. Effinger, W. Hiller, I. P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1315-27.
- [47] R. A. Zingaro, R. E. McGlothlin, *J. Chemical and Engineering Data* **1963**, *8*, 227-9;
R. B. King, P. R. Heckley, *Phosphorus and the Related Group V Elements* **1974**, *3*,
209-11;
G. Grossmann, B. Walther, U. Gastrock-Mey, *Phosphorus and Sulfur* **1981**, *11*, 259-72.
- [48] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434-45.
- [49] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339-74.
- [50] J. A. Dobado, H. Martínez-García, J. M. Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.*
1998, *120*, 8461-71;
D. B. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10504-10.
- [51] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 145-62.
- [52] T. S. Lobana, *Chem. Organophosphorus Compd.* **1992**, *2*, 409-566.
- [53] V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629-62.
- [54] C. Abu-Gnim, I. Amer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 235-43.
- [55] D. Zhu, L. Xu, F. Wu, B. Wan, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5781-4.
- [56] L. Ackermann, *Synthesis* **2006**, *10*, 1557-71.
- [57] A. N. Skvortsov, A. N. Reznikov, D. A. De Vekki, A. I. Stash, V. K. Belsky, V. N. Spevak, N. K. Skvortsov, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1031-40.
- [58] O. Piechaczyk, M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 1204-13.

- [59] L.-B. Han, F. Mirzaei, M. Tanaka, *Organometallics* **2000**, *19*, 722-4.
- [60] N. Merle, G. Koicok-Köhn, M. F. Mahon, C. G. Frost, G. D. Ruggerio, A. S. Weller, M. C. Willis, *Dalton Trans.* **2004**, 3883-92 und darin zitierte Arbeiten.
- [61] T. Kakizawa, Y. Kawano, M. Shimoi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3211-3.
- [62] S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9953-4.
- [63] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263-93.
- [64] J. M. Brunel, B. Faure, M. Maffei, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 665-98.
- [65] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5138-47.
- [66] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onazawa, M. Matsuo, T. Hikosaka, M. Yanagawa, *Heteroatom Chem.* **1992**, *3*, 563-75.
- [67] T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 655-60.
- [68] A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9075-6.
- [69] J.-M. Camus, J. Andrieu, P. Richard, R. Poli, C. Darcel, S. Jugé, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2061-5;
B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1514-6;
T. Miura, H. Yamada, S. Kikuchi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1877-80;
B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116-7.
- [70] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090-9.
- [71] H. Dorn, C. A. Jaska, R. A. Singh, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2000**, 1041-2.
- [72] A.-C. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1999**, 63-4.
- [73] G. Müller, J. Brand, *Organometallics* **2003**, *22*, 1463-7.
- [74] W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1261-6.
- [75] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8176-7.
- [76] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777-85.
- [77] T. I. Kückmann, F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [78] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2007**, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [79] F. Dornhaus, Diplomarbeit, J. W. Goethe-Universität Frankfurt a.M. **2004**.
- [80] K. Fajans, *Naturwissenschaften* **1921**, *9*, 729-38.
- [81] N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 297-9.
- [82] J. A. Jensen, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2107-2113.

- [83] F. Takusagawa, A. Fumagalli, T. F. Koetzle, S. G. Shore, T. Schmitkons, A. V. Fratini, K. W. Morse, C.-Y. Wei, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5165-71.
- [84] B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, *1*, 30-4.
- [85] F. Dornhaus, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m39-m40.
- [86] M. Baudler, C. Block, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, *567*, 7-12;
M. Baudler, C. Block, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, *569*, 7-15.
- [87] G. Fritz, F. Pfannerer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1970**, *373*, 30-3;
G. Fritz, E. Sattler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1975**, *413*, 193-228.
- [88] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, John Wiley Sons, Inc., New York, **2000**.
- [89] F. Dornhaus, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m3573-m3575.
- [90] B. Rapp, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2868-73.
- [91] M. L. Denniston, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1461-4.
- [92] F. Dornhaus, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o1657-o1658.
- [93] K. Izod, W. McFarlane, B. V. Tyson, W. Clegg, R. W. Harrington, S. T. Liddle, *Organometallics* **2003**, *22*, 3684-90.
- [94] O. Köhl, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 496-9.
- [95] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- [96] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen; Band 3; ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1993.
- [97] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *NMR Basic Principles and Progress*. (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), *Vol 14: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, 1978.
- [98] V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1989**, *27*, 409-30.
- [99] B. Rapp, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2868-73.
- [100] A. H. Cowley, M. C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6815-21;
R. W. Rudolph, C. W. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6821-2;
R. Foester, K. Cohn, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2590-3.
- [101] L. D. Schwartz, P. C. Keller, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 645-7.
- [102] F. Dornhaus, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, zur Veröffentlichung angenommen.

- [103] N. Burford, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 1-18:

Die Differenz der P–O-Bindungslängen freier Liganden R_3PO und korrespondierender Komplexe R_3PO-ML_n ist bemerkenswert klein und weist im Allgemeinen einen Wert $<0.01 \text{ \AA}$ (1%) auf. Metall-Koordination von R_3PE -Liganden ($E = S, Se$) führt ebenfalls nur zu einer leichten Verlängerung der P–E-Bindung ($\Delta P-E \approx 0.06 \text{ \AA}$; entspricht ca. 3% der P–E-Bindungslänge).

- [104] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 3785-7.

- [105] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1261-3.

- [106] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1010-8.

- [107] N. Kuhn, H. Schumann, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 674-8.

- [108] **Synthese von $(CH_3)_3SnPPh_2BH_3$ (25):**

Eine Lösung von $K[PPh_2BH_3]$ (0.508 g, 2.13 mmol) in THF (10 mL) wurde unter Rühren zu einer auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von $(CH_3)_3SnCl$ (0.425 g, 2.13 mmol) in THF (6 mL) getropft. Der Ansatz wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der resultierende gelartige farblose Rückstand wurde in Toluol (10 mL) aufgenommen. Nach Filtration wurde das Toluol im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.666 g (86%) einer farblosen kristallinen Substanz. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer Lösung von **25** in Toluol auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen. 1H -NMR (C_6D_6 , 250.13 MHz): $\delta = -0.20$ (d, $^3J_{PH} = 3.7 \text{ Hz}$, 9 H, CH_3), 2.0 (br m, 3 H, BH_3), 6.98–7.06 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.62–7.73 (m, 4 H, H-*o*) ppm. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 128.38 MHz): $\delta = -36.1$ (d, $^1J_{PB} = 20.9 \text{ Hz}$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 62.90 MHz): $\delta = -8.7$ (d, $^2J_{PC} = 7.5 \text{ Hz}$, CH_3), 129.0 (d, $^{2/3}J_{PC} = 9.4 \text{ Hz}$, C-*m* oder C-*o*), 130.1 (d, $^4J_{PC} = 2.3 \text{ Hz}$, C-*p*), 131.7 (d, $^1J_{PC} = 35.2 \text{ Hz}$, C-*i*), 133.5 (d, $^{2/3}J_{PC} = 8.8 \text{ Hz}$, C-*o* oder C-*m*) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 161.98 MHz): $\delta = -20.3$ (br m) ppm, $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 149.21 MHz): $\delta = 2.5$ (d, $^1J_{PSn} = 19.3 \text{ Hz}$) ppm.

- [109] **Röntgenstrukturanalyse von $(CH_3)_3SnPPh_2BH_3$ (25):**

$C_{15}H_{22}BPSn$, 362.80 g/Mol, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 7.6942(6) \text{ \AA}$, $b = 10.4353(9) \text{ \AA}$, $c = 11.895(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.308(7)^\circ$, $\beta = 94.499(7)^\circ$, $\gamma = 109.204(6)^\circ$, $V = 825.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.459 \text{ mg/m}^{-3}$, $\mu = 0.626 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 364$, $\lambda(MoK\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 173(2) \text{ K}$, Kristallabmessungen: $0.29 \times 0.26 \times 0.24 \text{ mm}^3$, $2\theta_{\text{max}} = 54.90^\circ$, 18345 gemessene Reflexe, 3694 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0254$),

3694 berücksichtigte Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission: 0.6863/0.6279, 164 Parameter, $R1 = 0.0161$ (alle Daten), $wR2 = 0.0417$ (alle Daten), max./min. Restelektronendichte $0.322 / -0.513 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer gesammelt. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**) eingesetzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für nicht-H-Atome gegen F^2 verfeinert. Alle H-Atome wurden mit dem Reiter-Modell verfeinert.

- [110] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, L. Nyulászi, T. Kárpáti, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3983-9.
- [111] C. Jones, A. F. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3233-4.
- [112] M. Schmitz, R. Göller, U. Bergsträßer, S. Leininger, M. Regitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 227-35.
- [113] **Synthese von meso-(Me₃SiP(BH₃)PhCH₂)₂ (26):**

Eine Lösung von meso-(HP[BH₃]PhCH₂)₂ (0.279 g, 1.02 mmol) in THF (15 mL) wurde unter Rühren zu einer auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von KH (0.090 g, 2.24 mmol) in THF (5 mL) getropft. Danach wurde ein Überschuss an Me₃SiCl (0.425 g, 0.5 mL, 3.91 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben. Der Ansatz wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der resultierende feste farblose Rückstand wurde mit Pentan (3 mL) gewaschen und in Toluol (10 mL) aufgenommen. Nach Filtration wurde das Toluol im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.349 g (82%) eines farblosen Feststoffes. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **26** in Toluol/Pentan-Gemisch (1:1) auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆, 250.13 MHz): $\delta = -0.13$ (m, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.62 (br m, 6 H, BH₃), 1.87 (m, 2 H, CH₂), 2.90 (m, 2 H, CH₂), 7.01–7.13 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.76–7.86 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆, 128.38 MHz): $\delta = -40.2$ (br) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 62.90 MHz): $\delta = -4.0$ (m, Si(CH₃)₃), 14.2 (d, ¹J_{PC} = 21.9 Hz, CH₂), 127.1 (d, ¹J_{PC} = 37.5 Hz, C-*i*), 129.3 (m, C-*m*), 130.5 (m, C-*p*), 133.1 (m, C-*o*) ppm. ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, 79.49 MHz): $\delta = 3.3$ (d, ¹J_{PSi} = 44.5 Hz) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 161.98 MHz): $\delta = -16.9$ (br m) ppm.

[114] Röntgenstrukturanalyse von *meso*-(Me₃SiP(BH₃)PhCH₂)₂ (26):

C₂₀H₃₈B₂P₂Si₂, 418.24 g/Mol, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 8.0137(3) Å, *b* = 27.7625(14) Å, *c* = 12.0786(5) Å, *β* = 96.998(3)°, *V* = 2667.2(2) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber}} = 1.042 \text{ mg/m}^{-3}$, $\mu = 0.256 \text{ mm}^{-1}$, *F*(000) = 904, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, *T* = 173(2) K, Kristallabmessungen: 0.36 × 0.24 × 0.23 mm³, $2\theta_{\text{max}} = 52.06^\circ$, 31840 gemessene Reflexe, 5184 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.0484), 5184 berücksichtigte Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission: 0.9435/0.9135, 236 Parameter, *R*1 = 0.0426 (alle Daten), *wR*2 = 0.0928 (alle Daten), max./min. Restelektronendichte 0.414 / -0.276 e Å⁻³. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer gesammelt. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997) eingesetzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für nicht-H-Atome gegen *F*² verfeinert. Alle H-Atome wurden mit dem Reiter-Modell verfeinert.

[115] Synthese von „(CH₃)₃SnSPPH₂BH₃“ (27):

Eine Lösung von K[SPPH₂BH₃] (**14**) (0.300 g, 1.11 mmol) in THF (5 mL) wurde unter Rühren zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von (CH₃)₃SnCl (0.250 g, 1.25 mmol) in THF (6 mL) getropft. Der Ansatz wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der resultierende ölige farblose Rückstand wurde in Toluol (10 mL) aufgenommen. Nach Filtration wurde das Toluol im Vakuum entfernt. Ausbeute: 0.476 g (89%) eines farblosen Öles. ¹H-NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): $\delta = 0.40$ (s, 9 H, CH₃), 2.1 (br m, 3 H, BH₃), 6.98–7.16 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.94–8.03 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆, 128.38 MHz): $\delta = -32.2$ (d, ¹*J*_{PB} = 41.0 Hz) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.62 MHz): $\delta = -1.7$ (d, ³*J*_{PC} = 1.3 Hz, CH₃), 128.7 (d, ^{2/3}*J*_{PC} = 10.4 Hz, C-*m* oder C-*o*), 131.0 (d, ⁴*J*_{PC} = 2.5 Hz, C-*p*), 132.1 (d, ^{2/3}*J*_{PC} = 10.8 Hz, C-*o* oder C-*m*), 135.5 (d, ¹*J*_{PC} = 48.1 Hz, C-*i*) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 161.98 MHz): $\delta = 45.5$ (br m) ppm, ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 149.21 MHz): $\delta = 113.1$ (d, ¹*J*_{PSn} = 27.2 Hz) ppm.

[116] P. J. Smith, L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1973**, 7, 11-33.

[117] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432-8.

[118] P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1973**, 1027-31.

- [119] B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1981**, p. 326.
- [120] P. M. Treichel, D. A. Komar, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 77-88;
H. Schumann, L. Eguren, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 183-93;
E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 407-21;
M. L. Brown, J. L. Cramer, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, N. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8707-10.
- [121] A. S. Goldman, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 253-8;
E. Louattani, A. Lledós, J. Suades, *Organometallics* **1995**, *14*, 1053-60;
H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 145-62.
- [122] a) T. S. Piper, D. Lemal, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 129-9;
W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979-95;
R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C3-C4;
b) G. Cerveau, E. Colomer, R. Corriu, W. E. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 373-86.
- [123] N. Kuhn, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 181-93.
- [124] M. Morán, I. Cuadrado, C. Pascual, J. R. Masaguer, J. Losada, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *132*, 257-62.
- [125] T. I. Kückmann, Dissertation, J. W. Goethe-Universität Frankfurt a. M. **2005**.
- [126] N. J. Coville, E. A. Darling, A. W. Hearn, P. Johnston, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 375-85.
- [127] H. Nakazawa, Y. Ueda, K. Nakamura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1997**, *16*, 1562-6.
- [128] **Versuch der Synthese von $K[CpFe(CO)-\eta^2-(P(BH_3)PhCH_2)_2]$:**
Eine Lösung von $CpFe(CO)_2I$ (0.100 g, 0.33 mmol) in THF (3 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von $K_2[P(BH_3)PhCH_2)_2]$ (**3**) (0.115 g; 0.33 mmol) in THF (45 mL) getropft. Der Ansatz wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das THF im Vakuum entfernt. Der resultierende rote Feststoff wurde mit Toluol gewaschen und in wenig THF aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert (dabei wurden 0.059 g eines hellroten Feststoffs abgetrennt). Die NMR-spektroskopische Analyse der resultierenden roten Lösung deutete auf eine komplexe Mischung mehrerer Produkte hin (Cp-Bereich (3.8-5.8 ppm) des ^1H -NMR-Spektrums: ^1H -NMR (THF- D_8 , 400.13 MHz): $\delta = 3.82; 4.08; 4.11; 4.61; 4.81; 4.85; 5.13; 5.14; 5.73$). Die

Lösung wurde mit 18-Krone-6 (ca. 0.100 g) versetzt und mit Diethylether überschichtet. Wenige rote Kristalle wurden isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Sie enthielten $[(K \cdot 18\text{-Krone-6})_2 \cdot \mu: \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^+$ -Kationen und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ -Anionen sowie stark fehlgeordnetes Lösungsmittel.

Röntgenstrukturanalyse von $[(K \cdot 18\text{-Krone-6})_2 \cdot \mu: \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5][\text{CpFe}(\text{CO})_2]$:

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_2$, 703.89 g/Mol, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 9.4048(6)$ Å, $b = 14.4270(9)$ Å, $c = 14.6089(9)$ Å, $\alpha = 106.625(5)^\circ$, $\beta = 107.000(5)^\circ$, $\gamma = 97.300(5)^\circ$, $V = 1768.3(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.322$ mg/m⁻³, $\mu = 0.945$ mm⁻¹, $F(000) = 728$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 173(2)$ K, Kristallabmessungen: $0.24 \times 0.11 \times 0.10$ mm³, $2\theta_{\text{max}} = 51.20^\circ$, 27772 gemessene Reflexe, 6602 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0377$), 6602 berücksichtigte Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission: 0.9114/0.8049, 491 Parameter, $R1 = 0.0308$ (alle Daten), $wR2 = 0.0643$ (alle Daten), max./min. Restelektronendichte 0.243 / -0.271 e Å⁻³. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer gesammelt. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997) eingesetzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für nicht-H-Atome gegen F^2 verfeinert. Alle H-Atome wurden mit dem Reiter-Modell verfeinert.

- [129] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1177-81;
R. J. Haines, A. L. Du Preez, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 330-6;
M. L. Brown, J. L. Cramer, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, N. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8707-10;
D. Sellmann, W. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 195-205;
H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320, 145-62;
N. J. Coville, E. A. Darling, A. W. Hearn, P. Johnston, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 375-85;
A. S. Goldman, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 253-8;
A. R. Cutler, A. B. Todaro, *Organometallics* **1988**, 7, 1782-7;
M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Organometallics* **1989**, 8, 2113-20;
T. Bach, D. N. A. Fox, M. T. Reetz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 22, 1634-6.
- [130] J. Peng, L.-K. Liu, *C. R. Chimie* **2002**, 5, 319-24.

- [131] T. H. Whitesides, J. Shelly, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 215-26.
- [132] S. B. Fergusson, L. J. Sanderson, T. A. Shackleton, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, L45-L47;
M. L. H. Green, C. N. Street, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1959**, *14*, 738-8.
- [133] **Reaktion von K[OPPh₂BH₃] (13) mit [Fp·THF]PF₆ in CH₂Cl₂:**
Zu einer Lösung von [Fp·THF]PF₆ (0.060 g; 0.15 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) wurde bei -78 °C eine Lösung von K[OPPh₂BH₃] (**13**, 0.045 g; 0.18 mmol) in THF (2 ml) getropft. Die Lösung wurde unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand mit C₆D₆ (0.7 ml) extrahiert. Das Extrakt wurde zur NMR-spektroskopischen Analyse in ein NMR-Rohr überführt und dieses versiegelt. Die Analyse der Cp-Bereiche der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigt hauptsächlich (CpFe(CO)₂)₂ (¹H-NMR (C₆D₆, 300.03 MHz): δ = 4.24 ppm; ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 88.5 ppm) sowie zwei weitere nicht identifizierte Produkte (¹H-NMR (C₆D₆, 300.03 MHz): δ = 4.10 (I); 4.01 (II) ppm; ¹³C-NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 81.7 (I); 68.3 (II) ppm). Das Verhältnis der Produkte (CpFe(CO)₂)₂ : I : II beträgt 1 : 0.11 : 0.28. Die ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen mehrere stark überlagerte Signale. Das Produkt Fp₂ wurde durch Vergleich mit den NMR-Daten einer kommerziell erworbenen Probe nachgewiesen.
- [134] **Synthese von FpSePPh₂BH₃ (39):**
Zu einer Lösung von [Fp·THF]PF₆ (0.065 g; 0.16 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) wurde bei -78 °C eine Lösung von K[SePPh₂BH₃] (0.070 g; 0.22 mmol) in THF (3 ml) getropft. Die Lösung wurde unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das THF im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand mit Toluol extrahiert. Die Extrakte wurden durch Kieselgel (ca. 1 cm starke Schicht) filtriert und im Vakuum vom Toluol befreit. Ausbeute: 0.070 g (96 % d. Theorie; enthält noch Toluol) roten Öles. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.03 MHz): δ = 1.36 (br m, 3H, BH₃), 5.05 (s, 5H, Cp), 7.3-7.4 ppm (m, 6H, H-*m,p*), 7.8-7.9 ppm (m, 4H, H-*o*). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): δ = 85.7 (s, Cp), 128.5 (d, ³J_{PC} = 9.8 Hz, C-*m*), 130.7 (d, ⁴J_{PC} = 2.6 Hz, C-*p*), 132.5 (d, ²J_{PC} = 9.7 Hz, C-*o*), 134.8 (d, ¹J_{PC} = 41.6 Hz, C-*i*), 212.6 ppm (d, ³J_{PC} = 4.6 Hz, CO). ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121.46 MHz): δ = 27.8 ppm (br m). ¹¹B{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 96.26 MHz): δ = -33.3 ppm (br d,

- $^1J_{\text{PB}} = 44.1$ Hz). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 57.22 MHz): $\delta = -411.3$ ppm (d, $^1J_{\text{PSe}} = 405.5$ Hz). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2036, 1992$ cm^{-1} (CO).
- [135] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-7.
- [136] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople in *Gaussian 03, Revision B.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [137] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [138] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380-8.
- [139] P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1973**, 1027-31.
- [140] N. Kuhn, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 55-66.
- [141] O. A. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3406-8
- [142] P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 145-58
- [143] M. Green, D. J. Westlake, *J. Chem. Soc. (A). Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 367-71
- [144] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1177-81
- [145] I. Kovács, F. Bélanger-Gariépy, A. Shaver, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2988-91
- [146] G. B. Fischer, J. C. Fuller, J. Harrison, S. G. Alvarez, E. R. Burkhardt, C. T. Goralski, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6378-85;
S. Thomas, Tai Huynh, V. Enriquez-Rios, B. Singaram, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3915-8;

- L. Pasumansky, B. Singaram, C. T. Goralski, *Aldrichim. Acta* **2005**, *38*, 61-6.
- [147] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-34.
- [148] H. Nöth, S. Thomas, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 451-8.
- [149] **Reaktion von LiNiPr₂BH₃ (42) mit S₈:**
LiNiPr₂BH₃ (15 mg; 0.12 mmol) und S₈ (0.016 g; 0.50 mmol S) wurden in ein NMR-Rohr eingewogen und mit THF (0.6 ml) und C₆D₆ (0.1 ml) versetzt. Das NMR-Rohr wurde versiegelt und geschüttelt bis sich die Feststoffe vollständig gelöst hatten (tiefgelbe Lösung). Anhand von veröffentlichten NMR-Daten ließen sich die Produkte NiPr₂BH₂ und HNiPr₂BH₃ im Verhältnis 1:1 nachweisen.¹⁴⁶
- [150] **Reaktion von LiNiPr₂BH₃ (42) mit Me₃SnCl:**
Me₃SnCl (0.042 g, 0.21 mmol) und LiNiPr₂BH₃ (0.025 g, 0.21 mmol) wurden bei 0 °C in einem NMR-Rohr in einer Mischung aus THF (0.6 ml) und C₆D₆ (0.1 ml) gelöst und 5 min bei 0 °C belassen; dann wurde das NMR-Rohr versiegelt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Anhand von publizierten ¹H-, ¹¹B- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten wurden die Produkte HSnMe₃ und NiPr₂BH₂¹⁴⁶ nachgewiesen.
- [151] H. C. Clark, J. T. Kwon, L. W. Reeves, E. J. Wells, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 907-8;
A. P. Tupčiauskas, N. M. Sergejev, Y. A. Ustynyuk, *Org. Magn. Res.* **1971**, *3*, 655-9;
H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma, R. J. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *III*, 179-196.
- [152] **Reaktion von LiNiPr₂BH₃ (42) mit FpI:**
CpFe(CO)₂I (0.055 g, 0.18 mmol) und LiNiPr₂BH₃ (0.022 g, 0.18 mmol) wurden bei 0 °C in einem NMR-Rohr in einer Mischung aus THF (0.6 ml) und C₆D₆ (0.1 ml) gelöst und 5 min bei 0 °C belassen; dann wurde das NMR-Rohr versiegelt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Anhand von publizierten NMR-Daten wurden das Produkt NiPr₂BH₂ nachgewiesen.¹⁴⁶ Durch Vergleich mit den NMR-Daten einer kommerziell erworbenen Probe wurde das Produkt Fp₂ nachgewiesen (¹H-NMR (THF, 400.13 MHz): δ = 4.64 (s, 5H, Cp). ¹³C{¹H}-NMR (THF, 100.63 MHz): δ = 88.7 ppm (s, Cp).
- [153] *Spartan 06.1*, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, **2006**.
- [154] A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [155] Die Differenz der N-B-Bindungslängen der Verbindungen H₃BNH₃ (keine π-Bindung) und H₂BNH₂ (starke π-Bindung) beträgt 0.21 Å.¹⁶ Die Differenz der

P–B-Bindungslängen der Verbindungen $\text{HPtBu}_2\text{BH}_3$ ¹⁵⁸ (keine π -Bindung) und PtBu_2BH_2 (**44**) beträgt dagegen nur ca. 0.12 Å. Das ist ein Indiz dafür, dass die p_π - p_π -Wechselwirkung in Verbindung **44** nur schwach ausgeprägt ist.

[156] H. Dorn, E. Vejzovic, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4327-31.

2 Publikationsliste

2.1 Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen

1. Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2005**, E61, o448-o449.

„Diphenylphosphenium bromide“

2. Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2005**, E61, o657-o658.

„Di-tert-butylphosphine oxide“

3. Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2005**, E61, o1657-o1658.

„The ‘absolute structure’ of dimethyldiphenylphosphonium iodide“

4. Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,
European Journal of Inorganic Chemistry **2006**, 1777-1785.

„Phosphanylborohydrides: First Assessment of the Lewis-Basicities of $[BH_3PPh_2]^-$, CH_3PPh_2 and $HPPH_2$ “

5. Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,
European Journal of Inorganic Chemistry **2006**, 5138-5147.

„A Comparative Study of Chalcogenated Phosphanylborohydrides $[EPPR_2BH_3]^-$ ($R = Ph, tBu$) and Triorganophosphane Chalcogenides $EPPH_2CH_3$ ($E = O, S, Se, Te$)“

-
6. Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2006**, E62, m3573-m3575.

„(18-Crown-6)potassium di-tert-butylphospanylbisborohydride“
7. Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2006**, E62, m3576-m3577.

„Dichlorohexakis(diphenylphosphinoxy)bis(hydroxydiphenylphosphine)tetralithium(I)dizinc(II) toluene tetrasolvate“
8. Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2007**, E63, m39-m40.

„Lithium tetrakis(diphenylphosphino)borate diethylether solvate“
9. Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2007**, E63, m41-m42.

„Bis(12-crown-4)lithium(I) bis[(N,N-diisopropyl)aminoborohydride(1-)]lithium(I)“
10. Franz Dornhaus, Michael Bolte, Matthias Wagner, Hans-Wolfram Lerner,
Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie **2007**,
zur Veröffentlichung angenommen.

„Kaliumpolysulfide: $[K(THF)]_2S_6$ und $[K_2(THF)]S_9$ “

11. Theresa Irene Kückmann, Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,

European Journal of Inorganic Chemistry **2007**,

zur Veröffentlichung angenommen.

„Broadening the scope of ancillary phosphine-type ligands: a systematic comparison of PR_3 , $PR_2BH_3^-$ and SiR_3^- and their chalcogeno derivatives“

12. Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,

Journal of Organometallic Chemistry **2007**,

zur Veröffentlichung eingereicht.

„The First Bidentate Phosphanylborohydride: Synthesis, Structure and Reactivity with $CpFe(CO)_2I$ “

2.2 Vorträge und Posterpräsentationen

1. Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,
231st ACS National Meeting, 26.-30. März 2006, Atlanta, GA.

Vortrag: „*Phosphanylborohydrides: hydride transfer and coordination behavior*“

2. Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,
6th Northeast Student Chemistry Research Conference (NSCRC), 24. April 2004
Boston, MA.

Poster: „*Ligand properties of Phosphanylborohydrides*“

3 Veröffentlichungen

3.1 „Phosphanylborohydrides: First Assessment of the *Lewis*-Basicities of $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$, CH_3PPh_2 and HPPh_2 “

Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,

European Journal of Inorganic Chemistry **2006**, 1777-1785.

Anmerkung: Die in dieser Publikation diskutierten Verbindungen wurden vom Autor synthetisiert, NMR-spektroskopisch untersucht und kristallisiert.

Phosphanylborohydrides: First Assessment of the Relative Lewis Basicities of $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$, CH_3PPh_2 , and HPPh_2

Franz Dornhaus,^[a] Michael Bolte,^[a] Hans-Wolfram Lerner,^[a] and Matthias Wagner*^[a]

Keywords: P Ligands / Phosphanylborohydride / Ligand design / Donor–acceptor systems / Isoelectronic analogues

The compounds $\text{K}[\text{PPh}_2]$, HPPh_2 , CH_3PPh_2 , $\text{BH}_3(\text{H})\text{PPh}_2$, $\text{BBr}_3(\text{H})\text{PPh}_2$, $\text{BH}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$, $\text{BBr}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$, $[\text{H}_2\text{PPh}_2]\text{I}$, $[\text{CH}_3(\text{H})\text{PPh}_2]\text{I}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2]\text{I}$, and $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ have been investigated by NMR spectroscopy. In addition, X-ray crystal structures have been determined for $\text{K}(18\text{-crown-6})[\text{PPh}_2]$, $\text{BBr}_3(\text{H})\text{PPh}_2$, $\text{BBr}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$, $[\text{H}_2\text{PPh}_2]\text{I}$, $[\text{CH}_3(\text{H})\text{PPh}_2]\text{I}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2]\text{I}$, and $\text{K}(18\text{-crown-6})[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$. An evaluation of coupling constants (e.g. $^1J_{\text{PC}_i}$; C_i = ipso carbon atom of a phenyl ring) augmented by an inspection of key structural parameters (e.g. the angles $C_i\text{-P-C}_i'$) leads to the con-

clusion that dative bonds originating from ligand $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$ possess a significantly higher p character than dative bonds involving the ligands HPPh_2 and CH_3PPh_2 . The $^1J_{\text{PB}}$ values obtained for $\text{BH}_3(\text{H})\text{PPh}_2$, $\text{BH}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$, and $[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]^-$ suggest $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$ to form the strongest $[\text{BH}_3]$ adduct of all three compounds which is in agreement with the results of displacement reactions employing the couples $\text{CH}_3\text{PPh}_2/[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]^-$ and $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-/\text{BH}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2006)

Introduction

Organophosphanes have been extensively studied as ligands to both main group Lewis acids and transition metals in order to unveil the factors governing the stability and reactivity of coordination complexes.^[1] In the course of these studies it soon became apparent that phosphanes may not generally be viewed as simple σ donors because often an intricate interplay exists between the $\text{P} \rightarrow \text{M}$ σ interaction and an $\text{M} \rightarrow$ ligand π back-donation. The π acceptor strength of PF_3 , for example, is comparable to that of CO , commonly regarded as the archetypical π acceptor ligand. If, on the other hand, electropositive substituents are attached to the phosphorus atom, one would expect an increase in Lewis basicity likely together with a decrease in π acidity of the respective phosphane molecule. One way to test this assumption is through replacement of alkyl groups on phosphorus by borane moieties. Using parent $[\text{BH}_3]$, we thereby arrive at a class of anionic species $[\text{BH}_3\text{PRR}']^-$ which are the heavier homologues of the better-known aminoborohydrides $[\text{BH}_3\text{NRR}']^-$.^[2] Until today, phosphanylborohydrides $[\text{BH}_3\text{PRR}']^-$ have mainly been generated in situ and used as building blocks for the preparation of chiral organophosphanes.^[3–6] Moreover, aiming at the synthesis of polymeric materials involving group 13 and group 15

elements, Manners and co-workers have recently employed the compound $\text{Li}[\text{BH}_3\text{PPh}_2]$ in the preparation of linear hybrid aminoborane/phosphanylborane chains.^[7] The same group has also reported on the synthesis of the platinum phosphanylborohydride complexes *trans*- $[\text{PtH}(\text{BH}_3\text{PPhR})(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) by the regioselective insertion of the $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ fragment into the P-H bond of $\text{BH}_3(\text{H})_2\text{PPh}$ or $\text{BH}_3(\text{H})\text{PPh}_2$.^[8] Other examples of structurally characterised phosphanylborohydride complexes include the compounds $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{BH}_3\text{PPh}_2)]^{[9]}$ and $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BH}_3\text{PPh}_2)]^{[10]}$. Finally, Müller et al. have explored the complexation potential of $[\text{BH}_3\text{P}(\text{CH}_3)_2]^-$ and $[\text{BH}_3\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}]^-$ toward lithium and aluminium.^[11]

In a 1996 paper, Fu et al. described diphenylphosphido-boratabenzene, $[(\text{BC}_5\text{H}_5)\text{PPh}_2]^-$, as anionic analogue of the ubiquitous triphenylphosphane ligand and explored its coordination chemistry.^[12] Stimulated by their investigations, our group embarked on a systematic study of the ligand properties of anionic phosphanylborohydrides $[\text{BH}_3\text{PRR}']^-$ in comparison to their neutral isoelectronic and isostructural methyl analogues $\text{CH}_3\text{PRR}'$. For a start, we are focusing on compounds in which the phosphorus atom is exclusively engaged in σ bonds. Effects of π bonding will be considered at a later stage. All compounds under investigation here are based on the PPh_2 fragment (Figure 1). The series of derivatives starts with the $[\text{PPh}_2]^-$ ion ($\text{K}[\text{PPh}_2]$, **1**) and continues with the phosphanes HPPh_2 (**2**) and H_3CPPh_2 (**3**), followed by their complexes with the main group Lewis acids $[\text{BH}_3]$, H^+ , and $[\text{CH}_3]^+$ (cf. **4H**, **5H**, and **6–8**). As we were not able to grow X-ray quality crystals of the $[\text{BH}_3]$ adducts **4H** and **5H**, the corresponding BBr_3 ad-

[a] Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt, Germany
Fax: +49-69-798-29260

E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.eurjic.org> or from the author.

ducts **4Br** and **5Br** were structurally characterised instead. The series closes with the anionic species $K[(BH_3)_2PPh_2]$ (**9**).

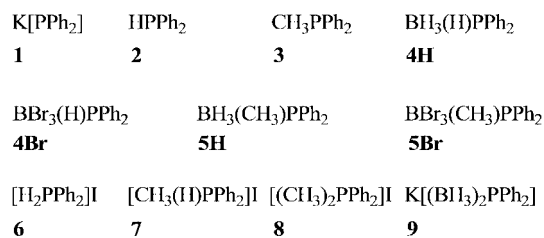


Figure 1. The potassium phosphide **1**, the phosphanes **2**, **3**, and the phosphane adducts **4–9**.

With this selection of molecules it is possible to study systematic trends in NMR- and structural parameters (i) upon increasing the coordination number of phosphorus from two to three and four (e.g. $[PPh_2]^-$ vs. $HPPH_2$ vs. $[H_2PPh_2]^+$) and (ii) by comparing isoelectronic and isostructural species of different charge (e.g. $[(BH_3)_2PPh_2]^-$ vs. $[(CH_3)_2PPh_2]^+$). It is to be mentioned that some of the compounds under investigation here are already known in the literature (see below). However, crystal structure analyses were missing and even though selected NMR spectroscopic data have been reported, measurement conditions vary to such an extent that a re-investigation using the same solvent and (in the case of **6–8**) counterion was inevitable, because these can greatly influence the chemical shift values.^[13]

Results and Discussion

Syntheses: $K[PPh_2]$ (**1**) was prepared through deprotonation of $HPPH_2$ (**2**) with potassium metal in THF. $BH_3(H)PPh_2$ (**4H**) is accessible from $HPPH_2$ (**2**) and B_2H_6 .^[14] However, we preferred to use a calibrated solution of $BH_3 \cdot THF$ in THF which is more convenient to handle. $BBr_3(H)PPh_2$ (**4Br**) was synthesised from $HPPH_2$ (**2**) and BBr_3 following a published procedure.^[14] $BH_3(CH_3)PPh_2$ (**5H**) is formed similar to $BH_3(H)PPh_2$ (**4H**) upon treatment of CH_3PPh_2 (**3**) with $BH_3 \cdot THF$ in THF (Manners et al. have used $BH_3 \cdot SMe_2$ instead^[7]). An alternative route to **5H** employs $ClPPh_2$ as starting material which is first methylated with $MeMgI$ and subsequently borylated with $NaBH_4/I_2$.^[15] $BBr_3(CH_3)PPh_2$ (**5Br**) was synthesised from CH_3PPh_2 (**3**) and BBr_3 following a published procedure.^[16] The phosphonium iodide salts $[H_2PPh_2]I$ (**6**) and $[CH_3(H)PPh_2]I$ (**7**) were

prepared by treatment of $HPPH_2$ (**2**) and CH_3PPh_2 (**3**) with excess HI in toluene; for the syntheses of $[CH_3(H)PPh_2]Br$ and $[(CH_3)_2PPh_2]I$ (**8**) see refs.^[17,18] The synthesis of $K[(BH_3)_2PPh_2]$ was accomplished by deprotonation of $BH_3(H)PPh_2$ (**4H**) with KH and subsequent addition of $BH_3 \cdot THF$ in THF.

In the following, all compounds under investigation will be viewed as adducts between the Lewis bases $HPPH_2$ (**2**), CH_3PPh_2 (**3**), and $[BH_3PPh_2]^-$ with the Lewis acids H^+ , $[BH_3]$, BBr_3 , and $[CH_3]^+$.

X-ray Crystallography: Single crystals of the potassium salts **1** and **9** were obtained only after potassium complexation with 18-crown-6. The compounds $K(18\text{-crown-6})[PPh_2]$ and $K(18\text{-crown-6})[(BH_3)_2PPh_2]$ will be referred to as **1^c** and **9^c**, respectively. Selected bond lengths and angles of compounds **1^c**, **4Br**, **5Br**, **6**, **7**, **8**, and **9^c** are compiled in Table 1.

The potassium diphenylphosphide $K(18\text{-crown-6})[PPh_2]$ (**1^c**) crystallises from THF in the monoclinic space group $P2_1/n$ (Figure 2).

The asymmetric unit of **1^c** contains two formula units and features diphenylphosphide anions in distinctly different chemical environments: The first $[PPh_2]^-$ fragment coordinates to two potassium counterions with bond lengths $P(1)-K(1)$ and $P(1)-K(1A)$ of 3.347(1) Å and 3.267(1) Å, respectively (sum of the ionic radius of K^+ and the van-der-Waals radius of phosphorus: 3.55 Å^[19]). Each potassium centre is encapsulated by one crown ether ligand; in addition, a relatively short intermolecular contact is established between $K(1A)$ and one phenyl ring [$K(1A) \cdots C(25A) = 3.518(2)$ Å]. The bond angles around the phosphorus atom $P(1)$ cover the wide range from 84.0(1)° for $C(21)-P(1)-K(1A)$ to 150.1(1)° for $K(1)-P(1)-K(1A)$. However, the angle defined by the two phenyl *ipso*-carbon atoms and the phosphorus atom is close to the ideal tetrahedral angle of 109.5° [$C(21)-P(1)-C(31) = 107.1(1)^\circ$]. A largely two-coordinate phosphorus atom is found in the second $[PPh_2]^-$ ion [shortest $P(1A) \cdots K$ contact: 5.918 Å]. Nevertheless, both the $P-C_i$ bond lengths ($C_i = ipso$ carbon atom of a phenyl ring) and the C_i-P-C_i' bond angles of the two different PPh_2 fragments are almost identical within experimental error [$C(21A)-P(1A)-C(31A) = 108.3(1)^\circ$; Table 1]. Two other adducts of $K[PPh_2]$ have previously been characterised, the N,N,N',N'',N''' -pentamethyldiethylenetriamine complex $\{K(\text{pmdta})[PPh_2]\}_n$ ^[20] and the 1,4-dioxane complex $\{K(\text{dioxane})_2[PPh_2]\}_n$.^[21] Most notably, Eaborn, Smith

Table 1. Key structural parameters of compounds **1^c**, **4Br**, **5Br**, **6**, **7**, **8**, and **9^c**.

		P–B	P– C_i	P– CH_3	C_i –P– C_i'
1^c	$K(18\text{-c-6})[PPh_2]$	–	1.811(2)/1.815(2) ^[a]	–	107.1(1) ^[a]
		–	1.807(2)/1.817(2) ^[b]	–	108.3(1) ^[b]
4Br	$BBr_3(H)PPh_2$	1.965(4)	1.803(4)/1.805(4)	–	110.8(2)
5Br	$BBr_3(CH_3)PPh_2$	1.976(9)	1.801(11)/1.810(10)	1.814(11)	106.5(5)
6	$[H_2PPh_2]I$	–	1.794(2)/1.798(2)	–	109.6(1)
7	$[CH_3(H)PPh_2]I$	–	1.796(3)/1.797(3)	1.798(3)	110.8(1)
8^[18]	$[(CH_3)_2PPh_2]I$	–	1.794(3)	1.782(3)	107.6(2)
9^c	$K(18\text{-c-6})[(BH_3)_2PPh_2]$	1.930(2)/1.940(2)	1.829(2)/1.831(2)	–	100.2(1)

[a] Coordinated $[PPh_2]$ unit. [b] Non-coordinated $[PPh_2]$ unit.

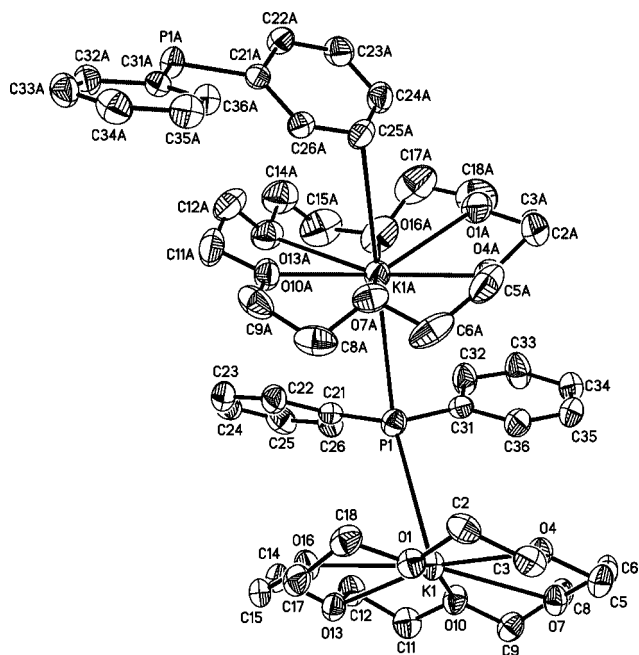


Figure 2. Molecular structure and numbering scheme of compound **1c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level; hydrogen atoms omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and bond angles [°]: P(1)–C(21) = 1.815(2), P(1)–C(31) = 1.811(2), P(1A)–C(21A) = 1.817(2), P(1A)–C(31A) = 1.807(2), P(1)–K(1) = 3.347(1), P(1)–K(1A) = 3.267(1), K(1A)⋯C(25A) = 3.518(2); C(21)–P(1)–K(1A) = 84.0(1), K(1)–P(1)–K(1A) = 150.1(1), C(21)–P(1)–C(31) = 107.1(1), C(21A)–P(1A)–C(31A) = 108.3(1).

et al.^[22] have determined the crystal structure of solvent-free $\{\text{K}[\text{PPh}_2]\}_n$ which contains seven molecules in the asymmetric unit.

ORTEP drawings of the molecular structures of the boron–phosphorus adducts $(\text{BBr}_3)\text{HPPH}_2$ (**4Br**) and $\text{BBr}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ (**5Br**) as well as of the phosphonium salts $[\text{H}_2\text{PPh}_2]\text{I}$ (**6**), $[\text{CH}_3(\text{H})\text{PPh}_2]\text{I}$ (**7**), and $[(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2]\text{I}$ (**8**)^[18,23] can be found in the Supporting Information. In all these compounds, the phosphorus atom is surrounded by four substituents. Important bond lengths and angles for comparison are listed in Table 1. In the case of **6** and **7**, the iodide ions are part of a complex network of P–H⋯I and Ph–H⋯I hydrogen bridges.

The phosphanylborohydride adduct $\text{K}(\text{18-crown-6})-[\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ (**9c**) crystallises in the monoclinic space group $P2_1/c$ (Figure 3).

Each K^+ ion is complexed by six oxygen atoms of a crown ether molecule and establishes two short and one significantly longer contact to the hydrogen atoms of one $[\text{BH}_3]$ fragment [K(1)–H(1A) = 2.683 Å, K(1)–H(1C) = 3.003 Å, K(1)⋯H(1B) = 3.452 Å]. Using Edelstein's correlation^[24] of metal–boron distances as a measure of the denticity of borohydride groups, values of 1.6 ± 0.1 Å and 1.36 ± 0.06 Å are estimated for the ionic radii of bidentate and tridentate borohydride ligands, respectively. Thus, B⋯K distances of about 3.25 Å and 3.01 Å are to be expected for $\text{K}-\mu_2\text{-BH}_3\text{R}$ and $\text{K}-\mu_3\text{-BH}_3\text{R}$ coordination modes (ionic radius of octacoordinated K^+ = 1.65 Å^[25]). Since the B(1)⋯

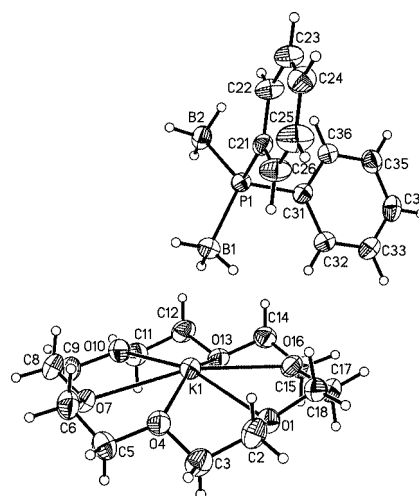
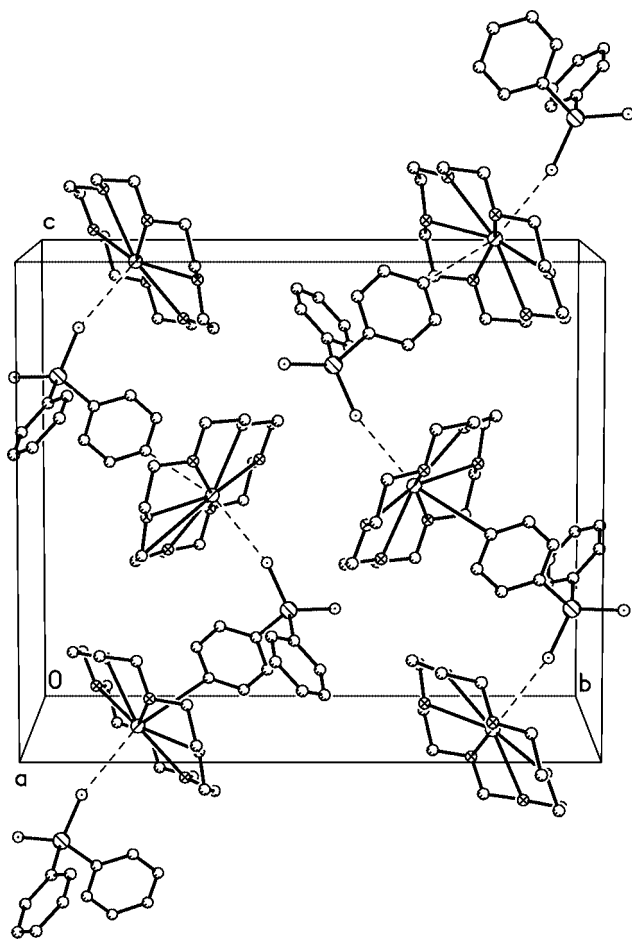


Figure 3. Molecular structure and numbering scheme of compound **9c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level. Selected bond lengths [Å] and bond angles [°]: P(1)–B(1) = 1.930(2), P(1)–B(2) = 1.940(2), P(1)–C(21) = 1.829(2), P(1)–C(31) = 1.831(2), C(34)–K(1)[#] = 3.372(2), K(1)–H(1A) = 2.683, K(1)⋯H(1B) = 3.452, K(1)–H(1C) = 3.003, B(1)⋯K(1) = 3.205; B(1)–P(1)–B(2) = 116.3(1), C(21)–P(1)–C(31) = 100.2(1). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: $x, -y + 1/2, z - 1/2$ ([#]).

K(1) distance in **9c** amounts to 3.205 Å, it may be concluded that $[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]^-$ acts as bidentate ligand toward the potassium cation which is the most common binding mode in metal borohydrides.^[24] Further short contacts between the phenyl carbon atom C(34) and the neighbouring potassium ion K(1)[#] [C(34)–K(1)[#] = 3.372(2) Å] stabilize the molecular packing as zig-zag chains in the crystal lattice (Figure 4).

Looking at the series of compounds **1c**, **4Br**, **5Br**, **6**, **7**, **8**, and **9c**, it is our goal to find out whether differences in the electron-density distribution at phosphorus can be correlated to systematic trends in the key structural parameters of these molecules (cf. Table 1). To this end we are considering the P–C_i bond lengths and the C_i–P–C_{i'} bond angles of the PPh₂ fragments first. According to Bent's rule,^[26] a tetracoordinate atom A directs hybrids of greater p character toward more electronegative substituents S and S' which in turn leads to smaller S–A–S' bond angles. In this context, lone pairs on atoms not involved in multiple bonds are in a first approximation viewed as residing in tetrahedral hybrid orbitals. Deviations from perfect sp³ hybridisation that occur are in a direction that concentrates s character in the lone-pair orbitals. This effect normally becomes more pronounced as the number of unshared electron pairs about the heavy atom increases.^[26]

The K^+ -coordinated $[\text{PPh}_2]^-$ ion of **1c** shows a more acute C_i–P–C_{i'} angle [107.1(1)°] than the free $[\text{PPh}_2]^-$ ion [108.3(1)°], however, the actual difference of 1.2(1)° is very small. One reason for this seeming violation of Bent's rule could be that the interaction of P(1) with the two potassium ions is merely electrostatic in nature and thus has no pronounced effect on the orbital composition of the phosphorus atom. In the case of the two BBr_3 adducts **4Br** and **5Br**,

Figure 4. Crystal packing diagram of compound **9^c**.

we find a significantly smaller C_i-P-C_i' angle for the methyl derivative [**4Br**: $110.8(2)^\circ$, **5Br**: $106.5(5)^\circ$]. Given the well-known positive inductive effect of the CH_3 substituent, this indicates a higher p character in the P–Ph bonds of **5Br** than in those of **4Br**. Within the series **6** \rightarrow **7** \rightarrow **8**, only small differences between the individual C_i-P-C_i' angles are observed, which, moreover, do not follow a systematic trend since the respective angle in the mixed compound **7** does

not interpolate that of the doubly protonated molecule **6** and the doubly methylated compound **8**. By far the most pronounced deviation of C_i-P-C_i' from the ideal tetrahedral angle is observed in the adduct $K(18\text{-crown-6})[(BH_3)_2PPh_2]$ (**9^c**). In line with Bent's rule, the value of $100.2(1)^\circ$, as compared to $107.6(2)^\circ$ in $[(CH_3)_2PPh_2]I$ (**8**), points towards a high degree of p character in the P– C_i bond orbitals of **9^c**. This interpretation is supported by the fact that the corresponding P– C_i bond lengths are significantly elongated [cf. **9^c**: $1.829(2)$ Å/ $1.831(2)$ Å; **8**: $1.794(3)$ Å]. In contrast to a priori expectations, they are even longer and the C_i-P-C_i' angle is more acute than in the potassium phosphide **1** [$1.807(2)$ Å to $1.817(2)$ Å; average value for C_i-P-C_i' : 107.7°].

NMR Spectroscopy: The most characteristic NMR parameters of the compounds **1–9** are compiled in Table 2.

For comparability and solubility reasons, all NMR spectra were run at ambient temperature (300 K). However, as $[H_2PPh_2]I$ (**6**) appeared to be largely dissociated in $CDCl_3$ solution under these conditions, the compounds **6** and **7** have also been investigated at low temperature (233 K) in order to shift the dissociation–association equilibrium to the adduct side (low-temperature data included in Table 2). In order to assess the relative degree of s and p character in the P–E bonding orbitals (E = H, C, B), we will mainly rely on the corresponding $^1J_{PE}$ coupling constants. Common wisdom has it that NMR coupling constants via a certain bond are governed by the Fermi contact term, which increases with increasing s character of the respective bond. We are aware of the fact that $^1J_{PE}$ values may change their sign upon going from one compound to another. In such cases, a correlation of $^1J_{PE}$ with the s character of the P–E bond is not possible until the signs of the coupling constants are known. We have not determined any relative sign data, however, it is firmly established in the literature that $^1J_{PB}$ coupling constants in phosphane–boranes^[27] as well as $^1J_{PH}$ coupling constants^[28] are generally positive. $^1J_{PC}$ coupling constants tend to be negative in three-coordinate phosphanes (cf. PPh_3 : $^1J_{PC} = -12.5$ Hz) and positive in compounds containing four-coordinate phosphorus centres (cf. $[PPh_4]^+$: $^1J_{PC} = +88.4$ Hz).^[28] For a detailed description

Table 2. Selected NMR parameters of compounds **1–9**; solvents: THF (**1–5Br**, **9**), $CDCl_3$ (**6–8**); upfield shifts are denoted by a minus sign and downfield shifts by a plus sign.

	Nucleus	Chemical shift values [ppm] ($^1J_{PX}$ [Hz])				
		^{31}P	^{11}B ($^1J_{PB}$)	$P-^1H$ ($^1J_{PH}$)	$P-^{13}C_i$ ($^1J_{PC}$)	$P-^{13}CH_3$ ($^1J_{PC}$)
1	$K[PPh_2]$	–9.8	–	–	157.1 (56.0)	–
2	$HPPPh_2$	–39.5	–	5.11 (215.7)	135.4 (10.7)	–
3	CH_3PPh_2	–26.1	–	–	140.8 (10.0)	12.9 (12.0)
4H	$BH_3(H)PPh_2$	1.7	–40.0 (42)	6.16 (380.8)	127.6 (56.2)	–
4Br	$BBr_3(H)PPh_2$	–13.6	–17.1 (142)	6.97 (444.4)	121.3 (65.7)	–
5H	$BH_3(CH_3)PPh_2$	11.5	–37.9 (55)	–	131.9 (54.8)	11.4 (40.0)
5Br	$BBr_3(CH_3)PPh_2$	–9.2	–14.6 (150)	–	124.2 (68.2)	7.1 (48.7)
6	$[H_2PPh_2]I$	–31.0 ^[a]	–	9.91 (530.6) ^[a]	128.0 (83.0) ^[a]	–
7	$[CH_3(H)PPh_2]I$	–5.2 ^[a]	–	9.87 (521.7) ^[a]	115.9 (85.4) ^[a]	7.1 (53.8) ^[a]
8	$[(CH_3)_2PPh_2]I$	21.9	–	–	120.5 (87.6)	11.4 (56.4)
9	$K[(BH_3)_2PPh_2]$	–11.1	–34.6 (64)	–	140.2 (38.5)	–

[a] Recorded at 233 K.

of the effect of electron lone pairs on nuclear spin–spin coupling constants, the reader is referred to the work of Gil and Philipsborn.^[29]

At first, we are considering systematic changes in the NMR parameters of the three Lewis bases HPPH_2 (**2**), CH_3PPh_2 (**3**), and $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$ upon variation of the coordinated acid. Drake et al. have determined the P–H proton chemical shifts for five series of $\text{BX}_3\text{--P(H)RR}'$ adducts ($\text{R/R}' = \text{H/H}, \text{CD}_3/\text{H}, \text{CD}_3/\text{CD}_3, \text{Ph/H}, \text{Ph/Ph}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[14] As a general trend within any of the five groups, the shielding of the proton on phosphorus was found to decrease in a manner parallel to the accepted order of Lewis acidity ($\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$). Consistently, we observe a downfield shift of the P–H resonance along the series P(H)Ph_2 (**2**; $\delta = 5.11$) \rightarrow $\text{BH}_3\text{--P(H)Ph}_2$ (**4H**; $\delta = 6.16$) \rightarrow $\text{BBr}_3\text{--P(H)Ph}_2$ (**4Br**; $\delta = 6.97$) \rightarrow $[\text{CH}_3\text{--P(H)Ph}_2]^+$ (**7**; $\delta = 9.87$) \rightarrow $[\text{H--P(H)Ph}_2]^+$ (**6**; $\delta = 9.91$). Parallel to that, $^1J_{\text{PH}}$ becomes larger, thereby indicating an increasing degree of s character in the P–H bond. Moreover, the absolute value of the coupling constant $^1J_{\text{PC}_i}$ between phosphorus and the *ipso* carbon atoms of the attached phenyl rings also increases in the same order: **2** (10.7 Hz) $<$ **4H** (56.2 Hz) $<$ **4Br** (65.7 Hz) $<$ **7** (85.4 Hz) \approx **6** (83.0 Hz). A similar trend in the $^1J_{\text{PC}}$ values of the P–CH₃ and the P–Ph fragments is evident within the series of methylphosphane adducts: **3** $<$ **5H** $<$ **5Br** $<$ **7** $<$ **8** (Table 2). Thus, there is obviously an increase in s character in the P–H and P–C bonding orbitals of **2** and **3** upon adduct formation. Concomitantly, an increase in the p character of the phosphorus lone pair has to be postulated as it becomes involved in dative bonding. In line with the isovalent hybridisation hypothesis,^[26] the p character of the donor–acceptor bond is more pronounced when more Lewis acidic electrophiles are coordinated. Of special interest is an evaluation of the characteristic NMR parameters of the isoelectronic donors $\text{P(CH}_3\text{)Ph}_2$ (**3**) and $[\text{P(BH}_3\text{)Ph}_2]^-$ after coordination of $[\text{BH}_3]$, H^+ , and $[\text{CH}_3]^+$, respectively. As far as the $^{31}\text{P--}^{13}\text{C}_i$ coupling constants are concerned, we obtain qualitatively similar results for both ligands with $^1J_{\text{PC}_i}$ being consistently smaller in the $[\text{BH}_3]$ adducts as compared to the protonated or methylated derivatives {cf. $\text{K}[\text{BH}_3\text{--P(BH}_3\text{)Ph}_2]$ (**9**), $\text{H--P(BH}_3\text{)Ph}_2$ (**4H**), $\text{CH}_3\text{--P(BH}_3\text{)Ph}_2$ (**5H**): $^1J_{\text{PC}_i} = 38.5$ Hz, 56.2 Hz, 54.8 Hz; $\text{BH}_3\text{--P(CH}_3\text{)Ph}_2$ (**5H**), $[\text{H--P(CH}_3\text{)Ph}_2]\text{I}$ (**7**), $[\text{CH}_3\text{--P(CH}_3\text{)Ph}_2]\text{I}$ (**8**): $^1J_{\text{PC}_i} = 54.8$ Hz, 85.4 Hz, 87.6 Hz}.

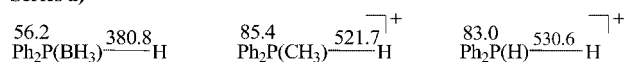
The ^{31}P NMR resonances within the series P(H)Ph_2 (**2**), $\text{BH}_3\text{--P(H)Ph}_2$ (**4H**), $\text{BBr}_3\text{--P(H)Ph}_2$ (**4Br**), and $[\text{CH}_3\text{--P(H)Ph}_2]\text{I}$ (**7**) possess chemical shift values of $\delta = -39.5$ ppm, 1.7 ppm, -13.6 ppm, and -5.2 ppm, respectively (Table 2). This observation is in agreement with the known fact that in most cases quaternisation of phosphanes leads to a downfield shift of the ^{31}P NMR signal as the shielding effect of the lone pair is removed.^[13] Deshielding is most pronounced after coordination of the isoelectronic and isosteric Lewis acids $[\text{BH}_3]$ and $[\text{CH}_3]^+$. Adduct formation of P(H)Ph_2 with BBr_3 leads to a smaller downfield shift. Within the series of $\text{P(CH}_3\text{)Ph}_2$ adducts, the following ^{31}P NMR shifts are observed (Table 2): **3** ($\delta = -26.1$), **5H** ($\delta = 11.5$), **5Br** ($\delta = -9.2$), **8** ($\delta = 21.9$). Thus, substitution of P–

CH_3 for P–H results in a general deshielding of the respective ^{31}P nucleus. The isosteric couples **4H/7**, **5H/8**, and **8/9** deserve special attention. The ^{31}P NMR resonance of $\text{H--P(BH}_3\text{)Ph}_2$ (**4H**) is shifted by 6.9 ppm to lower field as compared to the resonance of $[\text{H--P(CH}_3\text{)Ph}_2]\text{I}$ (**7**). However, this order is reversed and the absolute difference increases ($\Delta\delta = -10.4$) in the case of $\text{CH}_3\text{--P(BH}_3\text{)Ph}_2$ (**5H**; $\delta = 11.5$) vs. $[\text{CH}_3\text{--P(CH}_3\text{)Ph}_2]\text{I}$ (**8**; $\delta = 21.9$). Finally, the largest shift difference ($\Delta\delta = -33.0$) is found between $\text{K}[\text{BH}_3\text{--P(BH}_3\text{)Ph}_2]$ (**9**; $\delta = -11.1$) and $[\text{CH}_3\text{--P(CH}_3\text{)Ph}_2]\text{I}$ (**8**; $\delta = 21.9$).

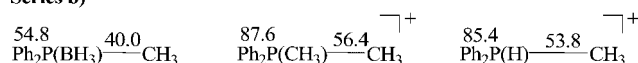
^{11}B NMR spectroscopy reveals a slight downfield shift of the boron nucleus upon going from **4H** ($\delta = -40.0$) to **5H** ($\delta = -37.9$) and **9** ($\delta = -34.6$). A qualitatively similar effect is observed for the couple **4Br/5Br** (Table 2).

In the second stage, we will now consider three groups of aggregates of the ligands P(H)Ph_2 (**2**), $\text{P(CH}_3\text{)Ph}_2$ (**3**), and $[\text{P(BH}_3\text{)Ph}_2]^-$ in which the Lewis acid is kept constant (Figure 5). Special emphasis is placed on the $^1J_{\text{DA}}$ coupling constants (D and A = donor and acceptor nuclei, respectively) because they are a property of the donor–acceptor bond in question and thus likely to provide insight into the relative base strengths of the three phosphorus donors. The proton adducts (series a, Figure 5) show similar $^1J_{\text{PH}}$ values for the P(H)Ph_2 and $\text{P(CH}_3\text{)Ph}_2$ ligand and a much smaller value in $\text{H--P(BH}_3\text{)Ph}_2$. The same is true for $^1J_{\text{PC}}$ in the $[\text{CH}_3]^+$ adducts of series b (Figure 5).

Series a)



Series b)



Series c)

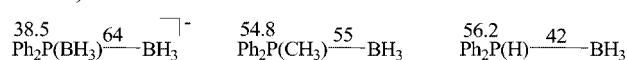


Figure 5. Systematic trends in the $^1J_{\text{DA}}$ and $^1J_{\text{PC}_i}$ coupling constants along three series of $[\text{P(BH}_3\text{)Ph}_2]^-$, $\text{P(CH}_3\text{)Ph}_2$, and P(H)Ph_2 adducts.

Thus, compared to the neutral phosphane ligands, $[\text{P(BH}_3\text{)Ph}_2]^-$ is able to provide an electron pair of higher p character such that the charge density is more strongly polarized in the direction of the acceptor orbital. This interpretation most likely holds also for the $[\text{BH}_3]$ adducts of series c (Figure 5) even though $^{31}\text{P--}^{11}\text{B}$ coupling via the dative bond is now *larger* in $\text{K}[\text{BH}_3\text{--P(BH}_3\text{)Ph}_2]$ (**9**) and *smaller* in $\text{BH}_3\text{--P(H)Ph}_2$ (**4H**), and $\text{BH}_3\text{--P(CH}_3\text{)Ph}_2$ (**5H**). Here, the decisive factor is the rehybridisation of $[\text{BH}_3]$ as it moves from a planar sp^2 configuration to a tetrahedral sp^3 arrangement. As a consequence, we are facing two opposing trends:^[14] When phosphane forms an adduct, the phosphorus orbital involved in bond formation decreases in s character. On the other hand, the stronger the donor–acceptor interaction, the more pyramidalized the coordinated borane which in turn results in more B(2s) character being diverted into the P–B bond. Despite of the fact that

a quantitative assessment of these two competing factors is obviously difficult, an empirical correlation between the magnitude of $^1J_{\text{PB}}$ and dative bond strength became evident from several studies on $[\text{BH}_3]$ adducts of selected series employing smoothly varying phosphane ligands.^[14,30–32] Based on the development of $^1J_{\text{PB}}$ coupling constants along the sequence **4H** (42 Hz), **5H** (55 Hz), and **9** (64 Hz) we therefore confidently assign the highest Lewis basicity to the phosphanylborohydride ligand $[\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]^-$ (note that for $\text{Li}[(\text{BH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$ a coupling constant $^1J_{\text{PB}} = 107$ Hz has been published,^[33] which is even larger than $^1J_{\text{PB}}$ of **9**).

To test this hypothesis, two displacement experiments have been carried out and monitored by ^{31}P NMR spectroscopy. First, we investigated an equimolar mixture of $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ (**9**) and CH_3PPh_2 (**3**) in THF. Even after prolonged storage of the NMR vessel at ambient temperature, no transfer of $[\text{BH}_3]$ with formation of $\text{K}[\text{BH}_3\text{PPh}_2]$ and $\text{BH}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ (**5H**) was observable. The result remained the same at higher temperatures. In contrast, between $\text{BH}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ (**5H**) and $\text{K}[\text{BH}_3\text{PPh}_2]$ a reaction to CH_3PPh_2 (**3**) and $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ (**9**) takes place already at ambient temperature (ca. 10% conversion after 2 d). Heating of the sample to a temperature of 50 °C for 2 h leads to ca. 50% conversion.

Conclusion

Based on NMR spectroscopy ($^1J_{\text{PB}}$ values) and displacement experiments we come to the conclusion that the phosphanylborohydride ligand $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$ possesses a higher Lewis basicity towards $[\text{BH}_3]$ than its neutral isoelectronic and isostructural congener $\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$. Moreover, NMR spectroscopy ($^1J_{\text{PB}}$, $^1J_{\text{PH}}$, and $^1J_{\text{PC}_i}$ values) and X-ray crystallography ($\text{C}_r\text{--P--C}_i'$ angles; C_i = *ipso* carbon atom of the phenyl ring) on selected adducts of the ligands HPPH_2 , CH_3PPh_2 , and $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$ indicate $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$ to form dative bonds of the highest p character within this series. Consequently, $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$ is best suited to direct the charge density of its electron lone pair in the direction of the acceptor orbital of a coordinated Lewis acid.

Experimental Section

General Considerations: All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out under dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (THF, diethyl ether, toluene) or sodium-lead alloy (pentane, hexane) prior to use. NMR spectra were recorded with Bruker AMX 250 or AMX 400 spectrometers. Approximately 0.1 mL of C_6D_6 was added to all samples recorded in undeuterated THF (0.6 mL) to provide a lock signal. ^1H - and ^{13}C NMR shifts are reported relative to tetramethylsilane and were referenced against residual solvent peaks (C_6D_6 : $\delta = 7.16$, C_6D_6 : $\delta = 128.06$; CHCl_3 : $\delta = 7.26$, CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm).^[34] ^{11}B NMR spectra were referenced against external $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$. ^{31}P NMR spectra are reported relative to external H_3PO_4 (85%). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, vtr = virtual triplet, q = quartet, dq = doublet of quartets, m = multiplet, br. = broad, n.o. =

signal not observed, *i* = *ipso*, *o* = *ortho*, *m* = *meta*, *p* = *para*. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the J. W. Goethe University, Frankfurt/Main, Germany.

Materials: Lithium and potassium metal, PPh_3 , CH_3PPh_2 (**3**), $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ solution (1 mol/L in THF) and 18-crown-6 were purchased from Aldrich or Fluka and used as received. HPPH_2 (**2**) was obtained through reductive cleavage of triphenylphosphane with lithium powder in THF and subsequent hydrolysis and distillation as described by Bianco and Doronzo.^[35]

Synthesis of $\text{K}[\text{PPh}_2]$ (1**):** The compound was obtained through deprotonation of HPPH_2 (**2**; 320 mg, 1.72 mmol) with potassium metal (120 mg, 3.07 mmol) in THF (5 mL). The resulting orange solution was decanted from excess potassium and directly used for the NMR measurements. X-ray quality crystals of **1**·18-crown-6 (**1c**) were grown by gas-phase diffusion of diethyl ether into a THF solution containing $\text{K}[\text{PPh}_2]$ and an equimolar amount of 18-crown-6. ^1H NMR (THF, 250.13 MHz): $\delta = 6.42$ (tr, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, H-*p*), 6.73 (vtr, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4 H, H-*m*) 7.40–7.49 (m, 4 H, H-*o*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, 62.90 MHz): $\delta = 118.6$ (br., C-*p*), 127.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, C-*m*), 129.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.6$ Hz, C-*o*), 157.1 (br. d, $^1J_{\text{PC}} = 56.0$ Hz, C-*i*) ppm. ^{31}P NMR (THF, 161.98 MHz): $\delta = -9.8$ (s) ppm.

Synthesis of $\text{BH}_3(\text{H})\text{PPh}_2$ (4H**):** To a solution of HPPH_2 (2.53 g, 13.5 mmol) in THF (10 mL) was added a calibrated solution (1 mol/L) of $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in THF (13.5 mL, 13.5 mmol) at -78 °C with stirring. After the mixture had been warmed to ambient temperature overnight, all volatiles were removed in vacuo. The resulting oily residue was purified by column-chromatography (50 g silica-gel; eluent: hexane/toluene, 1:1). After evaporation of the eluate, the resulting oil of **4H** was triturated with pentane whereupon it solidified to give a colourless waxy material. Yield: 2.29 g (85%). ^1H NMR (THF, 400.13 MHz): $\delta = 1.15$ (q, $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz, 3 H, BH_3), 6.16 (dq, $^1J_{\text{PH}} = 380.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1 H, PH), 7.19–7.30 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.51–7.65 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ^{11}B NMR (THF, 128.38 MHz): $\delta = -40.0$ (dq, $^1J_{\text{PB}} = 42$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, 62.90 MHz): $\delta = 127.6$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.2$ Hz, C-*i*), 129.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, C-*m*), 131.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, C-*p*) 133.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, C-*o*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, 161.98 MHz): $\delta = 1.7$ (m) ppm.

Synthesis of $\text{BBr}_3(\text{H})\text{PPh}_2$ (4Br**):** The compound was synthesised from BBr_3 (320 mg, 1.28 mmol) and HPPH_2 (230 mg, 1.24 mmol) in hexane (5 mL) as described in the literature.^[14] Yield: 489 mg (92%). X-ray-quality crystals were grown by gas-phase diffusion of pentane into a solution of **4Br** in toluene. Since the compound is not stable in THF for extended periods of time, NMR measurements have to be carried out immediately after sample preparation. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BBr}_3\text{P}$ (436.72): calcd. C 33.00, H 2.54; found: C 33.15, H 2.50. ^1H NMR (THF, 400.13 MHz): $\delta = 6.97$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 444.4$ Hz, 1 H, PH), 7.31–7.39 (m, 4 H, H-*m*), 7.43–7.48 (m, 2 H, H-*p*), 7.76–7.84 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ^{11}B NMR (THF, 128.38 MHz): $\delta = -17.1$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 142$ Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, 100.62 MHz): $\delta = 121.3$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 65.7$ Hz, C-*i*), 129.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz, C-*m*), 133.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, C-*p*), 134.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, C-*o*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF, 161.98 MHz): $\delta = -13.6$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 142$ Hz) ppm.

Synthesis of $\text{BH}_3(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$ (5H**):** To a solution of CH_3PPh_2 (270 mg, 1.35 mmol) in THF (2 mL) was added a calibrated solution (1 mol/L) of $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in THF (1.3 mL, 1.3 mmol) at -78 °C with stirring. After the mixture had been warmed to ambient temperature overnight, all volatiles were removed in vacuo. **5H** was obtained in essentially quantitative yield as a colourless oil. ^1H NMR (THF, 250.13 MHz): $\delta = 1.03$ (q, 3 H, BH_3), 1.66 (d, $^2J_{\text{PH}}$

= 10.0 Hz, 3 H, CH₃), 7.18–7.31 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.51–7.63 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ¹¹B NMR (THF, 128.38 MHz): δ = -37.9 (dq, ¹J_{PB} = 55 Hz, ¹J_{BH} = 99 Hz) ppm. ¹³C{¹H} NMR (THF, 62.90 MHz): δ = 11.4 (d, ¹J_{PC} = 40.0 Hz, CH₃), 129.0 (d, ³J_{PC} = 9.8 Hz, C-*m*), 131.2 (d, ⁴J_{PC} = 2.4 Hz, C-*p*), 131.9 (d, ¹J_{PC} = 54.8 Hz, C-*i*), 132.2 (d, ²J_{PC} = 9.6 Hz, C-*o*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (THF, 161.98 MHz): δ = 11.5 (m) ppm.

Synthesis of BBr₃(CH₃)PPh₂ (5Br): The compound was synthesised from CH₃PPh₂ (235 mg, 1.17 mmol) and BBr₃ (302 mg, 1.21 mmol) in hexane (5 mL) following a published procedure.^[16] Yield: 487 mg

(90%). X-ray quality crystals were grown by gas-phase diffusion of pentane into a solution of **5Br** in toluene. C₁₃H₁₃BBr₃P (450.74): calcd. C 34.64, H 2.91; found: C 34.41, H 2.79. ¹H NMR (THF, 400.13 MHz): δ = 2.11 (d, ²J_{PH} = 11.9 Hz, 3 H, CH₃), 7.28–7.34 (m, 4 H, H-*m*), 7.39–7.44 (m, 2 H, H-*p*), 7.74–7.80 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ¹¹B NMR (THF, 128.38 MHz): δ = -14.6 (d, ¹J_{PB} = 150 Hz) ppm. ¹³C{¹H} NMR (THF, 100.62 MHz): δ = 7.1 (d, ¹J_{PC} = 48.7 Hz, CH₃), 124.2 (d, ¹J_{PC} = 68.2 Hz, C-*i*), 129.2 (d, ³J_{PC} = 10.9 Hz, C-*m*), 132.9 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz, C-*p*), 134.3 (d, ²J_{PC} = 8.1 Hz, C-*o*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (THF, 161.98 MHz): δ = -9.2 (q, ¹J_{PB} = 150 Hz) ppm.

Table 3. Crystallographic data for compounds **1^c**, **4Br**, **5Br**, **6**, **7**, and **9^c**.

	1^c	4Br	5Br
Formula	C ₂₄ H ₃₄ KO ₆ P	C ₁₂ H ₁₁ BBr ₃ P	C ₁₃ H ₁₃ BBr ₃ P
<i>F</i> _w	488.58	436.72	450.74
Colour, shape	orange, block	colourless, plate	colourless, block
Temperature [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.5151(7)	10.2401(3)	32.935(5)
<i>b</i> [Å]	14.8018(7)	8.7189(3)	7.074(1)
<i>c</i> [Å]	32.593(2)	32.686(2)	13.842(2)
<i>a</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	96.286(5)	90	100.25(1)
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5042.4(5)	2918.3(2)	3173.4(8)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.287	1.988	1.887
<i>F</i> (000)	2080	1664	1728
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.310	8.378	7.708
Crystal size [mm]	0.49 × 0.46 × 0.42	0.28 × 0.26 × 0.13	0.28 × 0.26 × 0.24
Reflections collected	20677	46394	8766
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	9044 (0.0392)	3151 (0.0887)	2800 (0.1247)
Data/restraints/parameters	9044/0/577	3151/0/159	2800/0/163
GOOF on <i>F</i> ²	0.981	1.077	1.102
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0423, 0.1043	0.0391, 0.1046	0.0839, 0.2000
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0599, 0.1122	0.0419, 0.1073	0.0981, 0.2116
Largest diff. peak and hole [e ⁻ Å ⁻³]	0.688 and -0.404	0.951 and -0.643	1.345 and -2.047
	6	7	9^c
Formula	C ₁₂ H ₁₂ IP	C ₁₃ H ₁₄ IP	C ₂₄ H ₄₀ B ₂ KO ₆ P
<i>F</i> _w	314.09	328.11	516.25
Colour, shape	colourless, block	colourless, block	colourless, block
Temperature [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.8460(5)	16.2294(7)	8.4076(10)
<i>b</i> [Å]	14.3281(9)	9.6942(3)	19.714(2)
<i>c</i> [Å]	9.8352(6)	17.1034(6)	16.867(2)
<i>a</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	99.437(5)	90	96.674(10)
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1229.7(1)	2690.9(2)	2776.7(6)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.697	1.620	1.235
<i>F</i> (000)	608	1280	1104
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.695	2.467	0.284
Crystal size [mm]	0.37 × 0.33 × 0.25	0.27 × 0.25 × 0.24	0.48 × 0.46 × 0.43
Reflections collected	19524	57301	11881
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	2229 (0.0363)	3902 (0.0384)	5347 (0.0739)
Data/restraints/parameters	2229/0/136	3902/0/141	5347/0/309
GOOF on <i>F</i> ²	1.087	1.298	0.871
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0161, 0.0389	0.0297, 0.0706	0.0404, 0.0950
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0175, 0.0395	0.0312, 0.0724	0.0549, 0.0982
Largest diff. peak and hole [e ⁻ Å ⁻³]	0.289 and -0.439	0.493 and -0.560	0.611 and -0.460

Synthesis of [H₂PPh₂]I (6): For the synthesis of **6**, HPPPh₂ (322 mg, 1.73 mmol) was treated with excess HI in toluene (3 mL) at -78 °C. Yield: 429 mg (80%). Crystals suitable for X-ray crystallography formed when a concentrated CHCl₃ solution of **6** was slowly cooled to -30 °C. C₁₂H₁₂IP (314.09): calcd. C 45.89, H 3.85; found: C 46.16, H 3.83. ¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300 K): δ = 5.8 (very br., 2 H, PH₂), 7.41–7.56 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.73–7.84 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 233 K): δ = 7.45–7.85 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.94–8.15 (m, 4 H, H-*o*), 9.91 (br. d, 2 H, PH₂) ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 300 K): broad, poorly resolved signals. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 233 K): 128.0 (d, ¹J_{PC} = 83.0 Hz, C-*i*), 129.2 (d, ³J_{PC} = 13.2 Hz, C-*m*), 131.1 (d, ²J_{PC} = 11.8 Hz, C-*o*), 133.4 (d, ⁴J_{PC} = 1.6 Hz C-*p*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.98 MHz, 300 K): δ = -34.2 (br. s) ppm. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.98 MHz, 233 K): δ = -31.0 (tr, ¹J_{PH} = 530.6 Hz) ppm.

Synthesis of [CH₃(H)PPh₂]I (7): Following a published procedure,^[17] CH₃PPh₂ (336 mg, 1.68 mmol) was treated with excess HI in toluene (3 mL) at -78 °C. Yield: 385 mg (70%). Crystals suitable for X-ray crystallography formed when a concentrated CHCl₃ solution of **7** was slowly cooled to -30 °C. C₁₃H₁₄IP (328.11): calcd. C 47.59, H 4.30; found: C 47.82, H 4.53. ¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 300 K): δ = 2.58 (d, ²J_{PH} = 14.7 Hz, 3 H, CH₃), 7.51–7.61 (m, 4 H, H-*m*), 7.64–7.73 (m, 2 H, H-*p*), 7.91–8.03 (m, 4 H, H-*o*), 10.1 (d, ¹J_{PH} = 521.7 Hz, 1 H, PH) ppm. ¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz, 233 K): δ = 2.57 (dd, ²J_{PH} = 14.6 Hz, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 3 H, CH₃), 7.47–8.01 (m, 10 H, H-*olmp*), 9.87 (d, ¹J_{PH} = 521.7 Hz, 1 H, PH) ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 300 K): δ = 7.7 (d, ¹J_{PC} = 54.1 Hz, CH₃), 116.8 (d, ¹J_{PC} = 84.9 Hz, C-*i*), 130.3 (d, ³J_{PC} = 13.2 Hz, C-*m*), 133.3 (d, ²J_{PC} = 10.9 Hz, C-*o*), 135.1 (d, ⁴J_{PC} = 3.1 Hz, C-*p*) ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz, 233 K): δ = 7.1 (d, ¹J_{PC} = 53.8 Hz, CH₃), 115.9 (d, ¹J_{PC} = 85.4 Hz, C-*i*), 130.2 (d, ³J_{PC} = 13.1 Hz, C-*m*), 133.0 (d, ²J_{PC} = 10.8 Hz, C-*o*), 135.1 (br., C-*p*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.98 MHz, 300 K): δ = -4.7 (s) ppm. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.98 MHz, 233 K): δ = -5.2 (s) ppm.

Synthesis of [(CH₃)₂PPh₂]I (8): The compound was synthesised following a published procedure^[36] via the reaction of HPPPh₂ (204 mg, 1.10 mmol) with ICH₃ (217 mg, 1.53 mmol) in THF (4 mL). Yield: 353 mg (94%). Crystals suitable for X-ray crystallography formed when a concentrated CHCl₃ solution of **8** was slowly cooled to -30 °C. C₁₄H₁₆IP (342.15): calcd. C 49.15, H 4.71; found: C 48.92, H 4.58. ¹H NMR (CDCl₃, 250.13 MHz): δ = 2.88 (d, ²J_{PH} = 13.9 Hz, 3 H, CH₃), 7.60–7.79 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.83–7.95 (m, 4 H, H-*o*) ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ = 11.4 (d, ¹J_{PC} = 56.4 Hz, CH₃), 120.5 (d, ¹J_{PC} = 87.6 Hz, C-*i*), 130.3 (d, ³J_{PC} = 12.8 Hz, C-*m*), 132.3 (d, ²J_{PC} = 10.7 Hz, C-*o*), 135.0 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz, C-*p*) ppm. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.98 MHz): δ = 21.9 (s) ppm.

Synthesis of K[(BH₃)₂PPh₂] (9): To a solution of 435 mg K[BH₃PPh₂] (1.82 mmol) in THF (5 mL) was added a calibrated solution (1 mol/L) of BH₃·THF (1.8 mL, 1.8 mol) at -78 °C with stirring. After 30 min, the cooling bath was removed and the reaction mixture warmed to ambient temperature with subsequent stirring for another 60 min. All volatiles were removed in vacuo and the resulting colourless solid was washed twice with pentane (2 mL). Yield: 423 mg (92%). X-ray quality crystals were grown by gas-phase diffusion of diethyl ether onto a solution containing K[(BH₃)₂PPh₂] and an equimolar amount of 18-crown-6. C₂₄H₄₀B₂KO₆P (516.25): calcd. C 55.84, H 7.81; found C 55.38, H 7.63. ¹H NMR (THF, 250.13 MHz): δ = 1.0 (q, ¹J_{BH} = 89 Hz, 6 H, BH₃), 7.00–7.10 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.74–7.85 (m, 4 H, H-*o*) ppm.

¹¹B{¹H} NMR (THF, 128.38 MHz): δ = -34.6 (d, ¹J_{PB} = 64 Hz, BH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (THF, 62.90 MHz): 127.4 (d, ³J_{PC} = 8.2 Hz, C-*m*), 127.9 (d, ⁴J_{PC} = 2.0 Hz, C-*p*), 133.4 (d, ²J_{PC} = 7.7 Hz, C-*o*), 140.2 (d, ¹J_{PC} = 38.5 Hz, C-*i*) ppm. ³¹P NMR (THF, 161.98 MHz): δ = -11.1 (m) ppm.

X-ray Structural Characterisation: Data collections were performed on a Stoe IPDS-II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo-*K*_α radiation. Empirical absorption corrections with the MULABS option^[37] in the program PLATON^[38] were performed. Equivalent reflections were averaged. The structures were solved by direct methods^[39] and refined with full-matrix least-squares on *F*² using the program SHELXL-97.^[40] Hydrogen atoms bonded to carbon and boron were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. H atoms bonded to phosphorus were refined isotropically. Details of the X-ray crystal structure analyses of **1^c**, **4Br**, **5Br**, **6**, **7**, and **9^c** are summarised in Table 3.

CCDC-290838 (for **1^c**), -290839 (for **4Br**), -290840 (for **5Br**), -290841 (for **6**), -290842 (for **7**), and -290843 (for **9^c**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Supporting Information (for details see the footnote on the first page of this article): ORTEP drawings of **4Br**, **5Br**, **6**, **7**, and **8**.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) for financial support.

- [1] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] C. T. Goralski, B. Singaram, C. J. Collins, J. R. Cuzens, M. Lanz, in: *ACS Symposium Series*, vol. 783 (Eds.: P. V. Ramachandran, H. C. Brown), American Chemical Society, Washington, DC, **2001**, pp. 18–32.
- [3] J.-M. Camus, J. Andrieu, P. Richard, R. Poli, C. Darcel, S. Jugé, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2061–2065.
- [4] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1514–1516.
- [5] T. Miura, H. Yamada, S. Kikuchi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1877–1880.
- [6] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116–5117.
- [7] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090–1099.
- [8] H. Dorn, C. A. Jaska, R. A. Singh, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2000**, 1041–1042.
- [9] A.-C. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1999**, 63–64.
- [10] W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1261–1266.
- [11] G. Müller, J. Brand, *Organometallics* **2003**, *22*, 1463–1467.
- [12] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8176–8177.
- [13] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**.
- [14] B. Rapp, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2868–2873.
- [15] M. A. Mathur, W. H. Myers, H. H. Sisler, G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 128–133.
- [16] M. L. Denniston, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1461–1464.
- [17] S. O. Grim, W. McFarlan, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2071–2074.
- [18] F. Dornhaus, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2005**, *61*, o1657–o1658.

- [19] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [20] K. Izod, W. McFarlane, B. V. Tyson, W. Clegg, R. W. Harrington, S. T. Liddle, *Organometallics* **2003**, *22*, 3684–3690.
- [21] O. Kühl, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 496–499.
- [22] A. G. Avent, D. Bonafoux, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2183–2190.
- [23] R. J. Staples, T. Carlson, S. Wang, J. P. Fackler Jr, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 498–500.
- [24] N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 297–299.
- [25] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [26] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [27] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in: *NMR Basic Principles and Progress*. (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), vol. 14: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, **1978**.
- [28] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen; Band 3; ^{31}P -NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1993**.
- [29] V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Res. Chem.* **1989**, *27*, 409–430.
- [30] A. H. Cowley, M. C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6815–6821.
- [31] R. W. Rudolph, C. W. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6821–6822.
- [32] R. Foester, K. Cohn, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2590–2593.
- [33] L. D. Schwartz, P. C. Keller, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 645–647.
- [34] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [35] V. D. Bianco, S. Doronzo, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 161–163.
- [36] H. J. Cristau, Y. Ribeill, *Synthesis* **1988**, *11*, 911–912.
- [37] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.
- [38] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [39] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [40] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, **1997**.

Received: December 20, 2005

Published Online: March 22, 2006

3.2 „A Comparative Study of Chalcogenated Phophanylborohydrides [EPPR₂BH₃]⁻ (R = Ph, tBu) and Triorganophosphane Chalcogenides EPh₂CH₃ (E = O, S, Se, Te)“

Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,

European Journal of Inorganic Chemistry **2006**, 5138-5147.

Anmerkung: Die in dieser Publikation diskutierten Verbindungen wurden vom Autor synthetisiert, NMR-spektroskopisch untersucht und kristallisiert.

A Comparative Study of Chalcogenated Phosphanylborohydrides $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$) and Triorganophosphane Chalcogenides EPPh_2CH_3 ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Franz Dornhaus,^[a] Michael Bolte,^[a] Hans-Wolfram Lerner,^[a] and Matthias Wagner*^[a]

Keywords: P ligands / Boranes / Ligand design / Chalcogens / Isoelectronic analogues

Chalcogenation of the phosphanylborohydrides $\text{K}(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$ and $\text{K}(\text{PtBu}_2\text{BH}_3)$ with N_2O , S_8 , Se_8 , and Te_8 leads to the corresponding species $\text{K}(\text{EPR}_2\text{BH}_3)$ in excellent yield ($\text{E} = \text{O}-\text{Te}$; $\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$). The parent systems as well as all the chalcogen derivatives have been structurally characterised as their 18-crown-6 adducts by X-ray crystallography. In the case of $[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{EPPh}_2\text{BH}_3]$ the anionic ligand binds to the K^+ ion through both its E atom and its BH_3 substituent. Significantly larger K–B distances together with shorter K–E contacts are observed in the sterically more congested *tert*-butyl derivatives $[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{EP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]$. Based on a comparison of characteristic NMR parameters (e.g. $^1\text{J}_{\text{P,B}}$, $^1\text{J}_{\text{P,C}}$) of $\text{K}(\text{EPPh}_2\text{BH}_3)$

and EPPh_2CH_3 , we come to the conclusion that the formal replacement of CH_3^+ by BH_3 leads to a significant increase in the p character of the E–P bond, which therefore indicates that $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ is better suited to direct electron density towards an acceptor atom than its triorganophosphane congener PPh_2CH_3 . In line with this interpretation, displacement experiments between $\text{K}(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$ and EPPh_2CH_3 ($\text{E} = \text{S}-\text{Te}$) resulted in the quantitative formation of $\text{K}(\text{EPPh}_2\text{BH}_3)$ and PPh_2CH_3 .

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2006)

Introduction

Organophosphanes are among the most abundant ligands in coordination chemistry,^[1] therefore much effort is still devoted to the design of improved phosphane ligand systems with customised steric and electronic properties. Of particular importance is a targeted tuning of the Lewis basicity of the phosphorus atom in triorganophosphanes (PR_3) by careful variation of the R substituents. For example, aryl substituents result in phosphanes of medium donor strength (cf. PPh_3), while more electron-releasing alkyl substituents lead to an increased σ -donor ability (cf. PEt_3).^[2] Given this background, it is interesting to explore whether replacement of an alkyl side-chain by the even less electronegative BH_3 fragment further promotes the capability of the phosphorus centre to deliver charge density to a coordinated acceptor atom. So far, the chemistry of such phosphanylborohydrides $[\text{PR}_2\text{BH}_3]^-$ has not been systematically developed, although a number of publications already exist that clearly prove the potential of phosphanylborohydrides in areas as diverse as the synthesis of polymeric materials containing group 13 and group 15 elements,^[3] the preparation of chiral organophosphanes,^[4–7] general coordination chemistry,^[8–10] and homogeneous catalysis.^[11] Our group

has recently reported an assessment of the relative Lewis basicities of $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$, PPh_2CH_3 and PPh_2H towards the Lewis acids H^+ , $[\text{CH}_3]^+$ and BH_3 .^[12] In the corresponding adducts the ligands were treated as σ -donors and effects of π -backbonding, which, if present, are only relevant in the BH_3 adducts,^[13] were neglected. The situation changes when triorganophosphane chalcogenides (EPR_3) and chalcogenated phosphanylborohydrides $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$ are included in the discussion. Especially in the case of phosphane oxides, the great stability of the OP group is most likely derived from multiple bonding. A nowadays widely accepted description of the multiple bond in the phosphoryl fragment suggests a donor–acceptor interaction between the electron lone-pair on phosphorus and the oxygen atom (σ -bond) superimposed by a transfer of electron density from two filled 2p orbitals on oxygen to a set of antibonding orbitals of e symmetry on the PR_3 fragment (π -bonds; *negative hyperconjugation*^[14]).^[15] Other theories, however, explain the short, strong and highly polar O– PR_3 bond by means of σ donation from P to O, which leads to a pronounced charge separation of the form $^-\text{O}-^+\text{PR}_3$ and, in turn, strengthens and shortens the O–P bond due to electrostatic attraction.^[16,17]

The purpose of this paper is to compare the structural and NMR spectroscopic properties of compounds $[\text{EPR}_2\text{BH}_3]^-$ with those of related triorganylphosphane chalcogenides. Electronegative groups on phosphorus are known^[18] to increase the degree of multiple bonding in OPR₃ compounds and it is therefore interesting to unveil

[a] Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt, Germany
Fax: +49-69-798-29260
E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de

Table 1. Key structural parameters of compounds **1^c**–**10^c** and **12**. In cases where the EPB fragment is disordered over two positions (E = O, S, Se, Te), the structural parameters of the molecule at the position with higher occupancy are given.

		P–E [Å]	P–B [Å]	P–C ^[a] [Å]	C–P–C' [°]	K–P/E [Å]	K···B [Å]	K–E–P [°]
1^c	[K(18-c-6)][PPh ₂ BH ₃]	–	1.960(6)	1.843(6)	101.2(2)	3.320(2)	3.162	–
2^c	[K(18-c-6)][OPPh ₂ BH ₃]	1.514(1)	1.908(2)	1.832(1)	100.4(1)	2.742(1)	3.583	104.2(1)
3^c	[K(18-c-6)][SPPH ₂ BH ₃]	1.987(4)	1.972(5)	1.822(9)	101.9(4)	3.365(4)	3.273	89.7(1)
4^c	[K(18-c-6)][SePPh ₂ BH ₃]	2.182(1)	1.907(6)	1.828(2)	102.3(1)	3.491(1)	3.266	87.6(1)
5^c	[K(18-c-6)][TePPh ₂ BH ₃]	2.398(1)	1.921(6)	1.830(2)	102.5(1)	3.680(1)	3.408	85.2(1)
6^c	[K(18-c-6)][P <i>t</i> Bu ₂ BH ₃]	–	1.956(12) ^[b]	1.882(12) ^[b]	109.7(5) ^[b]	4.92/4.94	3.029/3.133	–
7^c	[K(18-c-6)][OP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃]	1.525(2)	1.932(4)	1.879(2)	110.8(1)	2.524(2)	4.683	149.5(1)
8^c	[K(18-c-6)][SP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃]	2.011(1)	1.948(2)	1.880(2)	111.0(1)	3.297(1)	3.751	96.2(1)
9^c	[K(18-c-6)][SeP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃]	2.161(1)	1.982(3)	1.882(3)	111.0(2)	3.413(1)	4.114	97.3(1)
10^c	[K(18-c-6)][TeP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃]	2.412(1)	2.141(2)	1.889(2)	111.1(1)	3.796(1)	3.698	83.2(1)
12	OPPh ₂ CH ₃	1.494(2)	–	1.808(3) ^[c]	105.1(1) ^[d]	–	–	–

[a] Mean value. [b] Mean value of the two crystallographically independent molecules. [c] P–C(phenyl). [d] C(phenyl)–P–C'(phenyl).

1.6 ± 0.1 and 1.36 ± 0.06 Å are estimated for the ionic radii of didentate and tridentate borohydride ligands, respectively. Deduction of an effective ionic radius of a unidentate BH₄[−] group is less straightforward, however, mainly because of the greater flexibility of the M–H–B linkage (cf. $r(\text{BH}_4^-) = 2.23 \text{ \AA}$ in $[\text{Fe}(\eta^1\text{-BH}_4)\text{H}(\text{dmpe})_2]$; ^[20] $r(\text{BH}_4^-) = 1.92 \text{ \AA}$ in $[\text{Cu}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{PPh}_2\text{Me})_3]$; ^[20,21]). However, it has been suggested that if subtraction of the metal ionic radius from the M···B distance in a tetrahydroborate complex gives a value of 1.8 Å or greater, it is likely that the BH₄[−] ligand is unidentate.^[20] These data lead to the conclusion that K···B distances of about 3.5, 3.25 and 3.01 Å are to be expected for mono-, di and tridentate coordination modes, respectively (ionic radius of octacoordinate K⁺ = 1.65 Å^[22]).

We start our discussion of the molecular structures with a comparison of the two parent phosphanylborohydrides [K(18-c-6)][PPh₂BH₃] (**1^c**; Figure 1) and [K(18-c-6)-

[P*t*Bu₂BH₃] (**6^c**; Figure 2) which differ substantially in the steric demand of their organyl substituents. The K–P contact in compound **1^c** amounts to 3.320(2) Å and is thus significantly shorter than the sum (3.55 Å) of the van der Waals radius of phosphorus (1.9 Å^[23]) and the ionic radius of K⁺ [angle K–P–B = 68.1(2)°]. The corresponding K···B distance (3.162 Å) suggests an additional η²-coordination of the BH₃ fragment. In contrast to **1^c**, the K–P distances of 4.92 and 4.94 Å in **6^c** (two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit) and K–B–P angles of 149° and 166° clearly exclude any bonding interaction between K⁺ and the electron lone-pair at phosphorus. Similar to **1^c**, **6^c** features short K···B contacts in the solid state (3.133 and 3.029 Å). In one of the two molecules, K–B coordination is therefore somewhere between η² and η³, whereas the second ion-pair is linked by an η³-coordinated BH₃ fragment. The differences between the solid-state

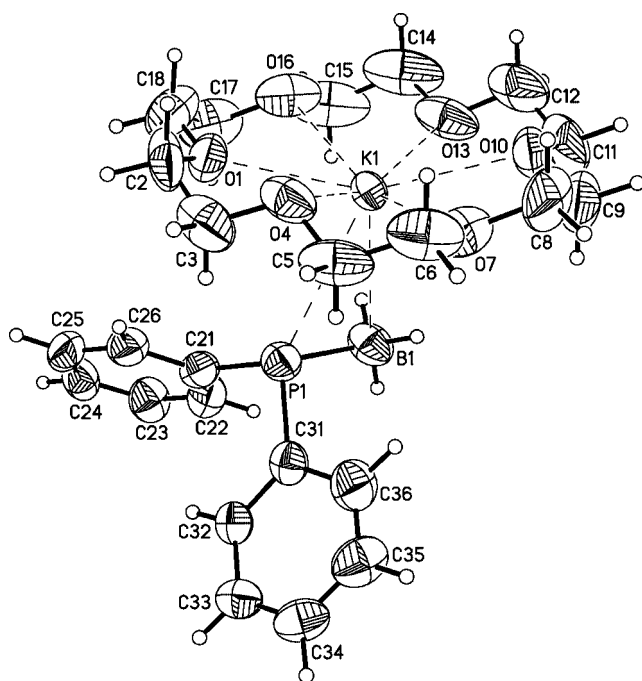


Figure 1. Molecular structure and numbering scheme of compound **1^c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level.

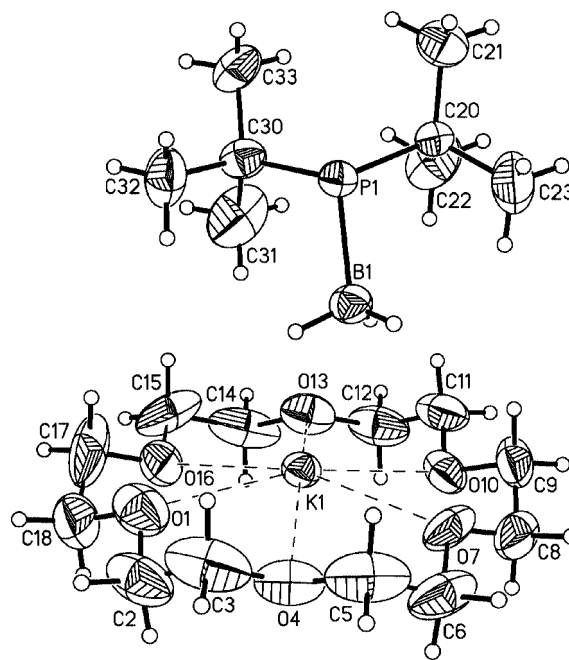


Figure 2. Molecular structure and numbering scheme of compound **6^c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level. Only one of the two crystallographically independent [K(18-c-6)][P*t*Bu₂BH₃] units is shown.

structures of **1^c** and **6^c** clearly originate from the fact that the bulky *tert*-butyl substituents in the latter compound force the phosphorus centre away from the $[\text{K}(18\text{-c-}6)]^+$ plane.

The $[\text{EPPh}_2\text{BH}_3]^-$ anions of **2^c**–**5^c** all coordinate to the K^+ ion through both their chalcogen atom and their BH_3 groups (η^2 in the case of the sulfur and selenium derivatives **3^c** and **4^c**, η^1 mode in the case of the oxygen and tellurium derivatives **2^c** and **5^c**; cf. $\text{K}\cdots\text{B}$ distances in Table 1). Replacement of phenyl by *tert*-butyl substituents (**7^c**–**10^c**) leads to longer $\text{K}\cdots\text{B}$ distances but shorter K-E bonds (the only exception is the K-Te bond of **10^c**, which is somewhat longer than the K-Te bond in **5^c**). Provided that the steric requirements are met, as in the case of **2^c**–**5^c**, it is thus apparent that BH_3 coordination to the K^+ ion can successfully compete with chalcogen binding. Even though the steric demand of two *tert*-butyl substituents in **7^c**–**10^c** precludes the close approach between K^+ and B required for the formation of $3\text{c-}2\text{e}$ KHB bonds, we nevertheless assume a significant electrostatic attraction between the negative partial charge residing on the BH_3 unit and the K^+ cation in the *tert*-butyl derivatives as well. As representative examples the molecular structures of $[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{OPPh}_2\text{BH}_3]$ (**2^c**), $[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{OP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]$ (**7^c**), $[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{TePPh}_2\text{BH}_3]$ (**5^c**) and $[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{TeP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3]$ (**10^c**) are shown in Figures 3, 4, 5 and 6, respectively.

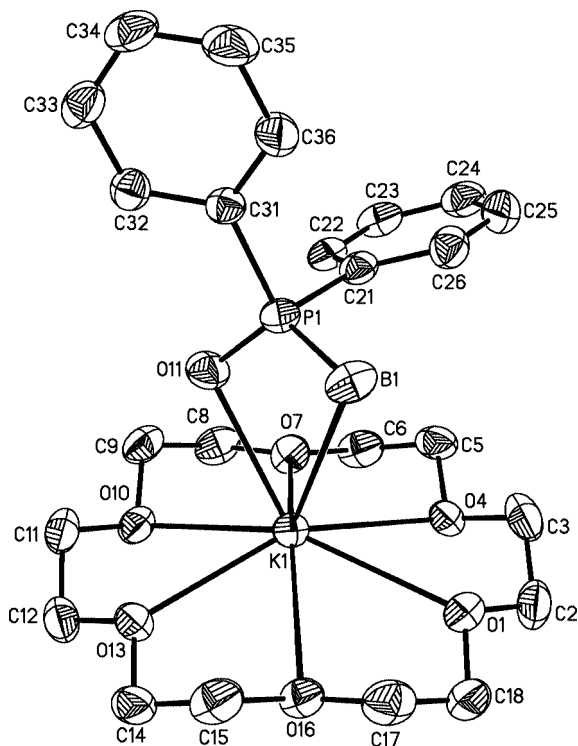


Figure 3. Molecular structure and numbering scheme of compound **2^c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level; hydrogen atoms omitted for clarity.

The vast majority of M-E-P angles in metal complexes of chalcogenophosphorylic ligands either fall in the range between 180° and 140° ($L_n\text{M-OPR}_3$) or 115° and 98° ($L_n\text{M-EPR}_3$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$).^[24] A similar trend is observed for our

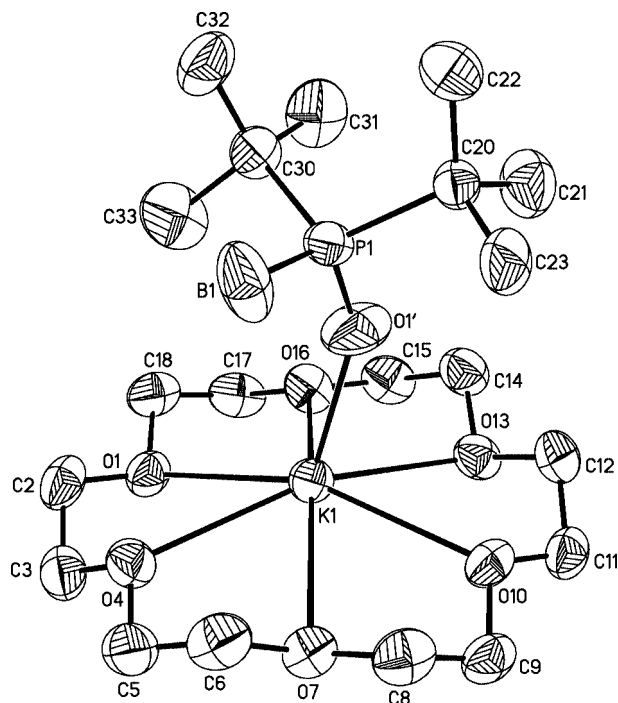


Figure 4. Molecular structure and numbering scheme of compound **7^c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level; hydrogen atoms omitted for clarity.

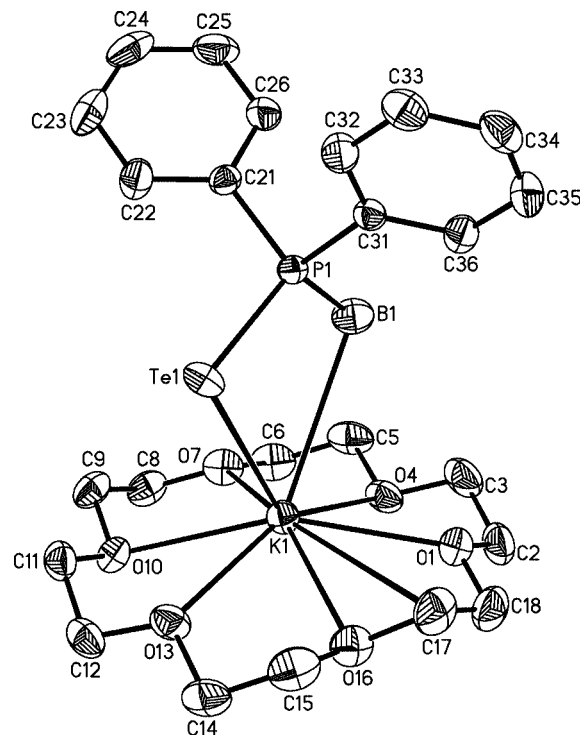


Figure 5. Molecular structure and numbering scheme of compound **5^c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level; hydrogen atoms omitted for clarity.

$[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{EPR}_2\text{BH}_3]$ derivatives in that the largest K-E-P angle within each of the two series is established by the oxo species. However, the *absolute* values of the K-E-P angles in $[\text{K}(18\text{-c-}6)][\text{EPR}_2\text{BH}_3]$ are generally much smaller

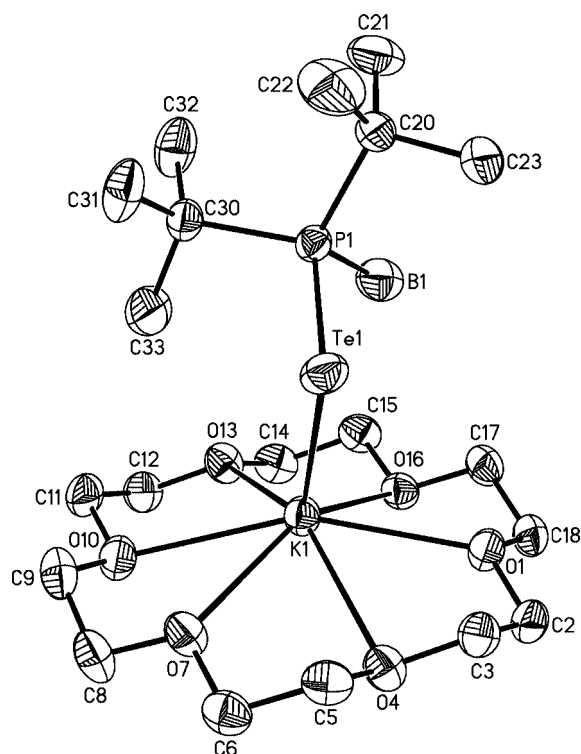


Figure 6. Molecular structure and numbering scheme of compound **10c**; thermal ellipsoids shown at the 50% probability level; hydrogen atoms omitted for clarity.

than those of the corresponding M–E–P angles in L_nM-EPR_3 , which is most likely the result of the auxiliary $K-H_3B$ interaction discussed above.

Looking at the series of compounds **2c**–**5c** and **7c**–**10c** as well as at related triorganylphosphane chalcogenides, it is our goal to find out whether differences in the electron density distribution at phosphorus can be correlated to systematic trends in key structural parameters such as the E–P and P–C bond lengths or the C–P–C' bond angles. For example, it is generally accepted^[25] that a tetracoordinate atom A directs hybrids of greater p character toward more electronegative substituents S and S', which, in turn, leads to smaller S–A–S' bond angles.

A comparison of E–P bond lengths in **2c**–**5c** with those of related molecules **7c**–**10c** reveals larger E–P distances in the *tert*-butyl derivatives **7c**, **8c** and **10c** (Table 1). However, the differences are very small, and in the case of the Se compounds the order is even reversed (**9c** < **4c**). Our negatively charged molecules $[EPPH_2BH_3]^-$ possess slightly longer E–P bonds than comparable neutral triorganophosphane chalcogenides (Table 2). This effect may either result from K^+ coordination^[26] or from the presence of the electron-releasing BH_3 fragment in **2c**–**5c**. Irrespective of whether $E \rightarrow P$ backbonding via *negative hyperconjugation* or electrostatic attraction in a highly polar E^+PR_3 adduct is the more adequate description of the E–P bond, both factors are likely less pronounced in compounds $K(EPR_2BH_3)$ than in EPR_2CH_3 as a consequence of the more negative formal charge on phosphorus in the BH_3 -containing mole-

cules. Correlations between the length of a polar bond determined in the solid state and the bond strength or bond order must, however, not be overemphasised because crystal packing effects also have to be taken into consideration. An interesting trend is evident for the C(phenyl)–P–C'(phenyl) angles, which are significantly more acute in the ionic species **2c**, **3c** and **4c** than in the neutral triorganophosphane chalcogenides (Table 2). Replacement of one organyl substituent by the BH_3 group thus results in an increased p character of the two remaining P–C(phenyl) bonds, which is in agreement with the isovalent hybridisation hypothesis.^[25] This conclusion is further supported by the fact that the P–C(phenyl) bond is considerably longer in **2c** [1.832(1) Å] than in $OPPh_2CH_3$ [**12**; 1.808(3) Å]. In the case of the heavier homologues **3c**/ $SPPH_3$ and **4c**/ $SePPh_3$, however, this bond length difference is levelled out to such an extent that it is no longer of diagnostic significance (Table 2).

Table 2. Comparison of the ionic species **2c**, **3c**, **4c**, and **5c** with their triorganyl analogues.

	P–E [Å]	P–C ^[a] [Å]	C–P–C' [°]	
2c	$[K(18-c-6)][OPPh_2BH_3]$	1.514(1)	1.832(1)	100.4(1)
12	$OPPh_2CH_3$	1.494(2)	1.808(3)	105.1(1)
3c	$[K(18-c-6)][SPPH_2BH_3]$	1.987(4)	1.822(9)	101.9(4)
	$SPPH_3$ ^[b]	1.950(3)	1.817(8)	105.7(6) ^[a]
4c	$[K(18-c-6)][SePPh_2BH_3]$	2.182(1)	1.828(2)	102.3(1)
	$SePPh_3$ ^[c]	2.106(1)	1.826(10)	105.7(7) ^[a]
5c	$[K(18-c-6)][TePPh_2BH_3]$	2.398(1)	1.830(2)	102.5(1)
	$TePPr_3$ ^[d]	2.363(1)	–	–
	TeP^tBu_3 ^[e]	2.368(4)	–	–

[a] Mean value. [b] Ref.^[45] [c] Ref.^[46] [d] Ref.^[47] [e] Ref.^[48]

NMR Spectroscopy

Characteristic NMR parameters of compounds **1**–**15** (Scheme 1) are compiled in Table 3. For comparability and solubility reasons, all NMR spectra were recorded at 300 K for thf solutions.

The phosphanylborohydrides $K(PPh_2BH_3)$ (**1**) and $K(P^tBu_2BH_3)$ (**6**) possess ^{31}P NMR shifts of $\delta = -28.8$ and 12.8 ppm, respectively, remarkably close to the values of the isoelectronic triorganylphosphanes PPh_2CH_3 (**11**; $\delta = -26.1$ ppm^[12]) and $P^tBu_2CH_3$ ($\delta = 11.3$ ppm). The pronounced deshielding of the ^{31}P NMR resonance upon going from the phenyl to the *tert*-butyl derivatives is attributable to the high steric demand of the alkyl substituents, which enforces a widening of the C–P–C' angles by an increased admixture of the 3s orbital to the P–C bond.^[18] As a consequence, the phosphorus lone-pair is depleted of s character and, in turn, loses some of its shielding effect. In the case of the tetra-coordinated chalcogen compounds the ^{31}P NMR resonances of the phenyl derivatives **2**–**5** also appear at higher field than the signals of the corresponding *tert*-butyl derivatives **7**–**10**. The shift difference lies between 30.0 ppm (**2/7**) and 64.6 ppm (**5/10**). We also note that varying the chalcogeno substituent has a much more pronounced effect on the resonance frequency of the ^{31}P nucleus in the

Table 3. Selected NMR parameters of compounds **1–15** in thf; upfield shifts are denoted by a minus sign and downfield shifts by a plus sign.

	Nucleus	^{31}P	^{11}B ($^1J_{\text{P,B}}$)	E ($^1J_{\text{P,E}}$)	δ [ppm] (1J [Hz])	
					P- $^{13}\text{C}_i$ ($^1J_{\text{P,C}}$)	P- $^{13}\text{CH}_3$ ($^1J_{\text{P,C}}$)
1	K(PPh ₂ BH ₃)	-28.8	-30.1 (32.1)	-	150.2 (20.1)	-
2	K(OPPh ₂ BH ₃)	64.0	-35.7 (98.7)	-	145.4 (54.0)	-
3	K(SPPPh ₂ BH ₃)	42.1	-31.3 (78.2)	-	143.3 (44.3)	-
4	K(SePPh ₂ BH ₃)	21.8	-30.3 (67.0)	-264.5 (544)	141.3 (40.1)	-
5	K(TePPh ₂ BH ₃)	-30.9	-28.1 (51.2)	-509.3 (1249)	139.6 (35.5)	-
6	K(P <i>t</i> Bu ₂ BH ₃)	12.8	-34.7 (33.8)	-	32.4 (12.5)	-
7	K(OP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃)	94.0	-39.4 (100.6)	-	34.8 (30.1)	-
8	K(SP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃)	76.6	-35.3 (80.8)	-	35.2 (21.6)	-
9	K(SeP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃)	68.4	-34.4 (72.9)	-379.8 (514)	34.0 (17.0)	-
10	K(TeP <i>t</i> Bu ₂ BH ₃)	33.7	-32.2 (64.3)	-782.0 (1170)	32.4 (12.5)	-
11	PPh ₂ CH ₃	-26.1	-	-	140.8 (10.0)	12.9 (12.0)
12	OPPh ₂ CH ₃	28.3	-	-	135.8 (99.8)	16.2 (73.2)
13	SPPPh ₂ CH ₃	35.8	-	-	135.7 (81.2)	21.4 (60.1)
14	SePPh ₂ CH ₃	24.3	-	-305.7 (744)	134.4 (73.1)	21.9 (53.3)
15	TePPh ₂ CH ₃	25.6	-	-554.5 (s)	-	-

borohydride derivatives **2–5** and **7–10** than in the triorgano-phosphane chalcogenides **12–15** (Table 3).

The ^{11}B NMR shifts of **1–10** range from $\delta = -28.1$ (**5**) to -39.4 ppm (**7**) and are typical of phosphane–borane adducts.^[27]

$^1J_{\text{P,X}}$ coupling constants are valuable diagnostic tools for an assessment of the degree of s character in the P–X bonding orbitals (X = B, C, Se, Te).^[28] In many cases, linear correlations between both parameters have been established. This can easily be rationalised if we assume that NMR coupling constants via a certain bond are governed by the Fermi contact term, which increases with increasing s orbital admixture to the respective bond.^[28] Moreover, the magnitude of $^1J_{\text{P,B}}$ coupling constants in phosphane–borane adducts serves as a qualitative measure of the strength of the P–B bond.^[13,29–31] Looking at the coupling constants via the P–B ($^1J_{\text{P,B}}$), P–CH₃ ($^1J_{\text{P,C}}$) and P–C(phenyl) bonds ($^1J_{\text{P,C}_i}$), there is always the same qualitative trend: all these coupling constants increase substantially upon attachment of chalcogeno substituents to the phosphorus centres of the parent molecules K(PPh₂BH₃) (**1**), K(P*t*Bu₂BH₃) (**6**) and PPh₂CH₃ (**11**). This effect is strongest for the oxo systems **2**, **7** and **12** and decreases monotonously along the series O > S > Se > Te. From these data it becomes evident that P–E bond formation is accompanied by an increase in s character of the P–BH₃/P–CH₃ and P–C(phenyl) bonds. Concomitantly, the former phosphorus lone-pair gains p character as it becomes involved in covalent bonding to the chalcogen atom. In line with Bent's rule,^[25] this gain is most pronounced for compounds containing the chalcogen atom of highest electronegativity (O); it is intermediate for S and Se and least pronounced for the chalcogen atom of lowest electronegativity (Te). Interestingly, the $^1J_{\text{P,X}}$ values of the sulfur derivatives **3**, **8** and **13** are consistently larger than those of the corresponding Se-containing species **4**, **9** and **14** even though the electronegativity of S ($\chi = 2.44$ ^[23]) is smaller than the electronegativity of Se ($\chi = 2.48$ ^[23]). It is thus obvious that additional effects have to be taken into account for a more detailed understanding of trends in the

$^1J_{\text{P,X}}$ constants and that the degree of E→P π backbonding in particular must not be neglected. Differences in the $^1J_{\text{P,B}}$ values of species K(EPPPh₂BH₃) and K(E*t*Bu₂BH₃) bearing the same kind of atom E become larger with increasing atomic number of E. Thus, the influence of the organic substituents on the strength of the P–B bond is smallest in the oxo derivatives and most pronounced in the tellurium species.

The ^{77}Se and ^{125}Te NMR spectra of **4**, **5**, **9**, **10**, **14** and **15**^[32] were measured and the data included in Table 3. Triorganophosphane selenides are known to possess $^1J_{\text{P,Se}}$ coupling constants in the range between 700 and 1100 Hz.^[28] For SePPh₂CH₃ (**14**) we have determined a chemical shift value of -305.7 ppm with a $^1J_{\text{P,Se}}$ coupling constant of 744 Hz. Formal replacement of CH₃ by BH₃ (**14** → **4**) leads to a downfield shift of the ^{77}Se resonance by 41.2 ppm (**4**: $\delta = -264.5$ ppm) together with a decrease of the absolute value of the coupling constant by 200 Hz (**4**: $^1J_{\text{P,Se}} = 544$ Hz).

Conclusions

Two complete series of chalcogenated phosphanylborohydrides K(EPR₂BH₃) (E = O–Te; R = Ph, *t*Bu) have been synthesised and all compounds investigated by NMR spectroscopy and X-ray crystallography (in the latter case as 18-crown-6 adducts). In all cases the molecules contain a P–B bond and there is no migration of BH₃ from the phosphorus to the chalcogen atom. A comparison of characteristic structural [e.g. E–P bond lengths, C(phenyl)–P–C'(phenyl) bond angles] and NMR spectroscopic (e.g. $^1J_{\text{P,X}}$ coupling constants; X = B, C, Se, Te) parameters of the isoelectronic and isostructural species [EPPPh₂BH₃][–] and EPPPh₂CH₃ leads to the conclusion that [PPh₂BH₃][–] directs a σ orbital of higher p character towards the respective chalcogen atom than PPh₂CH₃. All trends in the above mentioned parameters are nicely correlated to the changes in the electronegativities of the atoms E, as predicted by

Bent's rule.^[25] We have already found similar correlations in pure σ adducts of $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ and PPh_2CH_3 ,^[12] which leads us to the conclusion that no influence of $\text{E} \rightarrow \text{P}$ backbonding is discernible in our study.

All structural and NMR spectroscopic data indicate the $\text{E}-\text{P}$ bonds to be stronger with $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$ than with PPh_2CH_3 as ligand. This conclusion is supported by the fact that the telluride $\text{K}(\text{TePPh}_2\text{BH}_3)$ is isolable in good yield whereas $\text{TePPh}_2\text{CH}_3$ forms from a thf solution of PPh_2CH_3 and Te_∞ only in trace amounts in a dynamic equilibrium. Moreover, displacement experiments between $\text{K}(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$ and EPPH_2CH_3 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) resulted in the quantitative formation of $\text{K}(\text{EPPH}_2\text{BH}_3)$ and PPh_2CH_3 . A similar reaction between $\text{K}(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$ and OPPh_2CH_3 does not take place (thf, 65 °C, 18 h), most likely due to kinetic rather than thermodynamic reasons. As in triorganylphosphanes the *tert*-butyl derivative $[\text{PtBu}_2\text{BH}_3]^-$ appears to be an even better Lewis base than its counterpart $[\text{PPh}_2\text{BH}_3]^-$, most likely for both electronic (+I effect of alkyl substituents) and steric (widening of the $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ angle due to steric crowding) reasons.

From an inspection of the molecular structures of $[\text{K}(18\text{-c-6})][\text{EPPH}_2\text{BH}_3]$ it becomes evident that $[\text{EPPH}_2\text{BH}_3]^-$ ligands have to be considered as potentially chelating, with one donor site being the chalcogen atom E and the second the BH_3 moiety, which can bind to a metal centre through its hydride substituents. We are presently systematically exploring the potential of phosphanylborohydrides as anionic analogues of triorganophosphanes in coordination chemistry.

Experimental Section

General Considerations: All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (thf, diethyl ether, toluene) or sodium-lead alloy (pentane, hexane) prior to use. NMR spectra were recorded with Bruker AMX 250, DPX 250, AV 300 and AV 400 spectrometers. Approximately 0.1 mL of C_6D_6 was added to all samples recorded in undeuterated thf (0.6 mL) to provide a lock signal. ^1H and ^{13}C NMR shifts are reported relative to tetramethylsilane and were referenced against residual solvent peaks ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: $\delta = 7.16$, C_6D_6 : $\delta = 128.06$ ppm; CHCl_3 : $\delta = 7.26$, CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm).^[33] ^{11}B NMR spectra were referenced against external $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ^{31}P NMR spectra against external H_3PO_4 (85%) and ^{77}Se NMR spectra against external concentrated aqueous H_2SeO_3 ($\delta = 1300$ ppm vs. Me_2Se).^[34] ^{125}Te NMR spectra were referenced against external concentrated aqueous H_6TeO_6 ($\delta = 712$ ppm vs. Me_2Te).^[35] Abbreviations: s = singlet, d = doublet, q = quartet, dq = doublet of quartets, m = multiplet, n.r. = multiplet expected in the NMR spectrum but not resolved, *i* = *ipso*, *o* = *ortho*, *m* = *meta*, *p* = *para*. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the J. W. Goethe-University, Frankfurt/Main, Germany.

Materials: Lithium, PPh_3 , PPh_2CH_3 , PtBu_2H , KH , N_2O , S_8 , Se_∞ , Te_∞ , $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ solution (1 M in thf) and 18-crown-6 were purchased from Aldrich or Fluka and used as received. HPPH_2 was obtained by reductive cleavage of triphenylphosphane with lithium powder

in thf and subsequent hydrolysis and distillation following a literature procedure.^[36] The BH_3 adduct HPPH_2BH_3 was synthesised as described previously.^[12] The same procedure was also used to make $\text{HP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3$.^[37] The phosphane chalcogenides EPPH_2CH_3 (**12–15**) were synthesised by the reaction of PPh_2CH_3 with H_2O_2 , S_8 , grey Se_∞ or Te_∞ in thf at room temperature.^[38–40] $\text{TePPh}_2\text{CH}_3$ could not be obtained in pure form; the ^{31}P NMR spectrum of the yellow reaction mixture showed a yield of approximately 6% of the target compound (dynamic equilibrium between $\text{TePPh}_2\text{CH}_3$, Te_∞ and PPh_2CH_3).

Synthesis of $\text{K}(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$ (1): A solution of HPPH_2BH_3 (2.29 g, 11.4 mmol) in thf (5 mL) was added to a suspension of KH (480 mg, 12.0 mmol) in thf (10 mL) with stirring at -78 °C. The mixture was then warmed to room temp. overnight. After filtration from residual KH , all volatiles were removed in vacuo. The resulting yellow oily residue solidified upon treatment with pentane. Yield: 2.40 g (88%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 0.9$ (m, 3 H, BH_3), 6.79–6.87 (m, 2 H, *H-p*), 6.90–6.98 (m, 4 H, *H-m*), 7.41–7.49 (m, 4 H, *H-o*) ppm. ^{11}B NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -30.1$ ppm (dq, $^1J_{\text{P,B}} = 32.1$, $^1J_{\text{B,H}} = 89.9$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 124.5$ (n.r., *C-p*), 127.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 5.1$ Hz, *C-m*), 133.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 14.0$ Hz, *C-o*), 150.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 20.1$ Hz, *C-i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = -28.8$ ppm (m). $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BKO}_6\text{P}$ (502.42): calcd. C 57.37, H 7.42; found C 57.25, H 7.39.

Synthesis of $\text{K}(\text{OPPh}_2\text{BH}_3)$ (2): A solution of **1** (479 mg, 2.01 mmol) in thf (5 mL) was stirred at room temp. under an atmosphere of N_2O until the gas evolution had entirely stopped and the pale-yellow colour had disappeared (ca. 5 min). All volatiles were then removed in vacuo to give a colourless crystalline solid. Yield: 500 mg (98%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 0.9$ (m, 3 H, BH_3), 7.03–7.13 (m, 6 H, *H-m,p*), 7.64–7.75 (m, 4 H, *H-o*) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -35.7$ ppm (d, $^1J_{\text{P,B}} = 98.7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 127.8$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 8.4$ Hz, *C-m*), 128.7 (n.r., *C-p*), 130.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.9$ Hz, *C-o*), 145.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 54.0$ Hz, *C-i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 101.25 MHz): $\delta = 64.0$ ppm (m). $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BKO}_7\text{P}$ (518.42): calcd. C 55.60, H 7.19; found C 55.65, H 7.20.

Synthesis of $\text{K}(\text{SPPH}_2\text{BH}_3)$ (3): A solution of **1** (476 mg, 2.00 mmol) in thf (5 mL) was added to a suspension of S_8 (70 mg, 2.18 mmol S_1) in thf (6 mL) with stirring at -78 °C. The mixture was then warmed to room temp. overnight. All volatiles were removed in vacuo and the resulting pale-yellow solid was triturated with toluene (2×5 mL). Yield: 513 mg (95%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 1.3$ (m, 3 H, BH_3), 7.20–7.30 (m, 6 H, *H-m,p*), 8.11–8.23 (m, 4 H, *H-o*) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -31.3$ ppm (d, $^1J_{\text{P,B}} = 78.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 127.3$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 9.6$ Hz, *C-m*), 128.2 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, *C-p*), 131.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 10.1$ Hz, *C-o*), 143.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 44.3$ Hz, *C-i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 42.1$ ppm (m). $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BKO}_6\text{PS}$ (534.48): calcd. C 53.93, H 6.98; found C 53.34, H 6.52.

Synthesis of $\text{K}(\text{SePPh}_2\text{BH}_3)$ (4): A solution of **1** (500 mg, 2.10 mmol) in thf (5 mL) was added with stirring at -78 °C to a suspension of grey Se_∞ (166 mg, 2.10 mmol Se_1) in thf (2 mL). The mixture was warmed to room temp. overnight whereupon the Se_∞ completely dissolved. All volatiles were then removed in vacuo. The resulting pale-yellow solid was triturated with pentane (2 mL). Yield: 613 mg (92%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 1.4$ (m, 3 H, BH_3), 6.95–7.11 (m, 6 H, *H-m,p*), 7.93–8.05 (m, 4 H, *H-o*) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -30.3$ ppm (d, $^1J_{\text{P,B}} = 67.0$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 127.3$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 9.6$ Hz, *C-m*), 128.5 (n.r., *C-p*), 132.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, *C-o*),

141.3 (d, $^1J_{PC} = 40.1$ Hz, C-*i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 21.8$ ppm (m). ^{77}Se NMR (thf, 47.69 MHz): $\delta = -264.5$ ppm (d, $^1J_{PSe} = 544$ Hz). $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BKO}_6\text{PSe}$ (581.38): calcd. C 49.58, H 6.41; found C 49.11, H 6.03.

Synthesis of $\text{K}(\text{TePPh}_2\text{BH}_3)$ (5): A solution of **1** (414 mg, 1.74 mmol) in thf (6 mL) was added to a suspension of Te_2 (222 mg, 1.74 mmol Te_1) in thf (4 mL) with stirring at -78°C . The mixture was then warmed to room temp. overnight. The resulting yellow solution was filtered and all volatiles removed in vacuo. The remaining yellow solid was triturated with pentane (2 mL). Yield: 605 mg (95%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 1.8$ (m, 3 H, BH_3), 6.93–7.09 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.89–8.00 (m, 4 H, H-*o*) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -28.1$ ppm (d, $^1J_{PB} = 51.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 127.3$ (d, $^3J_{PC} = 9.5$ Hz, C-*m*), 128.5 (n.r., C-*p*), 133.5 (d, $^2J_{PC} = 9.6$ Hz, C-*o*), 139.6 (d, $^1J_{PC} = 35.5$ Hz, C-*i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = -30.9$ ppm (m). $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 78.88 MHz): $\delta = -509.3$ ppm (d, $^1J_{PTe} = 1249$ Hz). $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BKO}_6\text{PTe}$ (630.02): calcd. C 45.75, H 5.92; found C 45.53, H 5.65.

Synthesis of $\text{K}(\text{PrBu}_2\text{BH}_3)$ (6): A solution of $\text{HP}(\text{PrBu}_2\text{BH}_3)$ (1.14 g, 7.12 mmol) in thf (5 mL) was added to a suspension of KH (290 mg, 7.23 mmol) in thf (6 mL) with stirring at -78°C . The mixture was then warmed to room temp. overnight. After filtration from residual KH all volatiles were removed in vacuo. Yield: 1.15 g (82%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 0.28$ (q, $^1J_{BH} = 88$ Hz, 3 H, BH_3), 1.16 (d, $^3J_{PH} = 9.8$ Hz, 18 H, CH_3) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -34.7$ ppm (d, $^1J_{PB} = 33.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 29.6$ (d, $^2J_{PC} = 2.8$ Hz, CH_3), 32.4 (d, $^1J_{PC} = 12.5$ Hz, CCH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 12.8$ ppm (m). $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{BKO}_6\text{P}$ (462.44): calcd. C 51.94, H 9.81; due to the extreme air and moisture sensitivity of the compound a decent elemental analysis was not obtained, even from a single crystalline sample.

Synthesis of $\text{K}(\text{OPrBu}_2\text{BH}_3)$ (7): A solution of **6** (240 mg, 1.21 mmol) in thf (3 mL) was stirred at room temp. under an atmosphere of N_2O until the gas evolution had entirely stopped (ca. 5 min). After all volatiles had been removed in vacuo, the product was obtained as a colourless crystalline solid. Yield: 255 mg (98%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 0.4$ (m, 3 H, BH_3), 1.14 (d, $^3J_{PH} = 11.2$ Hz, 18 H, CH_3) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -39.4$ ppm (d, $^1J_{PB} = 100.6$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 27.8$ (d, $^2J_{PC} = 2.3$ Hz, CH_3), 34.8 (d, $^1J_{PC} = 30.1$ Hz, CCH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 94.0$ ppm (m). $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{BKO}_7\text{P}$ (478.44): calcd. C 50.21, H 9.48; found C 49.97, H 9.58.

Synthesis of $\text{K}(\text{SPrBu}_2\text{BH}_3)$ (8): A solution of **6** (283 mg, 1.43 mmol) in thf (3 mL) was added to a suspension of S_8 (48 mg, 1.50 mmol S_1) in thf (3 mL) with stirring at -78°C . The mixture was then warmed to room temp. overnight. After all volatiles had been removed in vacuo, the resulting colourless solid was triturated with pentane (2×2 mL). Yield: 322 mg (98%). ^1H NMR (thf, 300.03 MHz): $\delta = 0.52$ (q, $^1J_{BH} = 92$ Hz, 3 H, BH_3), 1.19 (d, $^3J_{PH} = 12.0$ Hz, 18 H, CH_3) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 96.26 MHz): $\delta = -35.3$ ppm (d, $^1J_{PB} = 80.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 28.5$ (d, $^2J_{PC} = 2.9$ Hz, CH_3), 35.2 (d, $^1J_{PC} = 21.6$ Hz, CCH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 121.46 MHz): $\delta = 76.6$ ppm (q, $^1J_{PB} = 80.8$ Hz). $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{BKO}_6\text{PS}$ (494.50): calcd. C 48.58, H 9.17; found C 48.68, H 9.23.

Synthesis of $\text{K}(\text{SePrBu}_2\text{BH}_3)$ (9): A solution of **6** (279 mg, 1.41 mmol) in thf (3 mL) was added to a suspension of grey Se_2 (111 mg, 1.41 mmol Se_1) in thf (2 mL) with stirring at -78°C . The mixture was then warmed to room temp. overnight, whereupon the

Se_2 dissolved completely. The reaction mixture was evaporated to dryness in vacuo and the resulting colourless solid triturated with pentane (2 mL). Yield: 357 mg (91%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 0.75$ (q, $^1J_{BH} = 93$ Hz, 3 H, BH_3), 1.27 (d, $^3J_{PH} = 12.6$ Hz, 18 H, CH_3) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -34.4$ ppm (d, $^1J_{PB} = 72.9$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 29.0$ (d, $^2J_{PC} = 3.0$ Hz, CH_3), 34.0 (d, $^1J_{PC} = 17.0$ Hz, CCH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 68.4$ ppm (m). ^{77}Se NMR (thf, 76.30 MHz): $\delta = -379.8$ ppm (d, $^1J_{PSe} = 514$ Hz). $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{BKO}_6\text{PSe}$ (541.40): calcd. C 44.37, H 8.38; found C 44.35, H 8.50.

Synthesis of $\text{K}(\text{TePrBu}_2\text{BH}_3)$ (10): A solution of **6** (302 mg, 1.52 mmol) in thf (3 mL) was added to a suspension of Te_2 (195 mg, 1.53 mmol Te_1) in thf (3 mL) with stirring at -78°C . The mixture was then warmed to room temp. overnight. The resulting yellow solution was filtered and all volatiles removed in vacuo. The yellow solid residue was triturated with pentane (2×2 mL). Yield: 490 mg (99%). ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 1.2$ (m, 3 H, BH_3), 1.34 (d, $^3J_{PH} = 12.8$ Hz, 18 H, CH_3) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 128.38 MHz): $\delta = -32.2$ ppm (d, $^1J_{PB} = 64.3$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 29.6$ (d, $^2J_{PC} = 2.8$ Hz, CH_3), 32.4 (d, $^1J_{PC} = 12.5$ Hz, CCH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 33.7$ ppm (m). $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 78.88 MHz): $\delta = -782.0$ (d, $^1J_{PTe} = 1170$ Hz). $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{BKO}_6\text{PTe}$ (590.04): calcd. C 40.71, H 7.69; found C 40.38, H 7.27.

OPPh₂CH₃ (12): ^1H NMR (thf, 400.13 MHz): $\delta = 1.80$ (d, $^2J_{PH} = 13.4$ Hz, 3 H, CH_3), 7.20–7.30 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.66–7.74 (m, 4 H, H-*o*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 16.2$ (d, $^1J_{PC} = 73.2$ Hz, CH_3), 128.8 (d, $^3J_{PC} = 11.7$ Hz, C-*m*), 130.9 (d, $^2J_{PC} = 9.6$ Hz, C-*o*), 131.6 (d, $^4J_{PC} = 2.8$ Hz, C-*p*), 135.8 (d, $^1J_{PC} = 99.8$ Hz, C-*i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 28.3$ ppm (s).

SPPh₂CH₃ (13): ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 2.04$ (d, $^2J_{PH} = 13.3$ Hz, 3 H, CH_3), 7.19–7.30 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.69–7.79 (m, 4 H, H-*o*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 21.4$ (d, $^1J_{PC} = 60.1$ Hz, CH_3), 128.7 (d, $^3J_{PC} = 12.1$ Hz, C-*m*), 131.2 (d, $^2J_{PC} = 10.6$ Hz, C-*o*), 131.3 (d, $^4J_{PC} = 2.7$ Hz, C-*p*), 135.7 (d, $^1J_{PC} = 81.2$ Hz, C-*i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 35.8$ ppm (s).

SePPh₂CH₃ (14): ^1H NMR (thf, 250.13 MHz): $\delta = 2.24$ (d, $^2J_{PH} = 13.6$ Hz, 3 H, CH_3), 7.21–7.28 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.71–7.79 (m, 4 H, H-*o*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 62.90 MHz): $\delta = 21.9$ (d, $^1J_{PC} = 53.3$ Hz, CH_3), 128.7 (d, $^3J_{PC} = 12.1$ Hz, C-*m*), 131.4 (d, $^4J_{PC} = 2.9$ Hz, C-*p*), 131.6 (d, $^2J_{PC} = 10.8$ Hz, C-*o*), 134.4 (d, $^1J_{PC} = 73.1$ Hz, C-*i*) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 24.3$ ppm (s, $^1J_{PSe} = 744$ Hz). ^{77}Se NMR (thf, 76.31 MHz): $\delta = -305.7$ ppm (d, $^1J_{PSe} = 744$ Hz).

TePPh₂CH₃ (15): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 161.98 MHz): $\delta = 25.6$ ppm (s). $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (thf, 126.19 MHz): $\delta = -554.5$ ppm (s).

X-ray Structural Characterisation: Data collections were performed on a Stoe IPDS-II two-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo-K_α radiation (see Tables 4 and 5). Empirical absorption corrections were performed with the MULABS option^[41] in the program PLATON.^[42] Equivalent reflections were averaged. The structures were solved by direct methods^[43] and refined with full-matrix least-squares on F^2 using the program SHELXL-97.^[44] Hydrogen atoms bonded to carbon and boron were placed at ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model.

CCDC-616914 (for **1**), -616915 (for **2**), -616916 (for **3**), -616917 (for **4**), -616918 (for **5**), -616919 (for **6**), -616920 (for

Table 4. Crystallographic data for compounds **1^c**–**6^c**.

	1^c	2^c	3^c	4^c	5^c	6^c
Formula	C ₂₄ H ₃₇ BKO ₆ P	C ₂₄ H ₃₇ BKO ₇ P	C ₂₄ H ₃₇ BKO ₆ PS	C ₂₄ H ₃₇ BKO ₆ PSe	C ₂₄ H ₃₇ BKO ₆ PTe	C ₂₀ H ₄₅ BKO ₆ P
<i>FW</i>	502.42	518.42	534.48	581.38	630.02	462.44
Colour, shape	yellow, plate	colourless, block	colourless, block	colourless, block	pale brown, block	colourless, block
Temp. [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.3360(11)	10.5434(7)	8.5124(13)	9.1832(6)	9.2459(5)	9.1609(17)
<i>b</i> [Å]	10.3261(15)	14.2860(9)	30.376(4)	10.7869(7)	10.9071(6)	16.320(3)
<i>c</i> [Å]	28.178(3)	18.4297(11)	10.6730(17)	14.9362(10)	14.9509(9)	18.428(4)
α [°]	90	90	90	74.526(5)	74.104(5)	88.381(15)
β [°]	90	100.287(5)	99.230(13)	81.993(6)	83.045(5)	81.078(15)
γ [°]	90	90	90	86.034(5)	84.802(5)	86.627(15)
<i>V</i> [Å ³]	2716.5(6)	2731.3(3)	2724.0(7)	1411.23(16)	1436.81(14)	2716.5(9)
<i>Z</i>	4	4	4	2	2	4
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.228	1.261	1.303	1.368	1.456	1.131
<i>F</i> (000)	1072	1104	1136	604	640	1008
μ [mm ⁻¹]	0.289	0.292	0.366	1.569	1.270	0.283
Cryst. size [mm]	0.34 × 0.12 × 0.03	0.46 × 0.35 × 0.30	0.50 × 0.41 × 0.32	0.39 × 0.34 × 0.22	0.29 × 0.16 × 0.09	0.36 × 0.33 × 0.28
Reflections collected	19217	39345	37292	40557	54151	19270
Indep. reflns. (<i>R</i> _{int})	4911 (0.1098)	5646 (0.0567)	5450 (0.1267)	7317 (0.0556)	5940 (0.0610)	9619 (0.0896)
Data/restraints/params.	4911/0/299	5646/0/307	5450/0/308	7317/6/326	5940/0/317	9619/0/526
GOOF on <i>F</i> ²	0.884	0.969	1.101	1.023	0.955	1.146
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0586, 0.1148	0.0302, 0.0730	0.1773, 0.3039	0.033, 0.082	0.0195, 0.0435	0.1186, 0.3066
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.1020, 0.1304	0.0435, 0.0764	0.2006, 0.3155	0.0423, 0.0857	0.0259, 0.0468	0.1595, 0.3498
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.717 and -0.211	0.370 and -0.251	0.507 and -0.424	0.379 and -0.410	0.374 and -0.330	0.787 and -0.558

Table 5. Crystallographic data for compounds **7^c**–**10^c** and **12**.

	7^c	8^c	9^c	10^c	12
Formula	C ₂₀ H ₄₅ BKO ₇ P	C ₂₀ H ₄₅ BKO ₆ PS	C ₂₀ H ₄₅ BKO ₆ PSe	C ₂₀ H ₄₅ BKO ₆ PTe	C ₁₃ H ₁₃ OP
<i>FW</i>	478.44	494.50	541.40	590.04	216.2
Colour, shape	colourless, block	colourless, block	colourless, rod	yellow, block	colourless, plate
Temp. [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.6648(13)	9.4050(7)	9.3016(8)	9.8710(7)	8.6344(8)
<i>b</i> [Å]	15.4313(16)	14.7442(8)	14.8982(10)	14.8400(9)	24.2057(18)
<i>c</i> [Å]	18.745(3)	19.9463(12)	20.0229(17)	19.1333(14)	5.6957(6)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	100.420(11)	98.900(5)	97.485(7)	92.265(6)	108.067(7)
γ [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2749.5(6)	2732.6(3)	2751.1(4)	2800.6(3)	1131.72(18)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.156	1.202	1.307	1.399	1.269
<i>F</i> (000)	1040	1072	1144	1216	456
μ [mm ⁻¹]	0.284	0.359	1.604	1.297	0.212
Cryst. size [mm]	0.38 × 0.22 × 0.20	0.49 × 0.44 × 0.38	0.38 × 0.24 × 0.22	0.43 × 0.35 × 0.28	0.2 × 0.14 × 0.04
Reflections collected	29877	36838	32382	37620	9906
Indep. reflns. (<i>R</i> _{int})	5204 (0.0913)	5498 (0.0698)	5213 (0.0936)	5609 (0.0450)	1994 (0.0380)
Data/restraints/params.	5204/0/272	5498/0/272	5213/0/272	5609/0/272	1994/46/150
GOOF on <i>F</i> ²	0.785	1.036	0.860	0.866	1.033
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0374, 0.069	0.0369, 0.1059	0.0415, 0.0908	0.0197, 0.0419	0.0575, 0.1413
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0845, 0.0776	0.0444, 0.1089	0.0718, 0.0979	0.0282, 0.0428	0.0642, 0.1457
Largest diff. peak and hole [e Å ⁻³]	0.394 and -0.289	0.305 and -0.580	0.569 and -0.720	0.493 and -0.344	0.821 and -0.497

7^c), -616921 (for **8^c**), -616922 (for **9^c**), -616923 (for **10^c**) and -616924 (for **12**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) for financial support.

- [1] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [3] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090–1099.
- [4] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116–5117.
- [5] T. Miura, H. Yamada, S. Kikuchi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1877–1880.
- [6] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1514–1516.
- [7] J.-M. Camus, J. Andrieu, P. Richard, R. Poli, C. Darcel, S. Jugé, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2061–2065.
- [8] W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1261–1266.
- [9] H. Dorn, C. A. Jaska, R. A. Singh, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2000**, 1041–1042.
- [10] G. Müller, J. Brand, *Organometallics* **2003**, *22*, 1463–1467.
- [11] A.-C. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1999**, 63–64.
- [12] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777–1785.
- [13] A. H. Cowley, M. C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6815–6821.
- [14] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [15] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374.
- [16] J. A. Dobado, H. Martínez-García, J. M. Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8461–8471.
- [17] D. B. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10504–10510.
- [18] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2000**.
- [19] N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 297–299.
- [20] J. A. Jensen, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2107–2113.
- [21] F. Takusagawa, A. Fumagalli, T. F. Koetzle, S. G. Shore, T. Schmitkons, A. V. Fratini, K. W. Morse, C.-Y. Wei, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5165–5171.
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [23] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [24] N. Burford, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 1–18.
- [25] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [26] The difference between the P–O bond length in free R₃PO and in the corresponding R₃PO–ML_n complexes is remarkably small and generally of the order of <0.01 Å (1%). Metal coordination to R₃PE ligands (E = S, Se) also leads to only a slight elongation of the P–E bond (≈ 0.06 Å; 3%).^[24]
- [27] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *NMR Basic Principles and Progress* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), vol. 14, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, **1978**.
- [28] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, vol. 3, *³¹P-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [29] R. W. Rudolph, C. W. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6821–6822.
- [30] R. Foester, K. Cohn, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2590–2593.
- [31] B. Rapp, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2868–2873.
- [32] Note that the ¹²⁵Te NMR shift assigned to compound **15** was determined by investigating an equilibrium mixture of **11** and **15** in thf.
- [33] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [34] H. Duddeck, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1995**, *27*, 1–323.
- [35] P. J. Bonasia, V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6777–6781.
- [36] V. D. Bianco, S. Doronzo, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 161–163.
- [37] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–6678.
- [38] R. A. Zingaro, R. E. McGlothlin, *J. Chem. Eng. Data* **1963**, *8*, 226–229.
- [39] R. B. King, P. R. Heckley, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1974**, *3*, 209–211.
- [40] G. Grossmann, B. Walther, U. Gastrock-Mey, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1981**, *11*, 259–272.
- [41] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 33–38.
- [42] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [43] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [45] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 3785–3787.
- [46] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 1261–1263.
- [47] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch., Teil B* **1990**, *45*, 1010–1018.
- [48] N. Kuhn, H. Schumann, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch., Teil B* **1987**, *42*, 674–678.

Received: August 11, 2006

Published Online: October 27, 2006

3.3 „Kaliumpolysulfide: $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ und $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ “

Franz Dornhaus, Michael Bolte, Matthias Wagner, Hans-Wolfram Lerner,

Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie **2007**,

zur Veröffentlichung angenommen.

Anmerkung: Die in dieser Publikation diskutierten Verbindungen wurden vom Autor synthetisiert und kristallisiert.

Kaliumpolysulfide: $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ und $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$

Franz Dornhaus, Michael Bolte, Matthias Wagner und Hans-Wolfram Lerner*

Frankfurt, Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität

*Dr. Hans-Wolfram Lerner
Institut für Anorganische Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Marie-Curie-Straße 11
D-60439 Frankfurt am Main
Fax: ++49-69-79829260
E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

Inhaltsübersicht. Das Dikaliumpolysulfid $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ entsteht bei der Reaktion von S_8 mit $\text{KSPPH}_2(\text{BH}_3)$ durch Schwefelkettenaufbau. Andererseits erhält man durch Schwefelkettenabbau aus S_8 mit $\text{KPPH}_2(\text{BH}_3)$ das Hexasulfid $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$. Einkristalle sowohl von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ (orthorhombisch, *Pbca*) als auch von $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ (orthorhombisch, *Pbcm*) bilden sich aus THF / Diethylether Lösungen bei Raumtemperatur. Das Hexasulfid $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ bzw. das Nonasulfid $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ weist im Festkörper eine S_6 - bzw. S_9 -Zick-Zack-Kette auf. Die Konformation beider Polysulfidanionen ist all-transoid.

Potassiumpolysulfides: $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ und $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$

Abstract. The polysulfide $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ is accessible from reaction of S_8 with $\text{KSPPH}_2(\text{BH}_3)$. Degradation reaction of S_8 with $\text{KPPH}_2(\text{BH}_3)$ results in $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$. X-ray quality crystals of $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ (orthorhombic, *Pbca*) and of $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ (orthorhombic, *Pbcm*) are obtained each from THF / diethyl ether solution at ambient temperature. According to the result of the X-ray structural analysis, $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ and $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ contain a S_6 - and S_9 -zigzag chain. The conformation of both polysulfide anions is all-transoid.

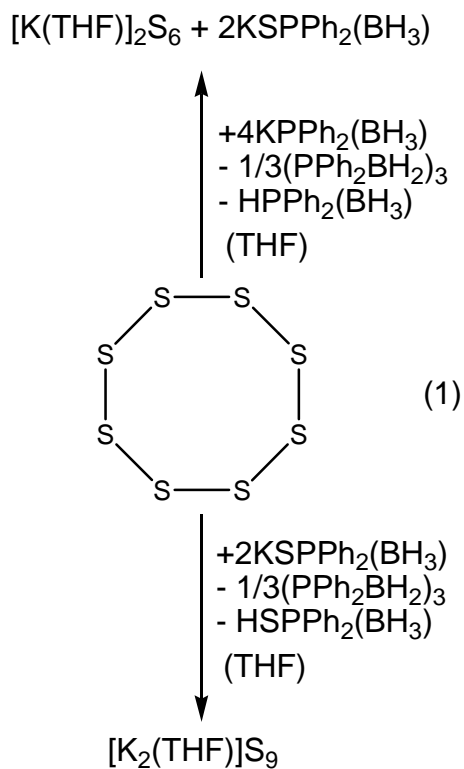
Keywords: Potassium; Polysulfide; X-ray structure analysis

Einleitung

Polysulfane lassen sich durch Protonierung aus Polysulfiden bei tiefen Temperaturen gewinnen. Erfolgt die Polysulfidprotolyse jedoch im alkalischen Milieu erhält man ausschließlich Monosulfan und Schwefel. Andererseits entsteht bei der Zugabe von Polysulfidlösungen zu Säuren eine Mischung aus Sulfanen der Zusammensetzung H_2S_n ($n = 1-6$), von denen einige durch Destillation isolierbar sind [1]. Die Darstellung von Alkalimetallpolysulfiden erfolgt im Allgemeinen durch Reaktion von Alkalimetallen oder Alkalimetallsulfiden und Schwefel in der Schmelze. So ließen sich bis heute offenkettige Polysulfide der Zusammensetzung S_n^{2-} ($n = 2-8$) synthetisieren und strukturell charakterisieren [2]. Darüber hinaus fand man in Übergangsmetallkomplexen mit Polysulfidliganden cyclische Strukturen mit MS_n -Ringen ($n = 2-7, 9$) [3]. Studien unserer Arbeitsgruppe zeigen, dass durch Einwirken der Natriumsilanide $NaSiRtBu_2$ ($R = tBu, Ph$) [4, 5] bzw. der Kaliumphosphanylborhydride $KPR_2(BH_3)$ ($R = tBu, Ph$) [6] auf die Elemente $E = S_8, Se_n, Te_n$ Abbaureaktionen zu den entsprechenden Monochalcogeniden $NaESiRtBu_2$ ($R = tBu, Ph$) [7] bzw. $KEPR_2(BH_3)$ ($R = tBu, Ph$) [8] ablaufen. Nachfolgend berichten wir über Reaktionen von Phosphanylborhydrid $KPPh_2(BH_3)$ bzw. von Thiophosphanylborhydrid $KSPPH_2(BH_3)$ mit S_8 bei denen unter anderem das Dikaliumhexasulfid bzw. das Dikaliumnonasulfid durch Schwefelkettenabbau bzw. -aufbau gewonnen wurden. Zudem beschreiben wir die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen dieser Dikaliumpolysulfide.

Ergebnisse und Diskussion

Wird Phosphanylborhydrid $KPPh_2(BH_3)$ und S_8 in THF zur Reaktion gebracht, beobachtet man einerseits neben der Bildung von $KSPPH_2(BH_3)$ auch das Entstehen von Dikaliumhexasulfid durch S_8 -Abbau gemäß Schema 1. Andererseits entsteht beim Einwirken von $KSPPH_2(BH_3)$ auf eine Suspension von S_8 in THF durch Schwefelkettenaufbau in geringen Mengen das Dikaliumnonasulfid.



Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Dikaliumhexasulfids als Tetrahydrofuranat $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ bildeten sich bei Raumtemperatur durch langsame Diffusion von Diethylether aus der Gasphase auf eine Tetrahydrofuranlösung der Produkte der Reaktion von $\text{KPPPh}_2(\text{BH}_3)$ mit S_8 . Abbildung 1 gibt die Struktur von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ wieder. Das Addukt von K_2S_6 und THF besitzt im Kristall eine orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe *Pbca*).

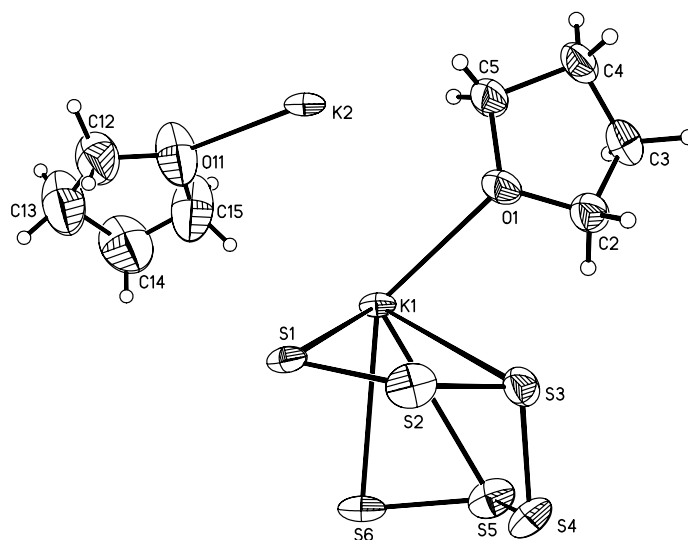


Abbildung 1: ORTEP-Bild von von $[K(\text{THF})]_2\text{S}_6$. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$]: K(1)-O(1) 2.712(3), K(1)-S(6) 3.2543(10), K(1)-S(6)#1 3.2649(10), K(1)-S(1) 3.2877(10), K(1)-S(1) 3.942(1), K(1)-S(1)#2 3.3491(10), K(1)-S(5) 3.5108(12), K(1)-S(3) 3.5482(11), K(1)-S(5)#1 3.5832(13), K(1)-K(2)#3 4.3674(10), K(1)-K(2)#4 4.5514(10), K(1)-K(2) 4.7094(10), K(1)-K(2)#5 4.8578(10), K(2)-O(11) 2.703(4), K(2)-S(1)#6 4.8578(10), S(1)-S(2) 2.0519(12), S(1)-K(2)#5 3.1604(10), S(1)-K(2)#3 3.1917(10), S(1)-K(1)#3 3.3491(10), S(2)-S(3) 2.0554(13), S(2)-K(2)#5 3.6075(12), S(3)-S(4) 2.1033(14), S(4)-S(5) 2.0603(14), S(4)-K(2)#5 3.7089(13), S(5)-S(6) 2.0497(14), S(5)-K(1)#4 3.5833(12), S(6)-K(2)#5 3.2104(10), S(6)-K(2)#4 3.2191(10), S(6)-K(1)#4 3.2650(10), S(1)-S(2)-S(3) 110.73(5), S(2)-S(3)-S(4) 108.57(6), S(5)-S(4)-S(3) 106.52(5), S(6)-S(5)-S(4) 110.28(6).

Symmetrie Transformation: #1 $-x+3/2, y+1/2, z$ #2 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ #3 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ #4 $-x+3/2, y-1/2, z$ #5 $x, y-1, z$ #6 $x, y+1, z$

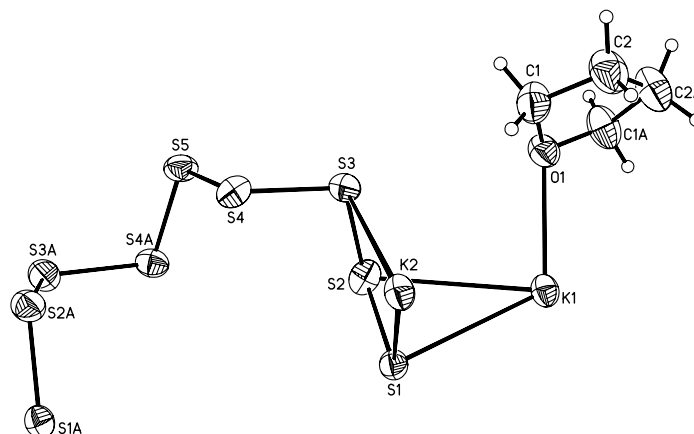


Abbildung 2: Festkörperstruktur von $[K_2(THF)]S_9$. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: K(1)-O(1) 2.688(3), K(1)-S(1) 3.2278(8), K(1)-S(1)#1 3.2278(8), K(1)-S(1)#2 3.3300(8), K(1)-S(1)#3 3.3301(8), K(1)-S(2) 3.3804(9), K(1)-S(2)#1 3.3804(9), K(1)-S(2)#2 3.7490(9), K(1)-S(2)#3 3.7490(10), K(1)-K(1)#4 4.6885(6), K(2)-S(1)#5 3.1795(6), K(2)-S(1)#2 3.1796(6), K(2)-S(1)#6 3.2902(6), K(2)-S(1) 3.2902(6), K(2)-S(4)#5 3.5132(10), K(2)-S(4)#2 3.5133(10), K(2)-S(2)#5 3.6542(8), K(2)-S(2)#2 3.6543(8), K(2)-S(3) 3.6713(9), K(2)-S(3)#6 3.6713(9), K(2)-K(2)#7 4.4135(4), K(2)-K(2)#5 4.4135(4), S(1)-S(2) 2.0494(9), S(1)-K(2)#5 3.1796(6), S(1)-K(1)#4 3.3301(8), S(2)-S(3) 2.0439(9), S(2)-K(2)#5 3.6543(8), S(2)-K(1)#4 3.7490(10), S(3)-S(4) 2.0689(9), S(4)-S(5) 2.0495(8), S(4)-K(2)#5 3.5133(10), S(5)-S(4)#8 2.0495(8), S(3)-S(2)-S(1) 109.61(4), S(3)-S(2)-S(1) 109.61(4), S(2)-S(3)-S(4) 107.61(4), S(5)-S(4)-S(3) 105.26(3), S(4)#8-S(5)-S(4) 104.53(5).

Symmetrie Transformation: #1 $x, y, -z+3/2$ #2 $-x+1, y+1/2, z$ #3 $-x+1, y+1/2, -z+3/2$
 #4 $-x+1, y-1/2, z$ #5 $-x+1, -y+1, -z+1$ #6 $x, -y+3/2, -z+1$ #7 $-x+1, -y+2, -z+1$ #8 $x, -y+1/2, -$

$z+1$

Geeignete Einkristalle der Verbindung $[K_2(THF)]S_9$ entstanden bei der Gasphasendiffusion von Diethylether in eine THF-Lösung bei Raumtemperatur. Die Kristallstruktur von Dikaliumnonasulfid, mit dem ersten strukturell charakterisierten offenkettigen S_9^{2-} -Anion, ist in Abbildung 2 wieder gegeben. Das Polysulfid $[K_2(THF)]S_9$ besitzt im Kristall eine orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe $Pbcm$).

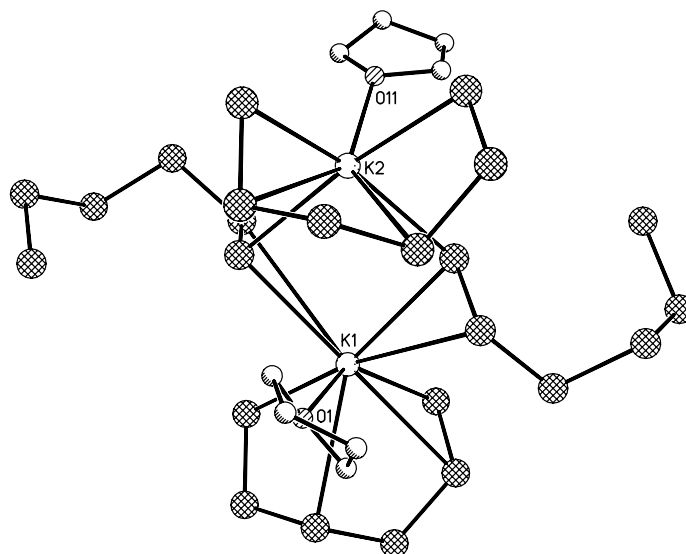


Abbildung 3: Koordination von den K-Kationen in der Festkörperstruktur von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$.

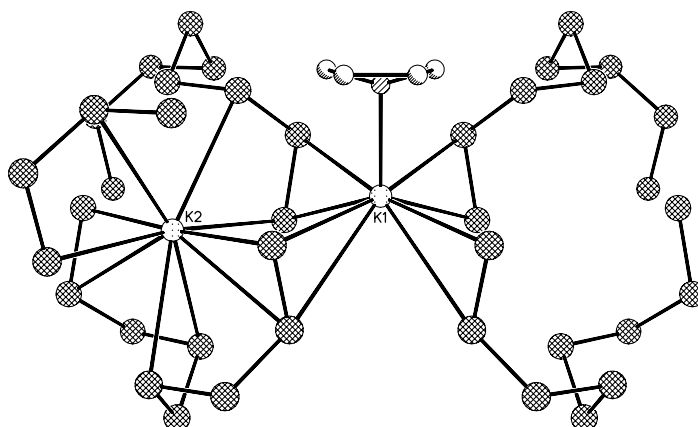


Abbildung 4: Koordination von den K-Kationen in der Festkörperstruktur von $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$.

Zentrales Strukturelement ist von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ eine S_6 - und von $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ eine S_9 -Zick-Zack-Kette. Die Festkörperstruktur von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ weist für das K(1)-Atom acht und für das K(2)-Atom sechs K-S-Abstände auf, die kürzer als 4 Å sind. Das K(1)-Kation besitzt vier kurze Kontakte zu einem und ebenfalls zwei kurze Kontakte zu je zwei weiteren S_6^{2-} -Anionen. Gleichfalls ist das K(2)-Kation von drei S_6 -Anionen umgeben, jedoch zeigt die Festkörperstruktur von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ für das K(2)-Atom vier K-S-Abstände zu einem und anders als das K(1)-Atom nur je einen Abstand zu zwei weiteren Anionen, die kürzer als 4 Å sind. Zusätzlich zu diesen Kalium-Schwefel-Kontakten in $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ hat jedes K-Atom

eine Bindung zu einem O-Atom eines THF-Liganden, sodass das K(2)- bzw. K(1)-Zentrum in $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ die Koordinationszahl sieben bzw. neun besitzt. Auch die Festkörperstruktur von $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ weist wie diejenige von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ unterschiedliche Koordinationsphären der beiden K-Kationen auf. Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, wird das K(1)-Kation über das O-Atom von einem THF-Molekül und acht S-Atomen umgeben. Diese acht S-Atome sind Bestandteil von vier S_9^{2-} -Anionen, wobei jede S_9^{2-} -Kette durch zwei benachbarte endständige S-Atome mit dem K(1)-Zentrum verbunden ist. Im Gegensatz hierzu ist das Kation K(2) in $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ nur von drei S_9^{2-} -Anionen umgeben, wobei das K(2)-Zentrum zu einer S_9^{2-} -Kette sechs und zu den beiden anderen Anionen zwei kurze K-S-Abstände ($< 4 \text{ \AA}$) besitzt. Die S-S-Bindungslängen mit im Mittel $2.064(1) \text{ \AA}$ in $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ bzw. $2.053(1) \text{ \AA}$ in $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ liegen innerhalb der entsprechenden Normalbereiche [9]. Die für $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ bzw. $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ aufgefundenen S-S-S-Bindungswinkel von $109.0(1)^\circ$ bzw. $106.0(1)^\circ$ stimmen mit den bisher bekannten Winkeln von Polysulfiden (S-S-S-Winkel: $105 - 115^\circ$) [9] sehr gut überein. Die Konformation sowohl vom S_6^{2-} - als auch vom S_9^{2-} -Anion ist all-transoid. Wie in Tabelle 1 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Diederwinkel der Dikaliumpolysulfide KS_n ($n = 6, 7, 8$) nur geringfügig. Dennoch weist das Nonasulfidanion von $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ einen betragsmäßig größeren Diederwinkel als die Polysulfidanionen von $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$, $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2\text{S}_6$, $[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})]_2\text{S}_6$ und $[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})]_2\text{S}_7$ -en auf.

	S-S [\AA]	K-S [\AA]	S-S-S [$^\circ$]	S-S-S-S [$^\circ$]
$[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$	2.064(1)	3.417(1)	109.0(1)	-86.4(1)
$[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2\text{S}_6$ [10]	2.056(3)	3.075(2)	108.7(1)	-85.3(1)
$[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})]_2\text{S}_6$ [11]	2.041(2)	>6.704	112.0(1)	-86.5(1)
$[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})]_2\text{S}_7$ -en [11]	2.043(3)	>4.757	110.1(1)	-79.1(1)
$[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$	2.053(1)	3.444(1)	106.0(1)	-86.7(1)

Tabelle 1: Vergleich der gemittelten Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von Dikaliumpolysulfiden bestimmt durch Röntgenbeugung.

	[K(THF)]₂S₆	[K₂(THF)]S₉
Summenformel	C ₈ H ₁₆ K ₂ O ₂ S ₆	C ₄ H ₈ K ₂ OS ₉
Molmasse	414.77	438.84
Temperatur K	173(2)	173(2)
Wellenlänge Å	0.71073	0.71073
Kristallgröße mm ³	0.19 · 0.18 · 0.09	0.24 · 0.12 · 0.10
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> Å	17.1510(11)	9.975(1)
<i>b</i> Å	9.1932(5)	8.8239(8)
<i>c</i> Å	23.4944(12)	18.572(2)
<i>V</i> Å ³	3704.4(4)	1634.6(3)
<i>Z</i>	8	4
Dichte (ber.) Mg · m ⁻³	1.487	1.783
μ mm ⁻¹	1.179	1.706
Index-Bereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
θ-Bereich °	3.62 – 25.64	3.78 – 25.78
gesammelte Reflexe	34761	10858
unabhängige Reflexe	3477	1548(0.0554)
GOOF	1.183	0.908
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)], <i>wR</i> 2	0.0462, 0.0838	0.0249, 0.0506
<i>R</i> 1 (alle Daten), <i>wR</i> 2	0.0607, 0.0877	0.0375, 0.0527
max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.349, -0.404	0.282, -0.245

Tabelle 2 Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse von [K(THF)]₂S₆ und [K₂(THF)]S₉.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99.9996%) und Argon (99.9996%) als Schutzgas durchgeführt. Tetrahydrofuran wurde mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch über diesen Stoffen abdestilliert. Nach Literaturvorschriften wurden KPh₂(BH₃) [6] und KSPh₂(BH₃) [8] synthetisiert. Für NMR-Spektren dienten Kernresonanzspektrometer Bruker DPX 250 und Bruker Avance 400.

Darstellung von [K(THF)]₂S₆. Zu eine auf -78°C gekühlten Suspension aus S₈ (80 mg, 0.31 mmol) und 4 mL THF wurde eine Lösung von KPh₂(BH₃) (570 mg, 2.4 mmol) in 15 mL

THF getropft. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (10^{-3} Torr). Der gelbe Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und in 1 mL THF gelöst. Durch langsame Diffusion von Diethylether aus der Gasphase in die THF-Lösung schieden sich bei RT rote Kristalle ab.

Darstellung von $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$. Eine Lösung von $\text{KSPPH}_2(\text{BH}_3)$ (162 mg, 0.6 mmol) in 4 mL THF wurde zu eine auf -78°C gekühlten Suspension aus S_8 (19 mg, 0.08 mmol) und 2 mL THF wurde getropft. Die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (10^{-3} Torr). Der gelbe Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und in 1 mL THF gelöst. Durch langsame Diffusion von Diethylether aus der Gasphase in die THF-Lösung schieden sich bei RT rote Kristalle ab. Die NMR-Spektren der Mutterlauge zeigten ausschließlich Signale, die dem Edukt $\text{KSPPH}_2(\text{BH}_3)$ zugeordnet werden können.

Kristallstrukturen. Für die Strukturbestimmungen wurde ein Stoe IPDS II benutzt. Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst [12-15]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC 623116 $[\text{K}(\text{THF})]_2\text{S}_6$ und CCDC 623117 $[\text{K}_2(\text{THF})]\text{S}_9$ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax : +1223/336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[1] H. Schumann, I. Schumann; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **1978**; 8. Auflage; Hydride und Oxide des Schwefels Teil 9.

[2] A. Müller, E. Diemann, *Comprehensive Coord. Chem.* **1987**, 2, 515.

[3] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. int. Ed.* **1985**, 24, 742.

[4] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 1.

[5] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 443; H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1638.

-
- [6] F. Dornhaus, M Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777.
- [7] Th. I. Kückmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner and H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3449.
- [8] F. Dornhaus, M Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, xxxx.
- [9] Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.26 with two updates, August 2005; Allen, 2002). F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380.
- [10] A. Bacher, U. Müller, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Naturforsch.* **1992**, *B47*, 1673.
- [11] P. Böttcher, H. Buchkremer-Hermanns, *Z. Naturforsch.* **1987**, *B42*, 273.
- [12] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*, 33.
- [13] G. M. Sheldrick, SADABS; University of Göttingen, Germany, **2000**.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 467.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen, Germany, **2000**.

3.4 „Broadening the scope of ancillary phosphine-type ligands: a systematic comparison of PR_3 , PR_2BH_3^- and SiR_3^- and their chalcogeno derivatives“

Theresa Irene Kückmann, Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,

European Journal of Inorganic Chemistry **2007**,

zur Veröffentlichung angenommen.

Anmerkung: Fünf von acht in dieser Publikation diskutierten Metallkomplexen (**11I**, **12a/b**, **15PF₆** und **16a/b**) wurden vom Autor synthetisiert, spektroskopisch untersucht und gegebenenfalls kristallisiert.

Broadening the scope of ancillary phosphine-type ligands: a systematic comparison of PR_3 , PR_2BH_3^- , and SiR_3^- and their chalcogeno derivatives

Theresa I. Kückmann, Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Max C. Holthausen* and Matthias Wagner*

Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main,

Max-von-Laue-Straße 7, D-60438 Frankfurt, Germany.

M. Wagner e-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de; Tel: +49-69-798-29152; Fax: +49-69-798-29260.

M. Holthausen e-mail: Max.Holthausen@chemie.uni-frankfurt.de; Tel: +49-69-798-29412; Fax: +49-69-798-29417

Abstract: This work describes a systematic experimental and theoretical study of the properties of two series of isoelectronic and largely isosteric ligands, namely PPh_2Me , $\text{PPh}_2\text{BH}_3^-$, SiPh_2Me^- and SPtBu_3 , $\text{SPtBu}_2\text{BH}_3^-$, $\text{SSi}t\text{Bu}_3^-$. In addition, we have also investigated the oxo derivatives $\text{OPPh}_2\text{BH}_3^-$ and $\text{OSiPh}_2\text{Me}^-$. Based on X-ray crystal structure determinations (Fe-CO and C-O bond lengths) as well as NMR (e.g. $\delta^{13}\text{CO}$) and IR ($\tilde{\nu}(\text{CO})$) spectroscopic investigations of the corresponding $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ complexes, it is concluded that concerning electron donor strength, phosphanyl borohydrides occupy an intermediate position between phosphanes (weakest donors) and silyl ligands (strongest donors). The same is true for the thio derivatives, but quantitatively, the differences are smaller. In the reaction with $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$, the oxo derivative $\text{OPPh}_2\text{BH}_3^-$ transfers a hydride ion rather than forming a stable $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{OPPh}_2\text{BH}_3)$ complex. The tendency to undergo hydride transfer reactions was studied by DFT calculations for the series $\text{PtBu}_2\text{BH}_3^-$, $\text{OPtBu}_2\text{BH}_3^-$, and $\text{SPtBu}_2\text{BH}_3^-$. The results reveal that $\text{OPtBu}_2\text{BH}_3^-$ is the strongest and $\text{SPtBu}_2\text{BH}_3^-$ the weakest hydride donor, in accordance with experimental observations. Theoretical analysis indicates that the three derivatives PPh_2Me , $\text{PPh}_2\text{BH}_3^-$, SiPh_2Me^- are truly isolobal species, notwithstanding variations in their charge distributions.

Introduction

The performance of a homogeneous catalyst critically depends on the steric and electronic properties of the constituting ligands.^[1, 2] Intense research has been devoted to the development of donor molecules specifically designed for the assembly of a particular catalyst with a well-defined purpose. As a result, homogeneous catalysis with transition metal complexes enjoys enormous success, and catalyst research continues to gain momentum.^[3] A wealth of information has been gathered on numerous individual ligand classes, which now must be compared in order to establish their relationship to one another. The goal is to create versatile toolboxes of ligands with smoothly varying donor properties, so that the most suitable derivative can easily be selected for the rational de novo design of efficient catalysts. We have a long-standing interest in the development of boron-based N-donor ligand systems (e.g. mono- and ditopic bis- and tris(pyrazol-1-yl)borates) for applications both in materials science and catalysis.^[4-10] In order to extend the range of accessible complexes, we are presently broadening our focus to include negatively charged boron-based P-donor ligands and their isoelectronic silyl analogs. The purpose of this paper is to reveal the underlying relationship between two representatives of these ligand classes, namely phosphanyl borohydrides PR_2BH_3^- and triorganylsilanides SiR_3^- , and to compare them with the well established phosphane ligands PR_3 .

A generic methyldiorganyl phosphane **A** is shown in Figure 1. In moving to the phosphanyl borohydride **B**, the phosphane methyl group is replaced by a BH_3 moiety. This leaves the central atom unchanged, but results in a negatively charged ligand. In the corresponding silyl compound **C**, the substitution pattern is conserved, but the central phosphorus atom is replaced by silicon, again introducing a negative charge. The same relationship holds true for the chalcogen derivatives of these compounds **D** – **F** (Figure 1), which have been the subject of two recent studies.^[11, 12] We are interested in investigating the similarities as well as the fundamental differences between these three related species. We commence with a brief review of selected literature relevant to this pursuit.

Phosphanes are ubiquitous ligands in coordination chemistry due to their σ -donating and π -accepting properties.^[13, 14] The degree to which these σ - and π - components influence the overall coordination characteristics of a given phosphane depends on the phosphorus-bound substituents. The π -acceptor strength of PF_3 , for example, is comparable to that of CO , which is often considered the archetypical π -acceptor ligand. Trialkyl phosphanes, on the other hand, are primarily σ -donors and participate only little in π -backbonding.

Transition metal complexes with silyl ligands, while not as widespread as phosphane complexes, have also received significant attention in the literature.^[15, 16] Such studies have focused primarily on the reactivity of the Si-M bond, for example in transition-metal catalyzed hydrosilylation or C-Si bond formation.^[15, 17] Recently, silyl derivatives have also generated increasing interest as ancillary ligands.^[18] Indeed, it has been suggested that silyl ligands might enhance the performance of soluble catalytic systems for hydrogenation or hydroformylation reactions.^[19] Silyl ligands are strongly electron-releasing with comparatively poor π -accepting properties and display a pronounced *trans*-effect, making them potentially complementary ligands to phosphanes.^[18, 20-22] It is clear, however, that the properties of formally isoelectronic silyl and phosphane ligands differ significantly, and that this difference is too large to be considered a gradual transition.

Phosphanyl borohydrides PR_2BH_3^- represent intermediate species, in which the donor phosphorus atom remains as in phosphanes, but which contain a negative charge, as do silyl ligands. To date, these anionic phosphane analogs have mainly been generated *in situ* and used as building blocks for the preparation of chiral organophosphanes.^[23-26] However, there is a growing number of examples of phosphanyl borohydride transition metal complexes reported in the literature. Manners et al. exploited the regioselective insertion of the $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ fragment into the P-H bond of $\text{PPhBH}_3(\text{H})_2$ or $\text{PPh}_2\text{BH}_3(\text{H})$ in order to prepare the platinum phosphanyl borohydride complexes *trans*- $\text{PtH}(\text{PPhRBH}_3)(\text{PEt}_3)_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$).^[27] Other examples of structurally characterized phosphanyl borohydride complexes include the compounds $(\text{dppp})\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$ ^[28] and $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$.^[29] In a 1996 paper, Fu and coworkers described diphenylphosphidoboratabenzene, $\text{PPh}_2(\text{BC}_5\text{H}_5)^-$, as the anionic analog of triphenylphosphane and investigated its coordination chemistry.^[30]

While not as common as the parent phosphanes, phosphane oxides also play an important role as ancillary ligands in coordination chemistry.^[13] Especially in the form of bidentate bisphosphane monooxides (P(O)-P) or P(O)-O and P(O)-N type ligands they are part of efficient catalytic systems employed for rhodium and cobalt-catalyzed hydroformylation reactions.^[31-33]

Siloxide-transition metal complexes have also been investigated.^[34-38] For example, rhodium siloxides are active in catalytic hydrosilylation reactions,^[34, 39] and titanium, niobium and tantalum siloxide systems have been used to investigate C-H activation^[37] and olefin-to-alkylidene rearrangement^[38].

Corresponding chalcogen derivatives of phosphanyl borohydrides, $\text{EPR}_2\text{BH}_3^-$ ($\text{R} = \text{O}-\text{Te}$), have only recently been reported in the literature,^[12] and their application as ligands for transition metals has yet to be explored.

In order to shed more light on the relative importance of donor atom and electronic structure for the ligand properties of phosphanes, phosphanyl borohydrides and silanides, we have investigated two series of isoelectronic, isosteric compounds (Figure 2). In the case of the non-chalcogen species, the diphenyl derivatives **1**, **2a**, and **3a** were chosen for detailed study. In order to still be able to evaluate the effect of increased steric demand, $\text{PrBu}_2\text{BH}_3^-$ (**2b**) was also investigated. For the chalcogen derivatives, both the phenyl and *tert*-butyl systems **4** - **8** were studied.

For the transition metal site, we chose the cyclopentadienyl iron dicarbonyl fragment $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ (in future referred to as Fp^+) as a model system. This fragment is an ideal candidate for our pursuit. Because of its single vacant coordination site (often occupied by halides or donor solvent molecules in its isolable derivatives), all of the ligands in question can be expected to coordinate to it in a similar fashion, regardless of whether the result is a neutral or cationic complex. In addition, its electronic properties can be related to the carbonyl IR stretching frequencies^[40] as well as to the ^{13}C NMR shifts of the carbonyl^[41] and cyclopentadienyl^[42] carbon atoms.

Terminal, unbridged phosphane complexes of the Fp^+ fragment are well known in the literature, with one of two synthetic routes generally being applied. The first involves treating Fp^+ complexes containing labile ligands such as THF or I^- with phosphanes.^[43-46] In the second, Fp_2 is oxidized in the presence of phosphane ligand, typically with ferrocenium or cobaltocenium ions.^[47-49] Using a different approach, Malisch succeeded in isolating $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]\text{I}$, which was prepared by reaction of the corresponding diphenylphosphido complex with MeI and characterized spectroscopically.^[29]

To the best of our knowledge, no structurally characterized monomeric FpSiR_3 complexes in which the silyl ligand bears only alkyl and/or aryl substituents R have been previously reported. Nevertheless, there are a number of silyl complexes with known molecular structures where the silicon atom is bound to electron withdrawing functional groups.^[50-53] Complexes of Fp^+ bearing silyl ligands with solely aryl and/or alkyl substituents have, however, been spectroscopically characterized and are typically obtained by treating NaFp with triorganylsilyl chloride.^[54-57]

The σ -donor properties of the phosphanyl borohydride **2a** (Figure 2) towards selected main group Lewis acids have already been explored.^[58] It was found that **2a** forms stronger Lewis

acid-base adducts than the related phosphane PPh_2Me (**1**). Transition metal complexes of phosphanyl borohydrides are rare in the literature, with only a handful of structurally characterized complexes (e.g. $\text{FpPPh}_2(\text{BC}_5\text{H}_5)$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$).^[27-30] The complex $\text{FpPPh}_2\text{BH}_3$ was prepared from FpPPh_2 and $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ and was characterized spectroscopically.^[59]

The few examples of Fp-phosphane chalcogenide complexes with trialkyl- and triarylphosphane chalcogenides EPR_3 ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{Ph}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) were prepared by reaction with $[\text{Fp}(\text{THF})]\text{BF}_4$ and were characterized spectroscopically^[60] and, in part, by cyclic voltammetry.^[61] For silyl thiolates, the same synthetic route can be applied, and a small number of complexes of the type FpSSiR_3 have been isolated.^[62] The coordination of chalcogenated phosphanyl borohydrides to the Fp^+ fragment has not previously been described.

Results and Discussion

1. Synthesis

In order to conduct a detailed comparison of transition metal complexes of the non-chalcogen ligands, compounds $[\text{FpPPh}_2\text{Me}]\text{I}$ (**11I**), $\text{FpPPh}_2\text{BH}_3$ (**12a**), $\text{FpP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3$ (**12b**) and FpSiPh_2Me (**13**) were synthesized (Scheme 1). Compound **11I** was prepared from FpI (**9**), LiPPh_2 , and MeI in THF. Reports of this complex synthesized directly from FpI and PPh_2Me (**1**) describe impurities due to the CO-substitution product $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})\text{I}$.^[63] In contrast, the procedure followed here produces the product as a yellow solid in high purity and good yield. Complex **11I** is, however, sensitive to light, and photochemical decomposition can be observed, which proceeds more quickly in solution than in the solid state. When the solid is stored under inert atmosphere and protected from light, the compound is stable for several months. X-ray quality crystals can be obtained by gas-phase diffusion of diethyl ether into an acetonitrile solution of the complex.

Preparation of the phosphanyl borohydride homologue **12a** in an analogous reaction using $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ instead of MeI has been reported.^[59] However, the general utility of phosphanyl borohydrides as ligands can best be achieved if it is possible to form metal complexes by introducing the pre-formed ligands, rather than assembling them with the phosphorus atom connected to a metal fragment. With this goal in mind, FpI was treated with KPPh_2BH_3 (**K2a**) in THF, which resulted in nearly quantitative formation of the desired compound **12a**. It was also possible to synthesize $\text{FpP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3$ (**12b**) by the same method. Both complexes can be isolated as X-ray quality crystals by gas-phase diffusion of pentane into a concentrated

toluene solution of **12a** or **12b**. The yellow solids can be handled on air for short periods of time but decompose upon longer exposure to atmospheric conditions.

Considering the similarities between silanides and phosphanyl borohydrides, it would be desirable to apply the same synthetic route used for complexes of the latter to the preparation of complexes of the former. Both sodium silanides NaSiPh_2Me ^[64] (**Na3a**) and $\text{NaSi}t\text{Bu}_2\text{Me}$ ^[65] (**Na3b**) are known in the literature, although the former has been characterized only via boiling point determination of the corresponding silane after hydrolysis. The di-*tert*-butyl species **Na3b** is well documented, but the synthesis of the donor-free compound as described by Sekiguchi, which involves reduction of the bromosilane with elemental sodium in boiling heptane, results in a significant amount of disilane impurity.^[65] Another common synthesis of sterically hindered sodium silanides, in this case donor-supported, involves the reduction of the corresponding bromosilanes with sodium metal in THF.^[66] Biphenyl can be used as a redox catalyst, allowing for lower reaction temperatures. In an effort to avoid unnecessary and unwanted byproducts, this method was used to prepare $(\text{THF})_x\text{NaSi}t\text{Bu}_2\text{Me}$. The NMR chemical shifts (¹H, ¹³C, ²⁹Si) of the sodium silanide produced by this route were in good agreement with the published values. Slight variations can be attributed to the fact that the procedure reported here results in a donor-supported silanide, while the literature describes the synthesis of the donor-free compound. Unfortunately, this synthetic method led to unexpected side products. In an attempt to grow crystals of the silanide, dark green needles of the silylated biphenyl radical $[(18\text{-c-6})(\text{THF})_2\text{Na}][4,4'\text{-(Si}t\text{Bu}_2\text{Me)}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ were isolated.^[67] In light of this result and the poor characterization of NaSiPh_2Me in the literature, no further attempts to synthesize FpSiR_2Me from Fp^+ and SiR_2Me^- were undertaken (R = Ph, *t*Bu).

As described above, a number of FpSiR_3 complexes have been reported in the literature. Due to the low electronegativity of silicon, these reactions generally proceed using silyl chlorides. This, in essence, represents the umpolung of the procedure used with phosphanyl borohydrides **2a** and **2b**. The synthesis of FpSiPh_2Me **13** by this method has been described.^[57] When KFp (**10**) is treated with ClSiPh_2Me in THF, the desired complex is formed in nearly quantitative yield (Scheme 1). Impurities can be removed by filtration over silica gel using hexane/ CH_2Cl_2 (2:1) as the eluent. Recrystallization from hexane at $-25\text{ }^\circ\text{C}$ yields the complex as pale yellow needles.

Considering the success achieved with the parent compounds, it was logical to explore the behavior of the chalcogen derivatives $\text{KOPPh}_2\text{BH}_3$ (**K5a**), $\text{NaOSiPh}_2\text{Me}$ (**Na7**), and $\text{KSPPH}_2\text{BH}_3$ (**K6a**) with the Fp^+ fragment (the silyl thiolate $\text{NaSSiPh}_2\text{Me}$ is not readily accessible).

When FpI was treated with **K5a** in THF, a colorless solid was slowly deposited over the course of several days. NMR analysis of the resulting mixture revealed conversion of FpI to Fp₂ and the appearance of unidentified components in the ³¹P and ¹¹B NMR spectra. Upon closer inspection of the hydride region of the ¹H NMR spectrum, a small amount of FpH^[68] could be identified, which is known to be an unstable intermediate that decomposes to Fp₂ and H₂.^[69, 70] This finding suggests that rather than forming an Fe-O bond, the iron atom interacts with the borohydride moiety of the ligand, ultimately resulting in hydride transfer. Although the fate of the ligand after hydride transfer remains unclear, it seems likely that oligomeric or polymeric compounds of the type [OPPh₂BH₂]_n are formed.

The observation of a hydride-transfer product with **K5a** is particularly interesting in light of a comparison to the siloxide **Na7**, since it is unlikely that the methyl moiety would engage in the same kind of behavior. However, when a THF solution of FpI is treated with **Na7**, Fp₂ is the only Cp-containing product. In the ²⁹Si NMR spectrum, O(SiPh₂Me)₂ can be identified as the major silicon-containing product (its ¹H, ¹³C, and ²⁹Si NMR shifts correspond to an authentic sample prepared from ClSiPh₂Me and NaOSiPh₂Me).^[71-73] A similar reaction to that with FpI was observed when the alternative starting material [Fp(THF)]PF₆ was treated with **K5a** and **Na7**. However, in the latter case a significant amount of ferrocene was formed in addition to Fp₂.

The reaction of the KSPPh₂BH₃ (**K6a**) with [Fp(THF)]PF₆ (**14PF₆**) was more successful. When the reactants are combined in CH₂Cl₂ at -78 °C and allowed to warm to room temperature overnight, a colorless precipitate (KPF₆) forms. By changing the solvent to toluene and filtering over a plug of silica gel on a frit, the product complex FpSPPh₂BH₃ (**16a**, Scheme 2) can be isolated as an orange oil. Although the NMR and IR data clearly indicate the formation of the complex, attempts to obtain single crystals of **16a** failed.

In the hopes of isolating a crystalline product, the same reaction was carried out using the *tert*-butyl derivative **K6b** rather than the phenyl derivative **K6a**. In this case, filtration of the crude product over silica gel and recrystallization from benzene yields dark red X-ray quality needles of FpSP*t*Bu₂BH₃ (**16b**).

Since the isosteric silyl thiolate NaSS*t*Bu₂Me is not easily accessible, we turned to the sterically more hindered NaSS*t*Bu₃ (**Na8**). This compound reacts readily with [Fp(THF)]BF₄ (**14BF₄**) in THF at room temperature to give the desired complex FpSS*t*Bu₃ (**17**; Scheme 2). Recrystallization from a concentrated pentane solution yields X-ray quality crystals.

The complex of the analogous phosphane sulfide **4**, [FpSP*t*Bu₃]BF₄, has been described in the literature.^[60] Using the PF₆⁻ salt **14PF₆**, we were able to isolate X-ray quality crystals of the

compound by gas-phase diffusion of pentane into a solution of $[\text{FpSP}t\text{Bu}_3]\text{PF}_6$ (**15PF₆**) in CHCl_3 (Scheme 2).

It was thus possible to prepare two series of three isoelectronic compounds each in which all six compounds were characterized by X-ray crystal structure analysis, NMR and IR spectroscopy. Complexes **11I**, **12a** and **13** are derived from the phosphane PPh_2Me , while complexes **15PF₆**, **16b** and **17** are related to the phosphane sulfide $\text{SP}t\text{Bu}_3$. A comparison of these two sets of isoelectronic complexes grants insight into the electronic differences of the ligands.

2. Structural and spectroscopic comparison of **11I** – **13**.

Selected bond lengths and angles for **11I**, **12a**, **12b**, and **13** are compiled in Table 1. Details of the X-ray crystal structure analyses of these compounds are summarized in Table 5.

Phosphane compound **11I** crystallizes in the triclinic space group $P-1$ with well separated complex cations and iodide anions (Figure 3). The Fe-P bond, at 2.236(2) Å, is in the range of Fe-P distances found for other $[\text{FpPR}_3]^+$ complex cations.^[74]

Both phosphanyl borohydride complexes **12a** and **12b** crystallize in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ (Figures 4 and 5). Their structural parameters are comparable, but **12b** shows signs of the higher steric demand of the *tert*-butyl substituents: the Fe-P bond (2.3404(6) Å) is somewhat longer than in the diphenyl derivative **12a** (2.2705(6) Å). The Fe-CO bonds, on the other hand, are slightly shorter in **12b** (Table 1). Furthermore, the B-P-Fe-COG torsion angles (COG = center of gravity of the Cp ring) differ significantly: for **12a**, the torsion angle is 56.8° and for **12b**, it is -175.9°. The only other structurally characterized Fp-complex with an anionic phosphorus/boron ligand was reported by Fu et al. and contains coordinated diphenylphosphidoboratabenzene.^[30] This complex has an Fe-P bond of 2.276(2) Å, which is similar to that of **12a** (2.2705(6) Å). The Fe-CO distances in Fu's compound (avg. 1.742(10) Å) are slightly shorter than in **12a** (avg. 1.772(2) Å) but similar to those in **12b** (1.756(3) Å). The C-O distances (avg. 1.169(9) Å) are longer than in both of the phosphanyl borohydride complexes (**12a**: avg. 1.141(2) Å; **12b**: avg. 1.142(3) Å).

Of the structurally characterized Fp-silyl complexes in the literature, **13** (orthorhombic, $P2_12_12_1$; Figure 6) has the longest Fe-Si bond (2.3353(5) Å), with the exception of those complexes with donor silicon atoms bound to silyl rests without electron withdrawing substituents (cf. $\text{FpSiMe}_2\text{SiPh}_3$: Fe-Si = 2.346(1) Å^[75]; $\text{FpSiPh}(\text{SiMe}_3)_2$: Fe-Si = 2.366(1) Å and 2.355(1) Å in two crystallographically independent molecules^[76]). The Fe-Si bond in **13** cannot, of course, be compared directly to the Fe-P bonds in complexes **11I**, **12a** and **12b**.

However, the difference between the Fe-P bond length in **12a** and the Fe-Si bond length in **13** is roughly equivalent to the difference in the covalent radii^[71] of P and Si. The Fe-CO distances in **13** are comparable to those found in other Fp-silyl complexes,^[74] but shorter than those in complexes **11I** and **12a** (Table 1). The C-O bond lengths found in silyl complex **13** (avg. 1.160(3) Å) are roughly 0.015 Å longer than in the complexes **11I** and **12**. This result indicates that the π -backbonding from the iron center to the CO ligands is most pronounced in the silyl complex, suggesting that **3a** is the strongest donor of the isoelectronic series **1**, **2a** and **3a**.

This interpretation of relative donor strengths is supported by the ¹³C NMR chemical shifts of the carbonyl carbon atoms. A summary of spectroscopic data can be found in Table 2. It has been shown in the literature that an increase in the donor capacity of an ancillary ligand in a carbonyl complex leads to a chemical shift of the carbonyl carbon atom signal to lower field.^[41, 77] The carbonyl carbon atom of silyl complex **13** resonates at 215.8 ppm. The ¹³C NMR spectrum of phosphanyl borohydride complex **12a** displays the corresponding signal at 213.5 ppm (**12b**: 215.5 ppm) and the phosphane complex **11I** at 210.4 ppm. The ¹³C NMR chemical shifts of cyclopentadienyl ligands in metal carbonyl complexes also correlate to the electron density at the metal center, whereby in this case higher electron density corresponds to a shift to higher field.^[42, 77] As is expected based on the carbonyl carbon atom chemical shifts, phosphane complex **11I** has the Cp ring with the most deshielded carbon nuclei (89.1 ppm), indicating the lowest electron density at the iron center. The cyclopentadienyl ring of **12a** resonates at 86.8 ppm (**12b**: 86.5 ppm), and the corresponding signal for silyl complex **13** can be seen at 84.4 ppm. In summary, the NMR data also support the conclusion that for donor strength of the isoelectronic, isosteric ligands, the following trend can be established: **3a** > **2a** > **1**.

In the ³¹P NMR spectrum, the resonance of the P atom in **12b** is found at 81.4 ppm, a shift to considerably lower field compared to **11I** (48.6 ppm) and **12a** (34.3 ppm). This is attributable to the difference in steric demand between the two complexes. This effect has already been observed for potassium phosphanyl borohydrides **K2a** and **K2b**^[78] as well as for the parent phosphines PPh₃ and PtBu₃.^[79] The ¹J_{PC} coupling constants can be correlated to the degree of s-character in the P-C bonding orbital.^[79] For the two isosteric compounds **11I** and **12a**, ¹J_{PC} (C^{Ph}) is significantly larger for the phosphane complex (**11I**: 52.9 Hz; **12a**: 27.8 Hz), indicating a larger degree of s-character in the P-C^{Ph} bonding orbital of **11I**. A similar relationship between the ¹J_{PC} values is observed for the free ligands and can easily be explained by Bent's rule.^[58, 80]

Comparison of the carbonyl IR stretching frequencies is, of course, also an important measure of donor strength in carbonyl complexes (Table 2). In accordance with the interpretation of the ^{13}C NMR spectra, complex **11I** is found to have the highest CO stretching frequencies (2055 cm^{-1} , 2011 cm^{-1} ; MeCN). These values compare favorably with those found in the literature for similar complexes (e.g. $[\text{FpPPh}_2\text{H}]\text{PF}_6$ (CH_2Cl_2): 2065 cm^{-1} , 2020 cm^{-1} ;[⁸¹] $[\text{FpPPh}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ (CHCl_3): 2059 cm^{-1} , 2013 cm^{-1} ;[⁸²] $[\text{FpPPh}_3]\text{PF}_6$ (CH_2Cl_2): 2055 cm^{-1} , 2010 cm^{-1} [⁸³]). Introduction of the BH_3 moiety and consequently of a negative charge in **12a** leads to a marked decrease in the frequencies of these vibrations to 2030 cm^{-1} and 1982 cm^{-1} (MeCN solution). The *tert*-butyl derivative **12b** seems to have similar electronic characteristics, with IR bands at 2029 cm^{-1} and 1982 cm^{-1} . These data are consistent with the reported stretching frequencies of $\text{FpPPh}_2(\text{BC}_5\text{H}_5)$ (2035 cm^{-1} , 1989 cm^{-1} ; CH_2Cl_2)[³⁰]. Silyl complex **13** displays the lowest CO stretching frequencies (1994 cm^{-1} , 1938 cm^{-1} ; MeCN). The relatively low-energy bands found for complex **13** are consistent with the NMR data, which indicate that the silyl ligand is the strongest donor of the three.

When moving from **1** to **2a** to **3a** within the Fp^+ system, it is also interesting to consider the effect of exchanging the Cp ligand for Cp^* ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5^-$) while leaving the other ligands unchanged. While the Cp^* silyl complex has not been described in the literature, both the phosphane and phosphanyl borohydride adducts were reported by Malisch et al.[²⁹] In CH_2Cl_2 solution, the CO stretching frequencies are observed at 2029 cm^{-1} and 1987 cm^{-1} for the phosphane complex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]\text{I}$, demonstrating that the effect of exchanging Cp for Cp^* is comparable to exchanging the phosphane ligand for the corresponding phosphanyl borohydride. Bands attributable to the CO ligands in $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{BH}_3)$, on the other hand, are found at 2007 cm^{-1} and 1959 cm^{-1} (CH_2Cl_2 solution). These frequencies lie above those seen for complex **13**, indicating that moving from the phosphanyl borohydride to the silyl ligand has a more dramatic effect on the electronic structure of the compound than replacing Cp with Cp^* . Taken together, these results suggest that, viewed electronically, the difference between the phosphane and phosphanyl borohydride ligands is somewhat smaller than between the phosphanyl borohydride and silyl ligands.

3. Structural and spectroscopic comparison of **15PF₆** – **17**.

Selected bond lengths and angles for **15PF₆**, **16b**, and **17** are compiled in Table 3. Details of the X-ray crystal structure analyses of these compounds are summarized in Table 6.

The three iron-sulfur complexes $[\text{FpSPtBu}_3]\text{PF}_6$ (**15PF₆**; orthorhombic, $P2_12_12_1$, Figure 7), $\text{FpSPtBu}_2\text{BH}_3$ (**16b**; orthorhombic, $Pbca$, Figure 8) and $\text{FpSSi}t\text{Bu}_3$ (**17**; triclinic, $P-1$, Figure

9) all adopt the expected structure with monodentate, end-on coordination of the sulfide ligands. In **15PF₆**, separated ion pairs are found. The effect of the increased steric bulk of **15PF₆** and **17** compared to **16b** is most noticeable in the Fe-S-P/Si bond angle, which is nearly 130° in the tri-*tert*-butyl derivatives **15PF₆** (127.88(2)°) and **17** (129.01(7)°), compared to 115.86(4)° in **16b**. The Fe-S bond is also affected by the steric strain: **15PF₆** and **17** possess the longest reported Fe-S bonds of all Fp complexes with terminal sulfur ligands (2.3469(4) Å and 2.345(2) Å, respectively).^[74] The less sterically hindered **16b**, on the other hand, has an Fe-S bond of 2.3125(8) Å. This complex also displays a OC-Fe-CO angle of 98.0(2)°, nearly 5° larger than those found for the two related complexes with three *t*Bu residues.

The iron-carbonyl bond lengths and the C-O distances in the carbonyl ligands, however, seem to follow trends that are independent of steric hindrance. Of complexes **15PF₆**, **16b**, and **17**, [FpSP*t*Bu₃]PF₆ (**15PF₆**) displays the longest Fe-CO and the shortest C-O distances (an average of 1.799(2) Å and 1.139(3) Å, respectively). The equally sterically hindered silyl thiolate complex **17**, on the other hand, has the shortest Fe-CO and the longest C-O bond (an average of 1.776(5) Å and 1.151(6) Å, respectively), although the individual C-O distances for this complex are quite different (1.139(6) Å and 1.163(6) Å). The phosphanyl borohydride sulfide complex **16b** displays intermediate average bond lengths of 1.784(3) Å (Fe-CO) and 1.144(4) Å (C-O). These results indicate that the donor strength trends observed for the non-chalcogen complexes **11I** – **13** also hold true for the thio derivatives. The silyl thiolate **8** appears to be the strongest donor, causing increased Fe-CO backbonding, leading to shortened Fe-CO bonds and lengthened C-O bonds, followed by **6b** and finally phosphane sulfide **4**.

This general trend is also supported by the chemical shifts of the CO carbon atoms in the ¹³C NMR spectra (Table 4). As explained above, a more deshielded CO carbon atom correlates to a stronger donor ligand being attached to the same metal center.^[41, 42, 77] The silyl thiolate complex **17** has the furthest downfield CO signal (215.1 ppm) while the carbonyl ligands of **16b** and **15PF₆** resonate at 213.1 ppm and 211.5 ppm, respectively (cf. FpSSi*i*Pr₃: δ(¹³C)(CO) = 214.7^[62]; [FpSPPH₃]PF₆: δ(¹³C)(CO) = 211.3^[61]). In contrast to complexes **11I** – **13**, the differences in the chemical shifts of the carbon atoms in the Cp rings of complexes **15PF₆** – **17** are too small to discern any meaningful trends.

When considering the IR data (Table 4), silyl thiolate complex **17** has CO vibrations at 2030 cm⁻¹ and 1982 cm⁻¹, compared to 2040 cm⁻¹ and 1994 cm⁻¹ for **16b** and 2054 cm⁻¹ and 2010 cm⁻¹ for **15BF₄**. The steric influence on the IR stretching frequencies appears minimal, because FpSPPH₂BH₃ (**16a**) displays bands at 2042 cm⁻¹ and 1998 cm⁻¹, which vary only slightly from those of the corresponding *tert*-butyl species **16b**. These results correspond well

with published data. The lowest CO stretching frequencies found in the literature for a phosphane sulfide complex of this type are reported for $[\text{FpSPMe}_3]\text{BF}_4$ (2048 cm^{-1} and 2000 cm^{-1})^[60] and are well above the highest frequencies reported for a Fp-silyl thiolate complex (FpSSiPh_3 : 2035 cm^{-1} and 1988 cm^{-1})^[62]. It can thus be concluded that the CO stretching frequencies in the IR clearly indicate that the silyl thiolate is the strongest donor of the three, while the phosphane sulfide is the weakest. In summary, X-ray, IR and NMR data indicate that differences in the electron densities of the non-chalcogen complexes **11I** – **13** on the one hand and the thio complexes **15PF₆** – **17** on the other follow the same qualitative trend. However, the differences found for **15PF₆** – **17** are less than half as large as for **11I** – **13**.

4. Quantum Chemical Calculations

The experimental studies described thus far were augmented by quantum chemical calculations in order to learn more (i) about qualitative differences in the charge density distribution between formally isoelectronic ligands as well as between the $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ complexes of these ligands, and (ii) about the hydride donor capacities of phosphanyl borohydrides as compared to their chalcogen derivatives. The latter computations were inspired by the experimental observation that parent phosphanyl borohydride $\text{PtBu}_2\text{BH}_3^-$ (**2b**) as well as the corresponding thio derivative **6b** react with the $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ fragment with formation of a coordinative Fe-P and Fe-S bond, respectively. In contrast, the oxo derivative $\text{OPPh}_2\text{BH}_3^-$ (**5a**) does not form stable complexes. Instead, we have identified the hydride species FpH in the reaction mixture, which is most likely generated by hydride transfer from the BH_3 group.

For the calculation of complex structures and vibrational frequencies we employed the BP86 functional in combination with the SVP valence double-zeta basis of Ahlrichs and coworkers.^[84] The excellent agreement between computed and experimental values for key geometric data (cf. Tables 1 and 3), as well as for characteristic spectroscopic parameters (cf. Tables 2 and 4) validates this level of density functional theory for an adequate description of the electronic structure of the class of compounds studied here.^[85, 86] For the computation of thermodynamic data for the hypothetical hydride transfer reaction sketched in Scheme 3, we employed the more reliable B3LYP functional in combination with the TZVP valence triple-zeta basis of Ahlrichs et al.^[87] All computations were performed by means of the Gaussian03 program.^[88] Electrostatic potential surfaces were obtained from analogous computations employing the SPARTAN program.^[89]

An inspection of the electrostatic potential surfaces of $\text{PPh}_2\text{BH}_3^-$ (**2a**) and SiPh_2Me^- (**3a**; Figure 10) clearly reveals an accumulation of negative charge concentrated on the BH_3 fragment for the phosphanyl borohydride and on the silicon atom for the silyl ligand. In contrast, all of the chalcogen derivatives $\text{OP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3^-$ (**5b**), $\text{SP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3^-$ (**6b**), $\text{OSi}t\text{Bu}_3^-$ and $\text{SSi}t\text{Bu}_3^-$ (**8**) bear the bulk of their negative charge on the chalcogen atom (Figure 10).

Given this qualitative background, it is at first glance surprising to see that **2a** and **2b** react with FpI to give complexes **12a** and **12b**, respectively, whereas treatment of FpI with **5a** leads to hydride transfer with formation of FpH and ultimately of Fp_2 . The reactivities of **2a/2b** and **5a** with respect to FpI are obviously not governed simply by electrostatic attraction between the positively charged iron center and the most negatively charged part of the ligand molecule, but other factors appear to play an important role. We suspected that in the case of ligand **5a** a neighboring group effect might be responsible for the facile hydride abstraction, because the resulting borane OPPh_2BH_2 (**5a-H**) can stabilize itself by intramolecular O-B adduct formation leading to a POB three-membered ring. In the case of PR_2BH_2 the electron deficiency of the boron atom can only be alleviated by P-B $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ bonding, which is not very efficient.^[90]

To test the relevance of a possible neighboring group effect, we have calculated the molecular structures (Scheme 3, Figure 11) of the monomeric products of hydride abstraction from $\text{PtBu}_2\text{BH}_3^-$ (**2b**), $\text{OP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3^-$ (**5b**), and $\text{SP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3^-$ (**6b**). After geometry optimization, the P-B length in PtBu_2BH_2 (**2b-H**; 1.818 Å) indicates very little double bond character between the two atoms. In the case of the oxo derivative $\text{OP}t\text{Bu}_2\text{BH}_2$, an interesting rearrangement is observed computationally, leading to a migration of the BH_2 fragment from phosphorus to oxygen via the anticipated three-membered POB ring (Scheme 3). In the resulting isomer $t\text{Bu}_2\text{P-O-BH}_2$ (**5b-H**; Figure 11), pronounced O-B π bonding aids in the stabilization of the BH_2 fragment (O-B = 1.352 Å). To assess the relative stabilities of PtBu_2BH_2 and $t\text{Bu}_2\text{P-O-BH}_2$, we have computed the free reaction energy for the isodesmic reaction $\text{PtBu}_2\text{BH}_2 + \text{OP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3^- \rightarrow \text{PtBu}_2\text{BH}_3^- + t\text{Bu}_2\text{P-O-BH}_2$ and obtained a value of -11.4 kcal/mol (Scheme 3). A similar neighboring group effect to the one suggested for hydride transfer reactions of **5b** may also be operative in the thio derivative **6b**. This in turn raises the question as to why this ligand reacts with $[\text{Fp}(\text{THF})]^+$ with formation of $\text{FpSP}t\text{Bu}_2\text{BH}_3$ (**16b**) rather than FpH . To address this point, we have also calculated the molecular structure of $\text{SP}t\text{Bu}_2\text{BH}_2$ and found two minima, one containing a PSB three-membered ring, and the other being the open-chain isomer (Scheme 3, Figure 11). Both isomers are similar in energy with cyc-**6b-H** being less stable than the open chain species **6b-H** by merely 2.6 kcal/mol. We

interpret this result as follows: due to poor orbital overlap, S-B π bonding is less favorable than O-B π bonding and consequently S-B σ donation becomes competitive, even though the resulting cyclic structure suffers from severe Baeyer strain. As before, we computed the free reaction energy for the isodesmic reaction $PtBu_2BH_2 + SPtBu_2BH_3^- \rightarrow PtBu_2BH_3^- + tBu_2P-S-BH_2$ (Scheme 3). Contrary to our results for the O-containing analogs, we found this process to be endergonic by +6.4 kcal/mol relative to the more stable open-chain isomer. Hence, we conclude that hydride abstraction from $OPtBu_2BH_3^-$ **5b** is significantly more facile (by 17.8 kcal/mol) than from $SPtBu_2BH_3^-$ **6b**. These theoretical agree very well with our experimental observations.

In all three compounds [**11**]⁺, **12a**, and **13**, the CpFe(CO)₂ fragment bears a positive charge *q* (obtained from NPA analyses), which is largest in cationic phosphane complex [**11**]⁺ (*q* = +0.486), intermediate in phosphanyl borohydride complex **12a** (*q* = +0.302; $\Delta q([\mathbf{11}]^+ - \mathbf{12a}) = 0.184$) and smallest in silyl complex **13** (*q* = +0.072; $\Delta q(\mathbf{12a} - \mathbf{13}) = 0.230$). This finding supports the conclusion drawn from inspection of IR and NMR data that silyl ligand **3a** is a significantly stronger electron donor than phosphanyl borohydride ligand **2a**. A similar trend is also visible for the series of complexes [**15**]⁺ (*q* = +0.576), **16b** (*q* = +0.435; $\Delta q([\mathbf{15}]^+ - \mathbf{16b}) = 0.141$), and **17** (*q* = +0.353; $\Delta q(\mathbf{16b} - \mathbf{17}) = 0.082$), even though the differences in the computed NPA charges on the three CpFe(CO)₂ fragments are less pronounced with a sulfur atom inserted between the iron center and the P/Si atom. Again, these results are nicely reflected by the changes of the CO stretching frequencies: The highest wave numbers are found for [**15**]⁺ while a shift to smaller wave numbers is observed for **17** (Table 4), however, this difference is much smaller than in the case of [**11**]⁺ and **13** (Table 2). As a substantiation of this reasoning we note that charges *q* for all six complexes under consideration correlate well with the mean calculated CO stretching frequencies (IR data summarized in Tables 2 and 4; correlation coefficient $R^2 = 0.9554$).

An inspection of the HOMOs of the three isoelectronic ligands **1**, **2a**, and **3a** reveals very similar topologies. All of them correspond to the lone pair being located on the donor atoms P or Si (Figure 12). This finding provides convincing evidence that the interaction of these ligands with transition metal ions will be of essentially the same nature, implying that these ligands are truly isolobal species. Quantitatively, however, the degree of charge transfer is different for the different ligand classes, with phosphanes being the weakest and silyl ligands being the strongest donors.

Conclusion

A series of isoelectronic and isosteric iron complexes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{EPh}_2\text{XH}_3)]^{n+}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{X} = \text{C}; \text{E} = \text{P}, \text{X} = \text{C}, \text{B}; n = 0, 1$) **11I**, **12a**, and **13** has been synthesized and characterized via X-ray crystallography, proton and heteronuclear NMR and IR spectroscopy. A comparison of the structural and spectroscopic properties of compounds **11I** – **13** indicates that the silyl ligand **3a** displays the highest propensity towards electron donation, followed by the anionic phosphanyl borohydride ligand **2a**. The phosphane ligand **1** is the weakest donor.

In addition, the reactivity of phosphane chalcogenides, phosphanyl borohydride chalcogenides and silyl chalcogenolates with the $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ fragment was investigated. A second series of isoelectronic complexes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{SE}t\text{Bu}_2\text{XH}_3)]^{n+}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{X} = \text{C}; \text{E} = \text{P}, \text{X} = \text{C}, \text{B}; n = 0, 1$) **15PF**₆ – **17** was isolated with *tert*-butyl rather than phenyl residues and fully characterized. The conclusion that the silyl species is the strongest donor of the sulfur-containing ligands can be drawn, but this effect, now mediated by the sulfur atom, is not as pronounced as for the non-chalcogen species **11I** – **13** and the differences in the CO stretching frequencies in the IR spectra and the ¹³C NMR resonances of the CO carbon atoms are about half as large in **15PF**₆ – **17** as in **11I** – **13**. The molecular structures of all crystallographically characterized compounds as well as key spectroscopic parameters have been calculated employing DFT. Overall, an excellent agreement was found between experimentally and theoretically derived data. In the reaction with $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$, the oxo derivative $\text{OPPh}_2\text{BH}_3^-$ turned out to transfer a hydride ion rather than to form a stable $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{OPPh}_2\text{BH}_3)$ complex. The tendency to undergo hydride transfer reactions were studied by DFT calculations for the series $\text{PtBu}_2\text{BH}_3^-$, $\text{OPtBu}_2\text{BH}_3^-$, and $\text{SPtBu}_2\text{BH}_3^-$. The results reveal that $\text{OPtBu}_2\text{BH}_3^-$ is the strongest and $\text{SPtBu}_2\text{BH}_3^-$ the weakest hydride donor in accord with experimental observations. Further theoretical analysis indicates that the three derivatives PPh_2Me , $\text{PPh}_2\text{BH}_3^-$, SiPh_2Me^- are truly isolobal species, notwithstanding variations in their charge distributions.

Experimental Section

General Considerations. All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (THF, diethylether, toluene, C₆D₆) or sodium-lead alloy (pentane, hexane) prior to use. MeCN, CD₃CN, CH₂Cl₂, CD₂Cl₂, and CDCl₃ were dried with molecular sieves (4 Å) and degassed. NMR-spectra were recorded on Bruker AMX 250, DPX 250, Avance 300 or Avance 400 spectrometers. ¹H and ¹³C chemical shifts are reported relative to tetramethylsilane and were referenced against residual solvent peaks (C₆D₅H: δ = 7.16, C₆D₆: δ = 128.06; CHCl₃: δ = 7.26, CDCl₃: δ = 77.16).^[91] ¹¹B NMR spectra were referenced against external BF₃·OEt₂; ³¹P NMR spectra are reported relative to external H₃PO₄ (85%); ²⁹Si NMR spectra were referenced against external TMS and recorded using the INEPT pulse sequence with empirically optimized parameters for polarization transfer from the methyl substituent. Abbreviations: Fp = CpFe(CO)₂, s = singlet, d = doublet, qa = quartet, m = multiplet, n.r. = multiplet expected but not resolved, *i* = ipso, *o* = ortho, *m* = meta, *p* = para. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1650 FTIR spectrophotometer or a Jasco FT/IR-420 spectrophotometer. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the J. W. Goethe University, Frankfurt(Main). **Materials.** Li, Na, KH, *n*BuLi solution (ca. 1.6 mol/l in hexane), BH₃·THF solution (1 mol/l in THF), PPh₃, ClSiPh₂Me, biphenyl, FpI, and MeI were obtained from commercial sources (Aldrich, Fluka, Acros or Chemetall) and used as received. HPPPh₂ was obtained through reductive cleavage of PPh₃ with Li powder in THF and subsequent hydrolysis and distillation as described by Bianco and Doronzo.^[92] Deprotonation of HPPPh₂ by *n*BuLi yields LiPPPh₂;^[93] employing hexane leads to precipitation of solvent-free LiPPPh₂. Bromination of HSitBu₂Me^[94] according to the literature method^[95] yields BrSi_tBu₂Me. KFp (**10**),^[96] KPPPh₂BH₃ (**K2a**)^[12, 58] and KP*t*Bu₂BH₃ (**K2b**)^[12, 58] were prepared by literature methods. [Fp(THF)]PF₆ (**14PF₆**) was obtained by reacting [Cp₂Fe]PF₆ with Fp₂ as reported by Catheline and Astruc.^[97] [Fp(THF)]BF₄ (**14BF₄**) was prepared from FpI and AgBF₄.^[98]

Synthesis of (THF)_xNaSi_tBu₂Me (Na3b). Na (2.0 g, 87.0 mmol) and biphenyl (1.29 g, 8.37 mmol) are stirred overnight in THF (20 ml), giving a dark green solution surrounding blocks of unreacted sodium. To this mixture a solution of BrSi_tBu₂Me (3.38 g, 14.2 mmol) in THF (15 ml) is added dropwise over 2.5 h. After 16 h stirring, all volatiles are removed in vacuo and the dark brown residue is extracted with pentane (25 ml). After filtration, the filter cake is

washed with pentane (10 ml). Volatiles are removed in vacuo overnight from the dark brown filtrate, and the resulting brown residue is dissolved in THF (30 ml) to give a 0.305 M solution of the product in THF (9.15 mmol, 64 %). ^1H NMR (C_6D_6 , 250.13 MHz): $\delta = 0.33$ (s, 3H, SiCH_3), 1.35 ppm (s, 18H, CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 62.90 MHz): $\delta = 0.3$ (SiCH_3), 21.3 (CCH_3), 32.2 ppm (s, CCH_3). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 49.7 MHz): $\delta = 14.4$ ppm.

Synthesis of [FpPPh₂Me]I (11I). To a solution of FpI (**9**, 0.233 g, 0.77 mmol) in THF (8 ml) is added a solution of LiPPh_2 (0.147 g, 0.77 mmol) in THF (6 ml) with stirring at -78°C . Slowly warming to ambient temperature overnight results in a color change from black to dark red and the formation of a colorless precipitate (LiI). The mixture is filtered and the filtrate treated with a solution of MeI (0.112 g, 0.79 mmol) in THF (3 ml). The resulting dark yellow precipitate is washed with THF (2×5 ml) and dried in vacuo. Yield: 0.243 g (63%). X-ray-quality crystals can be obtained by gas-phase diffusion of diethylether into a solution of **11I** in MeCN.

^1H NMR (CD_3CN , 400.13 MHz): $\delta = 2.38$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, 3H, CH_3), 5.38 (d, $^3J_{\text{PH}} = 1.6$ Hz, 5H, Cp), 7.50-7.64 ppm (m, 10H, H-*o,m,p*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 100.63 MHz): $\delta = 19.5$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 35.4$ Hz, CH_3), 89.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 0.5$ Hz, Cp), 130.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, C-*m*), 132.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, C-*o*), 132.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, C-*p*), 134.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 52.9$ Hz, C-*i*), 210.4 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 24.2$ Hz, CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 161.98 MHz): $\delta = 48.6$ ppm (s). IR (MeCN): $\tilde{\nu} = 2055, 2011$ cm^{-1} (CO). Elemental anal. calcd. (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeIO}_2\text{P}$ (504.06): C 47.65, H 3.60; found: C 47.46, H 3.65.

Synthesis of FpPPh₂BH₃ (12a). To a solution of FpI (**9**, 0.304 g, 1.00 mmol) in THF (10 ml) is added a solution of KPPh_2BH_3 (**K2a**, 0.239 g, 1.00 mmol) in THF (10 ml) with stirring at -78°C . Slowly warming to ambient temperature overnight results in a color change from black to light brown and formation of a colorless precipitate (KI). The mixture is filtered and the solvent removed from the filtrate in vacuo. The resulting brown solid residue is washed with pentane (5 ml) and extracted with toluene (10 ml). The toluene is removed from the filtrate in vacuo leaving the product as a yellow crystalline material. Yield: 0.274 g (73%). X-ray-quality crystals can be obtained by gas-phase diffusion of pentane into a solution of **12a** in toluene.

^1H NMR (C_6D_6 , 250.13 MHz): $\delta = 2.3$ (m, 3H, BH_3), 4.19 (s, 5H, Cp), 6.98-7.18 (m, 6H, H-*m,p*), 7.94-8.05 ppm (m, 4H, H-*o*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 62.90 MHz): $\delta = 86.8$ (n.r., Cp),

128.3 (d, $^3J_{PC} = 8.7$ Hz, C-*m*), 129.3 (d, $^4J_{PC} = 2.3$ Hz, C-*p*), 133.3 (d, $^2J_{PC} = 8.0$ Hz, C-*o*), 140.2 (d, $^1J_{PC} = 27.8$ Hz, C-*i*), 213.5 ppm (d, $^2J_{PC} = 18.0$ Hz, CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 161.98 MHz): $\delta = 34.3$ ppm (m). ^{11}B NMR (C_6D_6 , 128.37 MHz): $\delta = -28.0$ ppm (br m). IR (MeCN): $\tilde{\nu} = 2030, 1982$ cm^{-1} (CO). Elemental anal. calcd. (%) for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BFeO}_2\text{P}$ (375.69): C 60.74, H 4.83; found: C 60.58, H 4.73.

Synthesis of $\text{FpPtBu}_2\text{BH}_3$ (12b**).** To a solution of FpI (**9**, 0.446 g, 1.47 mmol) in THF (10 ml) is added a solution of $\text{KPtBu}_2\text{BH}_3$ (**K2b**, 0.291 g, 1.47 mmol) in THF (10 ml) with stirring at -78°C . Slowly warming to ambient temperature overnight results in a color change from black to yellow and formation of a colorless precipitate (KI). The mixture is filtered and the solvent removed from the filtrate in vacuo. The resulting brown solid residue is washed with pentane (5 ml) and extracted with toluene (10 ml). The toluene is removed from the filtrate in vacuo leaving the product as a yellow crystalline material. Yield: 0.355 g (72%). X-ray-quality crystals were obtained by gas-phase diffusion of pentane into a solution of **12b** in toluene.

^1H NMR (C_6D_6 , 250.13 MHz): $\delta = 1.35$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.9$ Hz, 18H, CH_3), 1.60 (qa, $^1J_{\text{BH}} = 93.6$ Hz, 3H, BH_3), 4.33 ppm (s, 5H, Cp). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 62.90 MHz): $\delta = 31.2$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, CH_3), 37.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, C CH_3), 86.5 (n.r., Cp), 215.5 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.0$ Hz, CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 161.98 MHz): $\delta = 81.4$ ppm (m). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 128.37 MHz): $\delta = -30.0$ ppm (d, $^1J_{\text{PB}} = 48.8$ Hz). IR (MeCN): $\tilde{\nu} = 2029, 1982$ cm^{-1} (CO). Elemental anal. calcd. (%) for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BFeO}_2\text{P}$ (335.99): C 53.62, H 7.80; found: C 53.48, H 7.69.

Synthesis of FpSiPh_2Me (13**).** A solution of ClSiPh_2Me (0.33 ml, 0.367 g, 1.57 mmol) in THF (8 ml) is added dropwise to a suspension of KFp (0.307 g, 1.42 mmol) in THF (10 ml). After stirring overnight, volatiles are removed in vacuo. The brown residue is extracted with pentane (4×10 ml) and filtered. Removal of the solvent yields the crude product as a brown oil. Yield: 0.392 g (74 %). The crude product is purified via silica gel filtration under inert atmosphere using hexane/ CH_2Cl_2 2:1 as the eluent, which yields the product as a yellow solid after removal of volatiles in vacuo. X-ray quality crystals can be obtained from hexane solution at -25°C . ^1H NMR (300.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.95$ (s, 3H, CH_3), 3.97 (s, 5H, Cp), 7.21, 7.69 ppm ($2 \times$ m, 6H, 4H, H-*o,m,p*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.5$ (CH_3), 84.4 (s, Cp), 128.0 (C-*m* or C-*o*), 128.4 (s, C-*p*), 134.6 (C-*m* or C-*o*), 144.6 (C-*i*), 215.8 ppm (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.1$ ppm. IR (MeCN): $\tilde{\nu} = 1994, 1938$ cm^{-1} (CO).

Elemental anal. calcd. (%) for $C_{20}H_{18}FeO_2Si$ (374.28): C 64.18, H 4.85; found: C 64.14, H 4.88.

Reaction of $KOPh_2BH_3$ (K5a) with FpI (9). An NMR tube was charged with **K5a** (0.05 g, 0.2 mmol), FpI (**9**, 0.06 g, 0.2 mmol) and THF- D_8 (0.6 ml). The tube was flame-sealed and shaken until all solids were dissolved. Slow deposition of a colorless precipitate (KI) took place over several days. Analysis by NMR spectroscopy showed slow formation of Fp_2 and several unidentified phosphorus- and boron containing products. The integrals of the 1H NMR Cp resonances of Fp_2 and FpI account for over 95 % of the total Cp region integral. Main phosphorus-containing product, approx. 60% yield by ^{31}P NMR: $^{31}P\{^1H\}$ NMR (THF- D_8 , 161.98 MHz): $\delta = 80.8$ ppm (m). ^{11}B NMR (THF- D_8 , 128.37 MHz): $\delta = -37.5$ ppm (m). Analysis of the hydride region of the 1H NMR spectrum showed small amounts of FpH at -11.7 ppm.^[68]

Reaction of $NaOSiPh_2Me$ (Na7) with FpI (9). A Schlenk flask was charged with FpI (**9**, 0.220 g, 0.72 mmol) in THF (5 ml) and cooled to -78 °C. To this solution was added dropwise a solution of **Na7** (0.170 g, 0.72 mmol) in THF (5 ml). The mixture was allowed to warm to room temperature overnight. All volatiles were removed in vacuo, and the brown residue was extracted with toluene and filtered. The only major Cp-containing product in the filtrate is Fp_2 , and the only major Si-containing product is $O(SiPh_2Me)_2$, both of which were identified by comparison with authentic samples. Red crystals of $(NaOSiPh_2Me)_4(Fp_2)_2$ were isolated by removing toluene from the filtrate, washing the residue with benzene, and recrystallizing from toluene. It should be noted that the solubility of the adduct is significantly higher in toluene than in benzene. IR $(NaOSiPh_2Me)_4(Fp_2)_2$ (KBr): $\tilde{\nu} = 2005$ (m), 1957 (s), 1932 (m), 1756 (m), 1735 (s) cm^{-1} (CO).

Synthesis of $[FpSPtBu_3]PF_6$ (15PF₆). Synthesis, NMR and IR data of the complex cation as its BF_4 salt were reported by Kuhn and Schumann (data given in Table 4 have been remeasured using the PF_6 salt).^[60] We modified their procedure by using $[Fp(THF)]PF_6$ instead of the BF_4^- salt, as is described in the literature.^[97] X-ray-quality crystals were obtained by gas-phase diffusion of pentane into a solution of **15PF₆** in $CHCl_3$. Elemental anal. calcd. (%) for $C_{19}H_{32}F_6FeO_2P_2S$ (556.30): C 41.02, H 5.80; found: C 40.97, H 5.81.

Synthesis of FpSPPPh₂BH₃ (16a). A solution of KSPPh₂BH₃ (**K6a**, 0.098 g, 0.36 mmol) in THF (3 ml) is added to a solution of [Fp(THF)]PF₆ (**14PF₆**, 0.143 g, 0.36 mmol) in CH₂Cl₂ (30 ml) with stirring at -78 °C. While the mixture warms to ambient temperature overnight, the color lightens from dark red to orange. The solvent is removed in vacuo and the resulting red-brown solid residue washed with pentane (2 × 5 ml) and extracted with toluene (2 × 10 ml). The extracts are filtered through silica gel and the toluene removed from the filtrate in vacuo, leaving the product as an orange oil. Yield: 0.106 g (72%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300.03 MHz): δ = 1.25 (br m, 3H, BH₃), 5.08 (s, 5H, Cp), 7.1-7.9 ppm (m, 10H, H-*o,m,p*). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): δ = 86.3 (s, Cp), 128.5 (d, ³J_{PC} = 9.9 Hz, C-*m*), 130.6 (d, ⁴J_{PC} = 2.5 Hz, C-*p*), 132.0 (d, ²J_{PC} = 9.9 Hz, C-*o*), 136.2 (d, ¹J_{PC} = 46.4 Hz, C-*i*), 212.1 ppm (d, ³J_{PC} = 4.4 Hz, CO). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 121.46 MHz): δ = 48.3 ppm (br m). ¹¹B{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 96.26 MHz): δ = -33.8 ppm (d, ¹J_{PB} = 55.2 Hz). IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2042, 1998 cm⁻¹ (CO). A correct elemental analysis could not be obtained due to residual solvent and unidentified impurity that could not be removed.

Synthesis of FpSPtBu₂BH₃ (16b). A solution of KSPtBu₂BH₃ (**K6b**, 0.137 g, 0.60 mmol) in THF (3 ml) is added to a solution of [Fp(THF)]PF₆ (**14PF₆**, 0.185 g, 0.47 mmol) in CH₂Cl₂ (40 ml) with stirring at -78 °C. While the mixture warms to ambient temperature overnight, the color lightens from dark red to orange and a colorless precipitate (KPF₆) forms. The solvent is removed in vacuo and the resulting red-brown semi-solid residue is extracted with pentane (2 × 10 ml). The extracts are filtered through silica gel (approx. 1 cm) on a Schlenk frit. The product adsorbs completely on the silica gel and is subsequently washed with 30 ml of pentane. It is eluted with benzene and all volatiles are removed in vacuo leaving a dark red oil. Upon standing overnight, fine dark red needles of **16b** form in X-ray quality. Yield: 0.100 g (58%). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300.03 MHz): δ = 0.68 (m, 3H, BH₃), 1.27 (d, ³J_{PH} = 13.2 Hz, 18H, CH₃), 5.12 ppm (s, 5H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 75.45 MHz): δ = 28.4 (d, ²J_{PC} = 2.3 Hz, CH₃), 36.8 (d, ¹J_{PC} = 20.7 Hz, CCH₃), 86.5 (s, Cp), 213.1 ppm (d, ³J_{PC} = 3.1 Hz, CO). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 121.46 MHz): δ = 86.8 ppm (br m). ¹¹B{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 96.26 MHz): δ = -37.1 ppm (d, ¹J_{PB} = 54.6 Hz). IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2040, 1994 cm⁻¹ (CO). Elemental anal. calcd. (%) for C₁₅H₂₆BFeO₂PS (368.05): C 48.95, H 7.12; found: C 48.06, H 7.12.

Synthesis of FpSSi*t*Bu₃ (17). To a solution of [Fp(THF)]BF₄ (**14BF₄**, 0.131 g, 0.39 mmol) in CH₂Cl₂ (12 ml) is added solid (THF)₂NaSSi*t*Bu₃ (**Na8**, 0.155 g, 0.39 mmol) in one portion. After 4 h stirring, volatiles are removed from the reaction mixture and the brown residue is extracted with pentane (5 ml) and filtered over Celite[®] on a frit. The filter cake is washed with pentane (2 × 5 ml). Slow concentration of the filtrate yields a dark brown, microcrystalline solid. Yield: 0.156 g, 98 %). Recrystallization from pentane yields X-ray quality crystals. ¹H NMR (C₆D₆, 400.13 MHz) δ = 1.39 (s, 27H, CH₃), 4.11 ppm (s, 5H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100.63 MHz) δ = 25.5 (CCH₃), 31.6 (CH₃), 86.2 (Cp), 215.1 ppm (CO). ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, 59.6 MHz) δ = 29.2 ppm. ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300.0 MHz) δ = 1.13 (s, 27H, *t*Bu₃), 5.02 ppm (s, 5H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 75.4 MHz) δ = 25.3 (CCH₃), 31.3 (CH₃), 86.9 (Cp), 215.1 ppm (CO). IR (hexane): $\tilde{\nu}$ = 2035 (s), 1988 (s) cm⁻¹ (CO). IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2030 (s), 1982 (s) cm⁻¹ (CO). Elemental anal. calcd. (%) for C₁₉H₃₂FeO₂SSi (408.45): C 55.87, H 7.90; found: C 54.59, H 7.85.

X-ray Structural Characterization. Data collection was performed on a Stoe IPDS-II two circle diffractometer with graphite-monochromated MoK_α radiation. Empirical absorption corrections were performed with the MULABS option^[99] in the program PLATON^[100]. Equivalent reflections were averaged. The structures were solved by direct methods^[101] and refined with full-matrix least-squares on *F*² using the program SHELXL-97.^[102] Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. Complex **17**: Two of the three *t*Bu substituents are disordered over two sites and were refined isotropically. In order to keep the geometric parameters in reasonable ranges, similarity restraints were applied for bond lengths and bond angles.

CCDC-628090 (**11I**), 628087 (**12a**), 628088 (**12b**), 628091 (**13**), 628094 (**15PF₆**), 628093 (**16b**), 628092 (**17**), 628089 ([[(18-c-6)(THF)₂Na][4,4'-(Si*t*Bu₂Me)₂(C₆H₄)₂]) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgements

The authors are grateful to the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) and the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) for financial support and to Chemetall for the donation of *t*BuLi. We gratefully acknowledge computer time provided by the Frankfurt Center for Scientific Computing.

References

- [1] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [2] S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, **1999**.
- [3] B. Cornils and W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [4] A. H. Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde and M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10656–10666.
- [5] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4735–4742.
- [6] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9489–9496.
- [7] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1935–1946.
- [8] A. H. Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1971–1977.
- [9] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Organometallics* **2004**, 23, 2107–2113.
- [10] A. H. Ilkhechi, S. Guo, M. Bolte and M. Wagner, *Dalton Trans.* **2003**, 2303–2307.
- [11] T. I. Kückmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner and H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3449-3458.
- [12] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, in press.
- [13] T. S. Lobana in *Coordination chemistry of phosphine chalcogenides and their analytical and catalytic applications*, Vol. 2 (Ed. F. R. Hartley), John Wiley & Sons, Chichester, **1992**, pp. 409-566.
- [14] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [15] T. D. Tilley in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1 (Eds.: S. Patai and Z. Rappoport), John Wiley & Sons, New York, **1989**, pp. 1415-1477.
- [16] J. Y. Corey and J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175-292.
- [17] H. Nakazawa, K. Kamata and M. Itazaki, *Chem. Commun.* **2005**, 4004-4006.
- [18] M. Okazaki, S. Ohshitanai, M. Iwata, H. Tobita and H. Ogino, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 167-178.
- [19] R. D. Brost, G. C. Bruce, F. L. Joslin and S. R. Stobart, *Organometallics* **1997**, 16, 5669-5680.
- [20] D. L. Lichtenberger and A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2923-2930.

- [21] J. Chatt, C. Eaborn and S. Ibekwe, *Chem. Commun.* **1966**, 700-701.
- [22] H. Tobita, K. Hasegawa, J. J. G. Minglana, L.-S. Luh, M. Okazaki and H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 2058-2060.
- [23] J.-M. Camus, J. Andrieu, P. Richard, R. Poli, C. Darcel and S. Jugé, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2061-2065.
- [24] B. Wolfe and T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116-5117.
- [25] T. Miura, H. Yamada, S.-I. Kikuchi and T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1877-1880.
- [26] B. Wolfe and T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1514-1516.
- [27] H. Dorn, C. A. Jaska, R. A. Singh, A. J. Lough and I. Manners, *Chem. Commun.* **2000**, 1041-1042.
- [28] A.-C. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles and J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1999**, 63-64.
- [29] W. Angerer, W. S. Sheldrick and W. Malisch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1261-1266.
- [30] D. A. Hoic, W. M. Davis and G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8176-8177.
- [31] V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629-1662.
- [32] R. Weber, U. Englert, B. Ganter, W. Keim and M. Möthraht, *Chem. Commun.* **2000**, 1419-1420.
- [33] C. Abu-Gnim and I. Amer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 235-243.
- [34] B. Marciniec and H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 301-335.
- [35] S. E. Denmark and J. D. Baird, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4954-4963.
- [36] P. T. Wolczanski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3335-3362.
- [37] J. L. Bennett and P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179-2180.
- [38] K. F. Hirsekorn, A. S. Veige, M. P. Marshak, Y. Koldobskaya, P. T. Wolczanski, T. R. Cundari and E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4809-4830.
- [39] B. Marciniec, P. Krzyzanowski, E. Walczuk-Gusciora and W. Duczmal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 263-271.
- [40] F. A. Cotton and C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432-4438.
- [41] P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall and E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1973**, 1027-1031.
- [42] B. E. Mann and B. F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1981**, p. 326.
- [43] P. M. Treichel and D. A. Komar, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 77-88.
- [44] H. Schumann and L. Eguren, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 183-193.
- [45] E. E. Isaacs and W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 407-421.

- [46] M. L. Brown, J. L. Cramer, J. A. Ferguson, T. J. Meyer and N. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8707-8710.
- [47] A. S. Goldman and D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 253-258.
- [48] E. Louattani, A. Lledós and J. Suades, *Organometallics* **1995**, *14*, 1053-1060.
- [49] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 145-162.
- [50] U. Schubert, G. Kraft and E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 96-106.
- [51] W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, G. Thum, J. Reising, A. Gbureck, V. Nagel, C. Fickert, W. Kiefer and M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1597-1605.
- [52] W. Malisch, H. Jehle, D. Schumacher, M. Binnewies and N. Söger, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 35-41.
- [53] J. S. McIndoe and B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 237-245.
- [54] T. S. Piper, D. Lemal and G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 129.
- [55] W. Malisch and M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979-995.
- [56] R. J. P. Corriu and W. E. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C3-C4.
- [57] G. Cerveau, E. Colomer, R. Corriu and W. E. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 373-386.
- [58] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777-1785.
- [59] H. Nakazawa, Y. Ueda, K. Nakamura and K. Miyoshi, *Organometallics* **1997**, *16*, 1562-1566.
- [60] N. Kuhn and H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 181-193.
- [61] M. Morán, I. Cuadrado, C. Pascual, J. R. Masaguer and J. Losada, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *132*, 257-262.
- [62] I. Kovács, F. Bélanger-Gariépy and A. Shaver, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2988-2991.
- [63] N. J. Coville, E. A. Darling, A. W. Hearn and P. Johnston, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 375-385.
- [64] F. W. G. Fearon and H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 403-411.
- [65] A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee and M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9865-9869.
- [66] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen and T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1-18.
- [67] Crystallographic data for [(18-c-6)(THF)₂Na][4,4'-(Si^tBu₂Me)₂(C₆H₄)₂]: C₅₈H₁₀₆NaO₁₀Si₂; *f*w = 1042.60; green needle; T = 173(2) K, crystal system monoclinic; space group *P*2₁/*c*; unit cell dimensions *a* = 13.1292(8) Å, *b* = 18.3379(8)

\AA , $c = 14.4381(8) \text{\AA}$, $\beta = 113.233(4)^\circ$; $V = 3194.3(3) \text{\AA}^3$; $Z = 2$; $D_{\text{calcd.}} = 1.084 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.112 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1146$; crystal size $0.40 \times 0.23 \times 0.22 \text{ mm}^3$; reflections collected = 40036; independent reflections = 5846 [R(int) = 0.0665]; data/restraints/parameters = 5846 / 12 / 318; GOOF on $F^2 = 1.086$; final R [I > 2 σ (I)]: R1 = 0.0999, wR2 = 0.2692; R (all data): R1 = 0.1169, wR2 = 0.2834; largest diff. peak and hole 0.716 and -0.528 e. \AA^{-3} . The solvent THF molecule is disordered over two positions and was refined isotropically. In order to keep the geometric parameters in reasonable ranges, bond length restraints of C-O = 1.40(1) \AA and C-C = 1.50(1) \AA as well as restraints of 2.5(1) \AA for 1,3-distances have been applied.

- [68] T. H. Whitesides and J. Shelly, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 215-226.
- [69] S. B. Fergusson, L. J. Sanderson, T. A. Shackleton and M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, L45-L47.
- [70] M. L. H. Green, C. N. Street and G. Wilkinson, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1959**, 14, 738.
- [71] A. F. Holleman and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, p. 2033.
- [72] It appears that rather than attacking the iron atom, the nucleophilic siloxide reacts with the iodide ligand, leaving a $[\text{Fp}]^-$ fragment and intermediate IOSiPh_2Me . The complex iron anion subsequently reacts with one equivalent of FpI to give Fp_2 . We speculate that the intermediate silicon-containing species reacts with one equivalent of siloxide ligand to give disiloxane $\text{O}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2$ and NaIO . The disiloxane is also the major product when **Na7** is treated with I_2 . This can be thought of as analogous to the reaction of I_2 with OH^- , which results in IO_3^- , I^- and H_2O .^[71] When the same reaction is carried out using FpBr rather than FpI , an identical outcome is observed. However, the formation of Fp_2 and $\text{O}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2$ from **Na7** and FpI is slow, with ca. 50 % starting material left after 2 weeks stirring at room temperature. This slow reaction rate allows for the isolation of an adduct of **Na7** and Fp_2 in which the siloxide sodium atoms are supported by donor-acceptor interactions with the oxygen atoms of the bridging carbonyl ligands in Fp_2 . The details of this adduct formation have been discussed recently in another context.^[73]
- [73] T. I. Kückmann, M. Bolte, H.-W. Lerner and M. Wagenr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, in press.

- [74] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380-388 (Cambridge Crystallographic Database, CSD Version 5.27, November 2005 update August 2006).
- [75] L. Párkányi, K. H. Pannell and C. Hernandez, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 127-132.
- [76] R. West and E. K. Pham, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 215-220.
- [77] N. Kuhn and H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 55-66.
- [78] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **2000**, p. 394.
- [79] S. Berger, S. Braun and H.-O. Kalinowski, *³¹P-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [80] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- [81] P. M. Treichel, W. K. Dean and W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 145-158.
- [82] M. Green and D. J. Westlake, *J. Chem. Soc. (A). Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 367-371.
- [83] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett and D. Reichard, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1177-1181.
- [84] A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [85] A comparison of the averaged computed harmonic CO stretching frequencies (obtained as $(\tilde{\nu}_{as} + \tilde{\nu}_s)/2$) with the averaged experimentally determined frequencies revealed a systematic deviation. A scaling factor of 0.9884 was employed to improve the overall agreement.^[86]
- [86] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [87] A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [88] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T.

- Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople in *Gaussian 03, Revision B.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [89] *Spartan 06.1*, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, **2006**.
- [90] It is reasonable to assume that the final products of hydride abstraction both for the oxide **5b** and the phosphanyl borohydride **2b** will be cyclic dimers or polymers of the corresponding boranes. Nonetheless, the first intermediates following hydride abstractions are key species along the reaction pathways, and these are likely to be as described above.
- [91] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [92] V. D. Bianco and S. Doronzo, *Inorganic Syntheses* **1976**, *16*, 161-163.
- [93] G. Stieglitz, B. Neumüller and K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 156-160.
- [94] T. J. Barton and C. R. Tully, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3649-3653.
- [95] N. Wiberg and C.-K. Kim, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2980-2994.
- [96] T. Ohishi, Y. Shiotani and M. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 250.
- [97] D. Catheline and D. Astruc, *Organometallics* **1984**, *3*, 1094-1100.
- [98] D. L. Reger and C. Coleman, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 153-162.
- [99] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1995**, *51*, 33-38.
- [100] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1990**, *46*, C34.
- [101] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1990**, *46*, 467-473.
- [102] G. M. Sheldrick in *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.

Scheme and Figure Legends

Scheme 1. Complexes of a phosphane and its isoelectronic analogs, **11I** – **13**.

Scheme 2. Complexes of a phosphane sulfide and its isoelectronic analogs, **15PF₆** – **17**.

Scheme 3. Isodesmic reactions to assess the relative hydride donor strengths of $\text{PtBu}_2\text{BH}_3^-$ (**2b**), $\text{OPtBu}_2\text{BH}_3^-$ (**5b**), and $\text{SPtBu}_2\text{BH}_3^-$ (**6b**).

Figure 1. Isoelectronic phosphanes, phosphanyl borohydrides, and silanides and their chalcogen derivatives.

Figure 2. Ligand numbering scheme for isoelectronic species **1** – **3** and **4** – **8**.

Figure 3. Solid state structure of the complex cation of **11I**. Thermal ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H-atoms have been omitted for clarity.

Figure 4. Solid state structure of **12a**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H-atoms have been omitted for clarity.

Figure 5. Solid state structure of **12b**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H-atoms have been omitted for clarity.

Figure 6. Solid state structure of **13**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H-atoms have been omitted for clarity.

Figure 7. Solid state structure of the complex cation of **15PF₆**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H-atoms have been omitted for clarity.

Figure 8. Solid state structure of **16b**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H-atoms have been omitted for clarity.

Figure 9. Solid state structure of **17**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. H-atoms have been omitted for clarity.

Figure 10. Electrostatic potential surfaces of the anionic ligands $\text{PPh}_2\text{BH}_3^-$ (**2a**), SiPh_2Me^- (**3a**), $\text{OPtBu}_2\text{BH}_3^-$ (**5b**), $\text{SPtBu}_2\text{BH}_3^-$ (**6b**), $\text{OSi}t\text{Bu}_3^-$, and $\text{SSi}t\text{Bu}_3^-$ (**8**); color code: red = negative potential, blue = positive potential.

Figure 11. Calculated molecular structures of the compounds **2b**, **2b-H**, **5b**, **5b-H**, **6b**, **6b-H**.

Figure 12. HOMOs of the series of isoelectronic ligands PPh_2Me (**1**), $\text{PPh}_2\text{BH}_3^-$ (**2a**), and SiPh_2Me^- (**3a**).

Table 1. Selected bond lengths [\AA] for compounds **11I** – **13**; calculated values in italics.

	Fe-P/Si	Fe-CO (avg)	C-O (avg)
11I	2.236(2)	1.779(9)	1.146(10)
<i>calc</i>	<i>2.338</i>	<i>1.787</i>	<i>1.158</i>
12a	2.2705(6)	1.772(2)	1.141(2)
<i>calc</i>	<i>2.367</i>	<i>1.772</i>	<i>1.163</i>
12b	2.3404(6)	1.756(3)	1.142(3)
13	2.3353(5)	1.755(2)	1.160(3)
<i>calc</i>	<i>2.389</i>	<i>1.757</i>	<i>1.168</i>

Table 2. Selected spectroscopic parameters for compounds **11I** – **13**; calculated values in italics.

	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO})^{[b]}$ ($^2J_{\text{PC}}[\text{Hz}]$)	$\delta^{13}\text{C}(\text{Cp})^{[b]}$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C-}i)$ ($^1J_{\text{PC}}[\text{Hz}]$)	$\delta^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$
11I	2055, 2011	210.4 (24.2)	89.1	134.1 (52.9)	48.6
<i>calc</i>	<i>2029^[c]</i>	<i>205.7</i>	<i>89.1</i>	<i>128.9</i>	–
12a	2030, 1982	213.5 (18.0)	86.8	140.2 (27.8)	34.3
<i>calc</i>	<i>2002^[c]</i>	<i>208.6</i>	<i>88.6</i>	<i>139.2</i>	–
12b	2029, 1982	215.5 (17.0)	86.5	–	81.4
13	1994, 1938	215.8	84.4	144.6	35.1
<i>calc</i>	<i>1977^[c]</i>	<i>208.5</i>	<i>85.6</i>	<i>142.9</i>	–

[a] MeCN. [b] **2** CDCl_3 , **3-4** C_6D_6 . [c] $(\tilde{\nu}_{as} + \tilde{\nu}_s)/2$ scaled by a factor $f = 0.9884$ to correct for systematic errors.

Table 3. Selected bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for compounds **15PF₆**, **16b** and **17**; calculated values in italics.

	Fe-S	S-P/Si	Fe-CO (avg)	C-O (avg)	OC-Fe-CO	Fe-S-P/Si
15PF₆	2.3469(4)	2.0473(5)	1.799(2)	1.139(3)	93.35(9)	127.88(2)
<i>calc</i>	<i>2.434</i>	<i>2.072</i>	<i>1.791</i>	<i>1.158</i>	<i>95.3</i>	<i>129.4</i>
16b	2.3125(8)	2.087(1)	1.784(3)	1.144(4)	98.0(2)	115.86(4)
<i>calc</i>	<i>2.399</i>	<i>2.104</i>	<i>1.784</i>	<i>1.159</i>	<i>97.0</i>	<i>118.6</i>
17	2.345(2)	2.147(2)	1.776(5)	1.151(6)	93.1(2)	129.01(7)
<i>calc</i>	<i>2.387</i>	<i>2.194</i>	<i>1.774</i>	<i>1.162</i>	<i>94.6</i>	<i>127.9</i>

Table 4. Selected spectroscopic parameters for compounds **15PF₆** – **17**; calculated values in italics.

	$\tilde{\nu}$ (CO) [cm ⁻¹]	$\delta^{13}\text{C}$ (CO) (³ <i>J</i> _{PC} [Hz])	$\delta^{13}\text{C}$ (Cp)	$\delta^{13}\text{C}$ (CMe ₃) (¹ <i>J</i> _{PC} [Hz])	$\delta^{31}\text{P}/^{29}\text{Si}$
15PF₆	2054, 2010 ^[60]	211.5(2.3)	87.4	44.1(24.4)	93.8
<i>calc</i>	2028 ^[b]	<i>211.1</i>	<i>89.5</i>	–	–
16a	2042, 1998	212.1(4.4)	86.3	–	48.3
16b	2040, 1994	213.1(3.1)	86.5	36.8(20.7)	86.8
<i>calc</i>	2022 ^[b]	<i>212.6</i>	<i>87.5</i>	–	–
17	2030, 1982	215.1	86.9	25.3	29.2 ^[a]
<i>calc</i>	2004 ^[b]	<i>213.0</i>	<i>88.4</i>	–	–

IR spectra measured in CH₂Cl₂; NMR spectra measured in CD₂Cl₂ unless otherwise noted.

Table 5. Crystallographic data for compounds **11I-13**

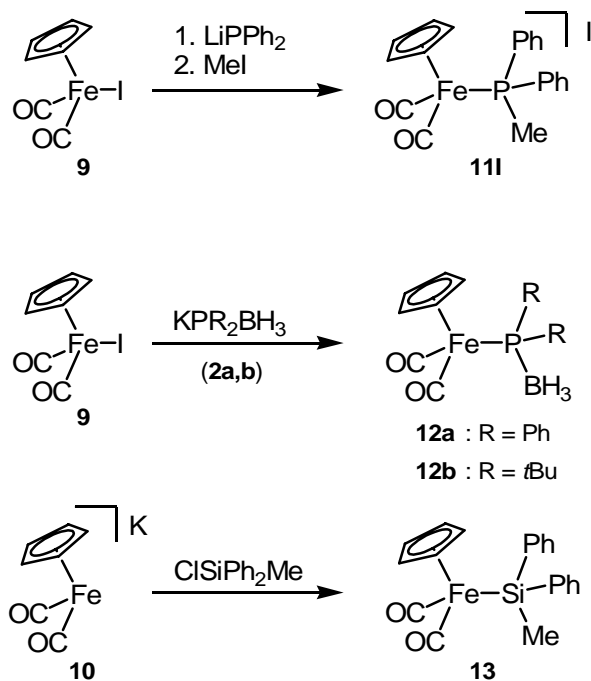
	11I	12a	12b	13
formula	C ₂₀ H ₁₈ FeO ₂ P	C ₁₉ H ₁₈ BFeO ₂ P	C ₁₅ H ₂₆ BFeO ₂ P	C ₂₀ H ₁₈ FeO ₂ Si
<i>fw</i>	504.06	375.96	335.99	374.28
color, shape	yellow, block	yellow, plate	yellow, block	yellow, block
temp (K)	173(2)	203(2)	293(2)	173(2)
cryst. syst.	triclinic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	9.768(1)	8.488(1)	7.7785(5)	7.2717(6)
<i>b</i> (Å)	12.026(2)	13.727(2)	14.802(1)	15.532(1)
<i>c</i> (Å)	18.416(3)	15.195(2)	14.991(1)	16.055(1)
α (deg)	108.78(1)	90	90	90
β (deg)	98.99(1)	90	90	90
γ (deg)	91.41(1)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2016.6(5)	1770.4(4)	1725.9(2)	1813.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> _{calcd.} (g cm ⁻³)	1.660	1.411	1.293	1.371
<i>F</i> (000)	992	776	712	776
μ (mm ⁻¹)	2.368	0.949	0.964	0.906
cryst. size (mm)	0.19×0.15×0.14	0.32×0.22×0.19	0.48×0.45×0.34	0.32 x 0.26 x 0.11
reflections collected	15825	29550	17282	9046
indep. reflns (<i>R</i> _{int})	7125 (0.0792)	3679 (0.0583)	3246 (0.0590)	3321 (0.0292)
data/restraints/params	7125 / 0 / 451	3679 / 0 / 217	3246 / 0 / 182	3321 / 0 / 218
GOOF on <i>F</i> ²	1.108	0.857	0.973	1.005
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.0666, <i>wR</i> 2 = 0.0631	<i>R</i> 1 = 0.0215, <i>wR</i> 2 = 0.0440	<i>R</i> 1 = 0.0270, <i>wR</i> 2 = 0.0650	<i>R</i> 1 = 0.0223 <i>wR</i> 2 = 0.0512
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1274, <i>wR</i> 2 = 0.0684	<i>R</i> 1 = 0.0271, <i>wR</i> 2 = 0.0448	<i>R</i> 1 = 0.0307, <i>wR</i> 2 = 0.0662	<i>R</i> 1 = 0.0259 <i>wR</i> 2 = 0.0522
Largest diff peak and hole (e.Å ⁻³)	1.613, -2.791	0.290, -0.150	0.188, -0.162	0.187, -0.195

[a] C₆D₆. [b] ($\tilde{\nu}_{as} + \tilde{\nu}_s$)/2 scaled by a factor *f* = 0.9884 to correct for systematic errors.

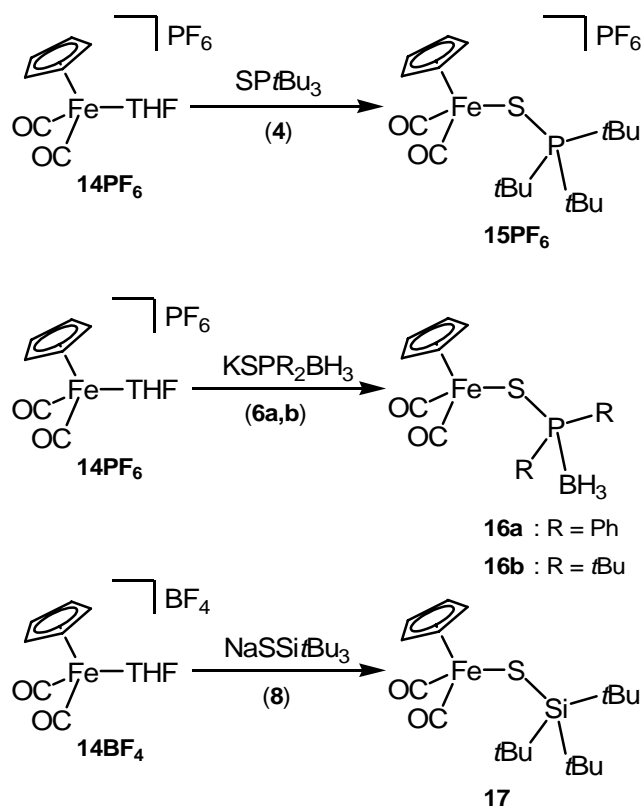
Table 6. Crystallographic data for compounds **15PF₆**, **16b**, and **17**.

	15PF₆	16b	17
formula	C ₁₉ H ₃₂ F ₆ FeO ₂ P ₂ S	C ₁₅ H ₂₆ BFeO ₂ PS	C ₁₉ H ₃₂ FeO ₂ SSi
<i>fw</i>	556.30	368.05	408.45
color, shape	red, block	red, needle	brown, plate
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
cryst. syst.	orthorhombic	orthorhombic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.3294(3)	12.3927(8)	8.671(1)
<i>b</i> (Å)	14.2375(5)	15.1586(8)	8.707(1)
<i>c</i> (Å)	20.7808(9)	19.310(1)	16.215(2)
α (deg)	90	90	86.25(1)
β (deg)	90	90	88.78(1)
γ (deg)	90	90	62.46(1)
<i>V</i> (Å ³)	2464.4(2)	3627.5(4)	1083.0(3)
<i>Z</i>	4	8	2
<i>D</i> _{calcd.} (g cm ⁻³)	1.499	1.348	1.252
<i>F</i> (000)	1152	1552	436
μ (mm ⁻¹)	0.885	1.035	0.856
cryst. size (mm)	0.34×0.23×0.12	0.17×0.09×0.08	0.18×0.15×0.08
reflections collected	45095	31420	10454
indep. reflns (<i>R</i> _{int})	6885 (0.0563)	3330 (0.0622)	3997 (0.0996)
data/restraints/params	6885 / 0 / 281	3330 / 0 / 191	3997/60/213
GOOF on <i>F</i> ²	1.053	0.934	0.952
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.0295, <i>wR</i> 2 = 0.0789	<i>R</i> 1 = 0.0397, <i>wR</i> 2 = 0.0742	<i>R</i> 1 = 0.0699, <i>wR</i> 2 = 0.1704
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0303, <i>wR</i> 2 = 0.0794	<i>R</i> 1 = 0.0671, <i>wR</i> 2 = 0.0805	<i>R</i> 1 = 0.0986, <i>wR</i> 2 = 0.1888
Largest diff peak and hole (e.Å ⁻³)	0.447, -0.323	0.325, -0.521	0.530, -0.744

Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.

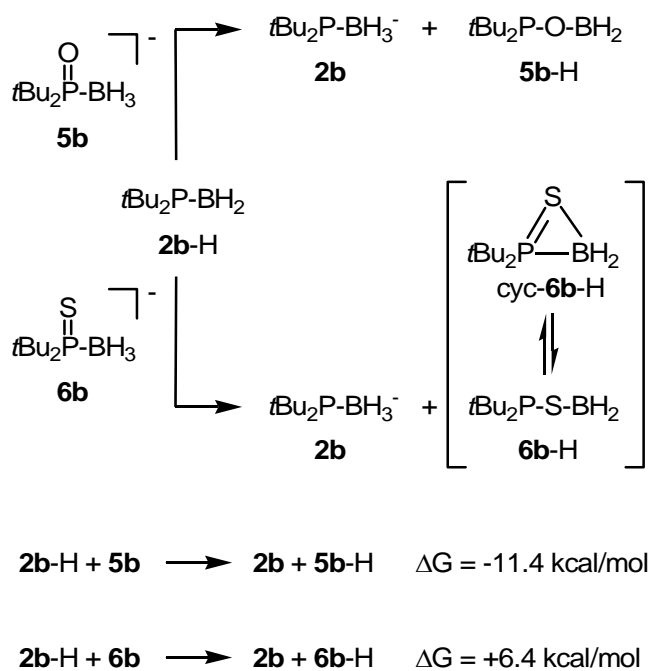


Figure 1.

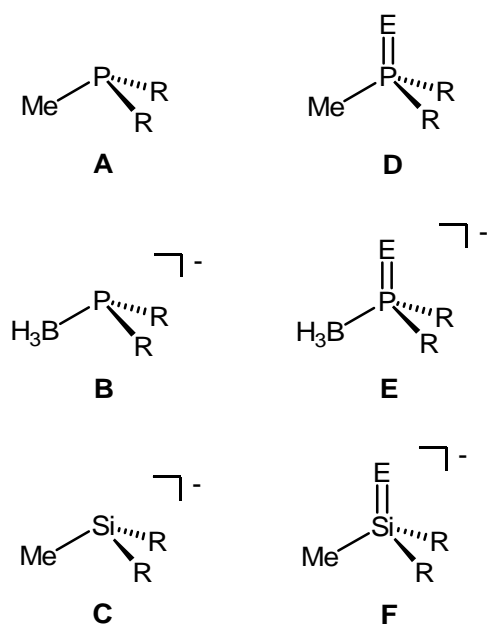
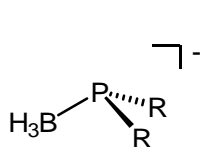
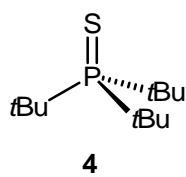
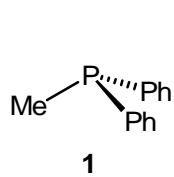
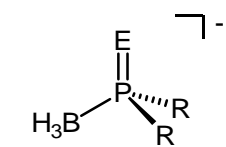


Figure 2.



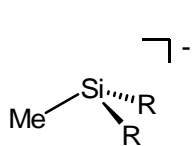
2b: R = tBu



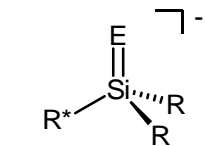
5b: R = tBu, E = O

6a: R = Ph, E = S

6b: R = tBu, E = S



3b: R = tBu



8 : R = R* = tBu, E = S

Figure 3.

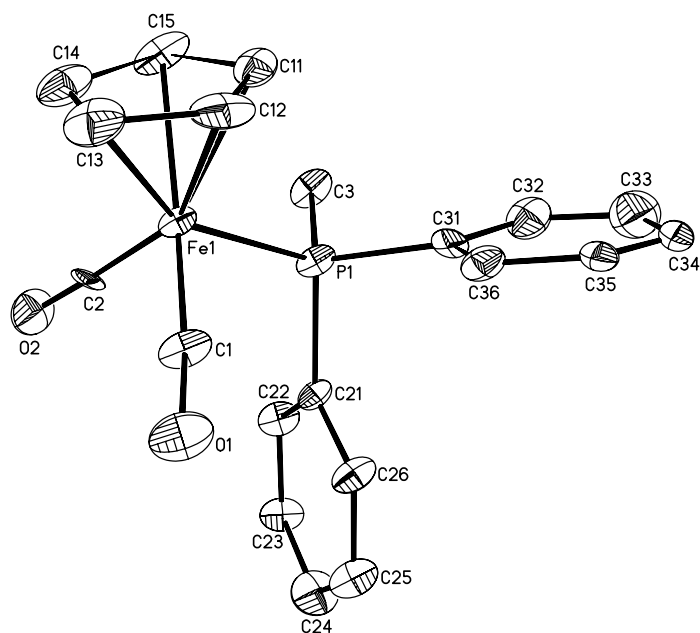


Figure 4.

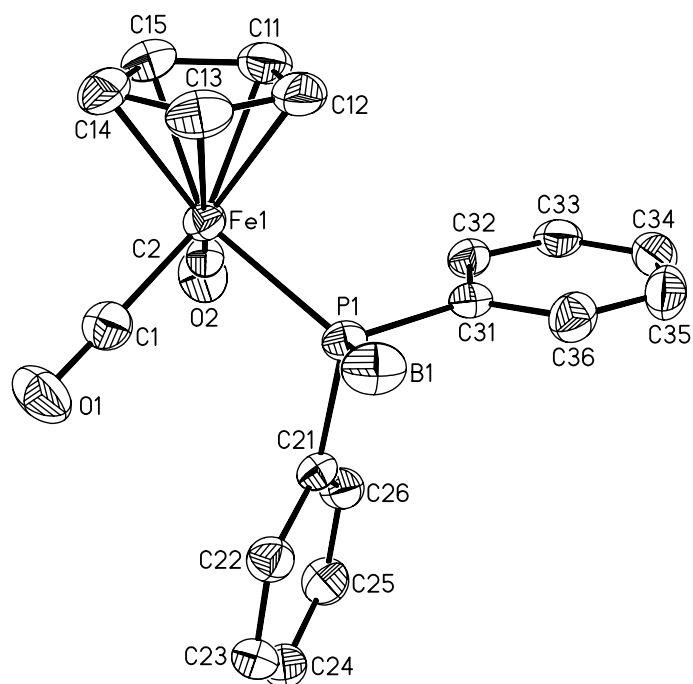


Figure 5.

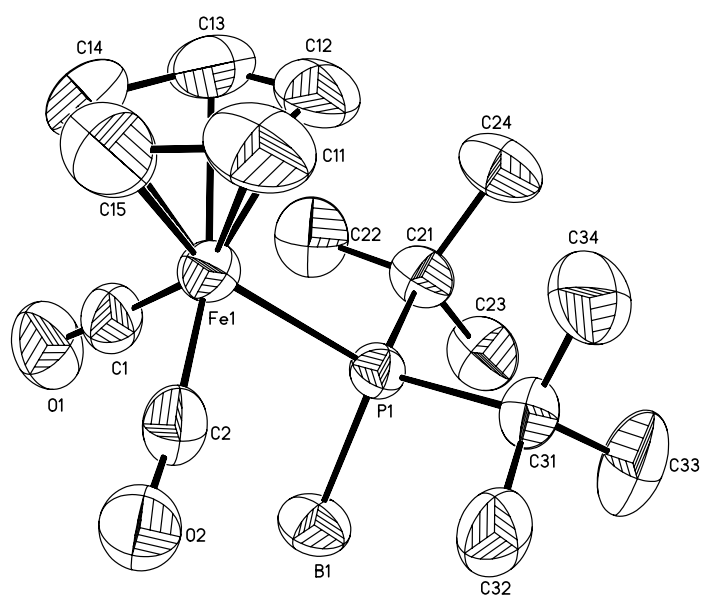


Figure 6.

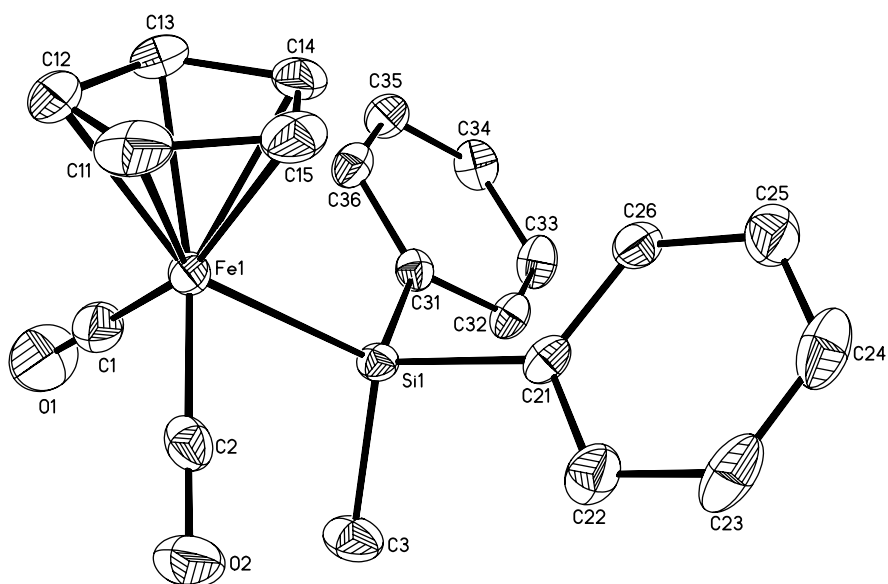


Figure 7.

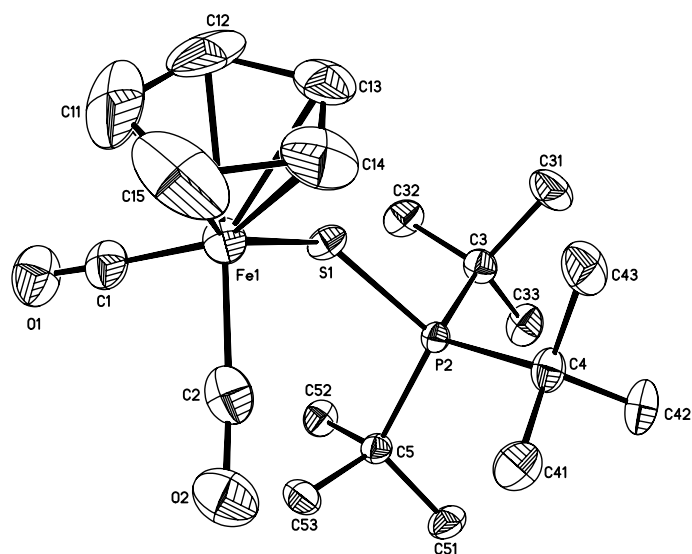


Figure 8.

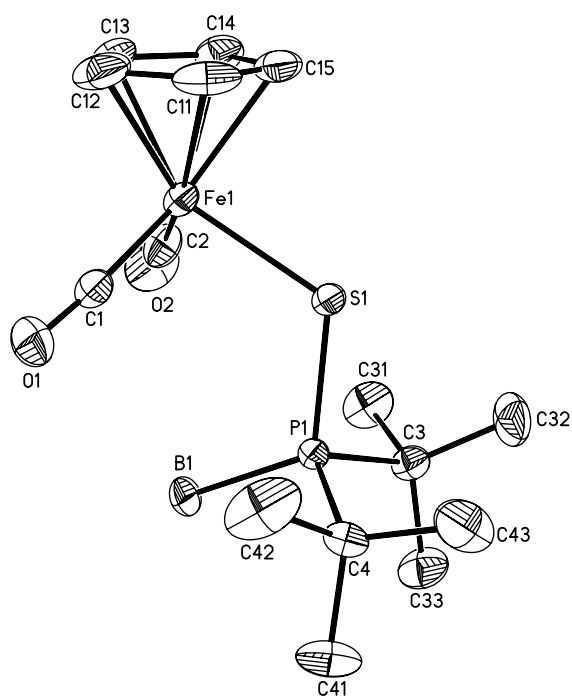


Figure 9.

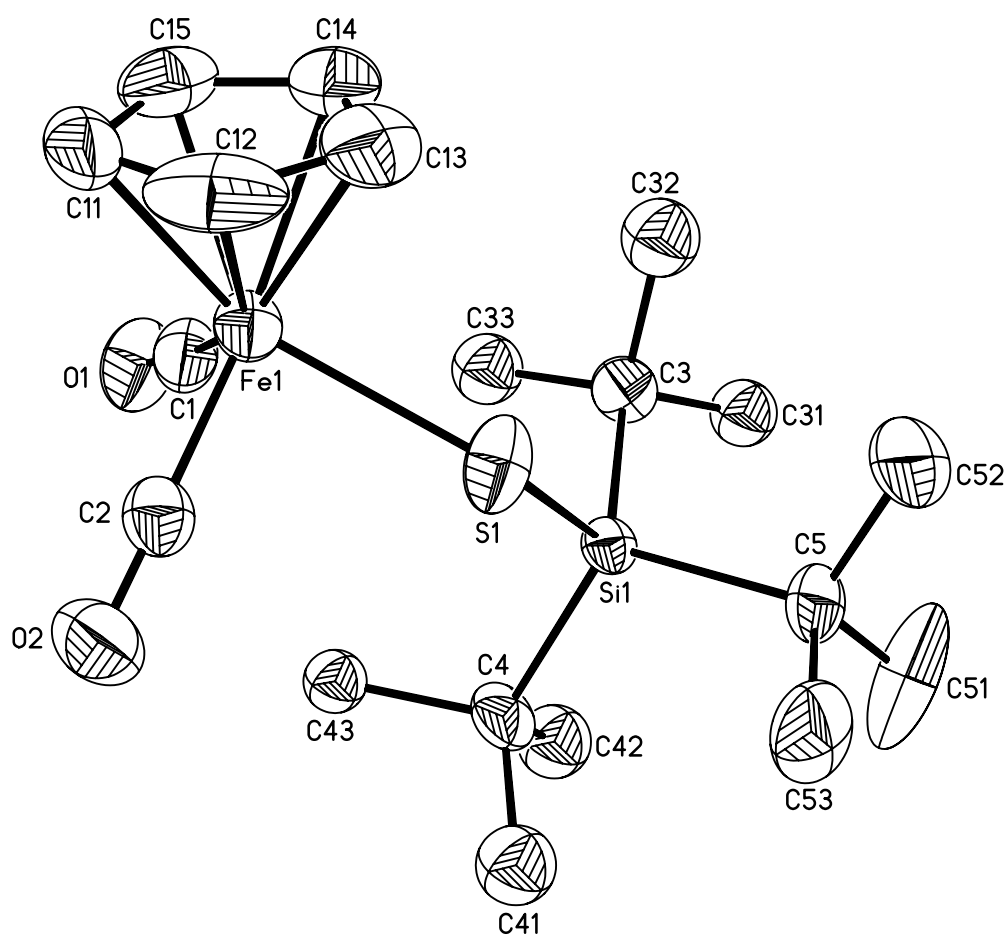


Figure 10.

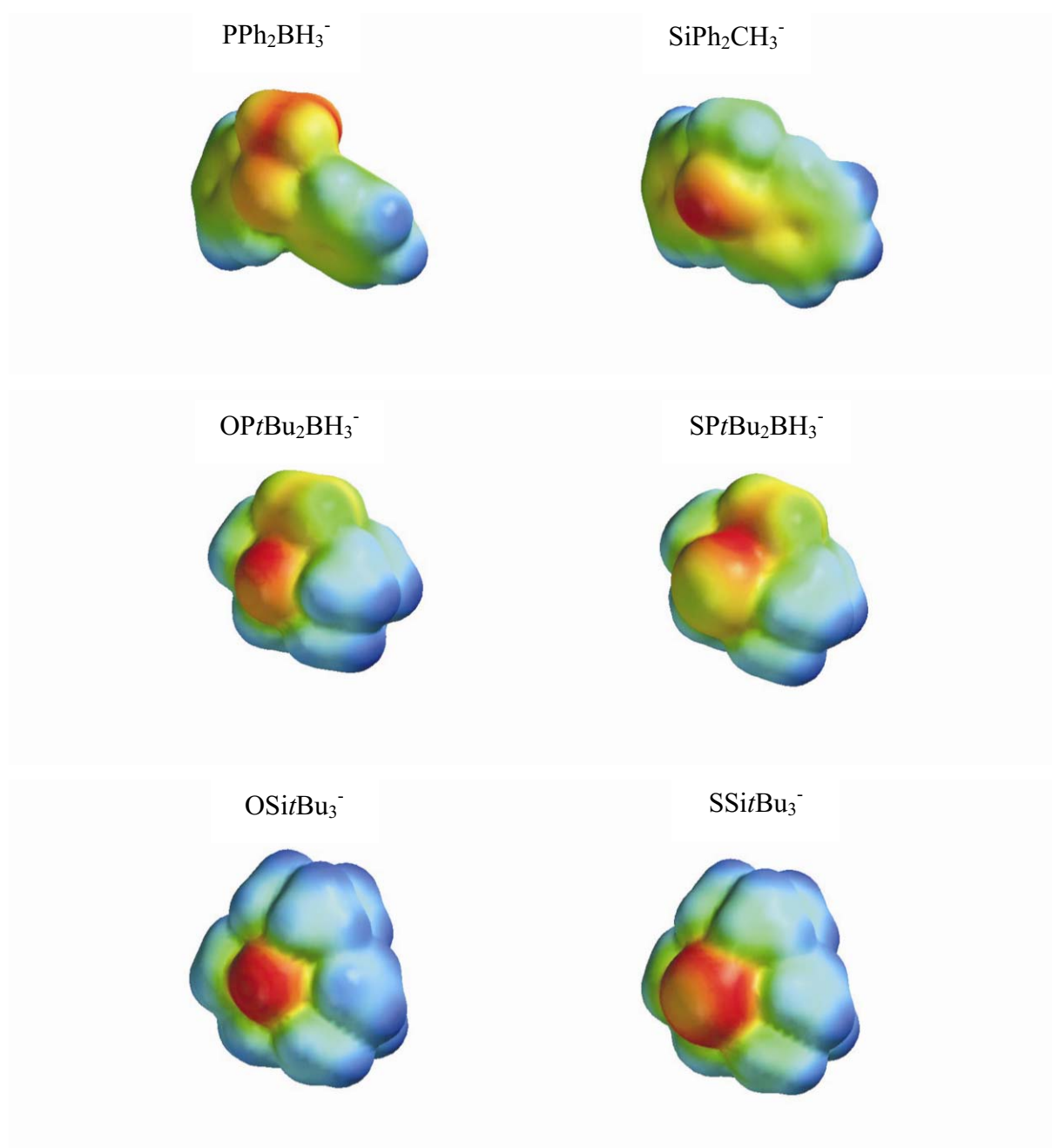


Figure 11.

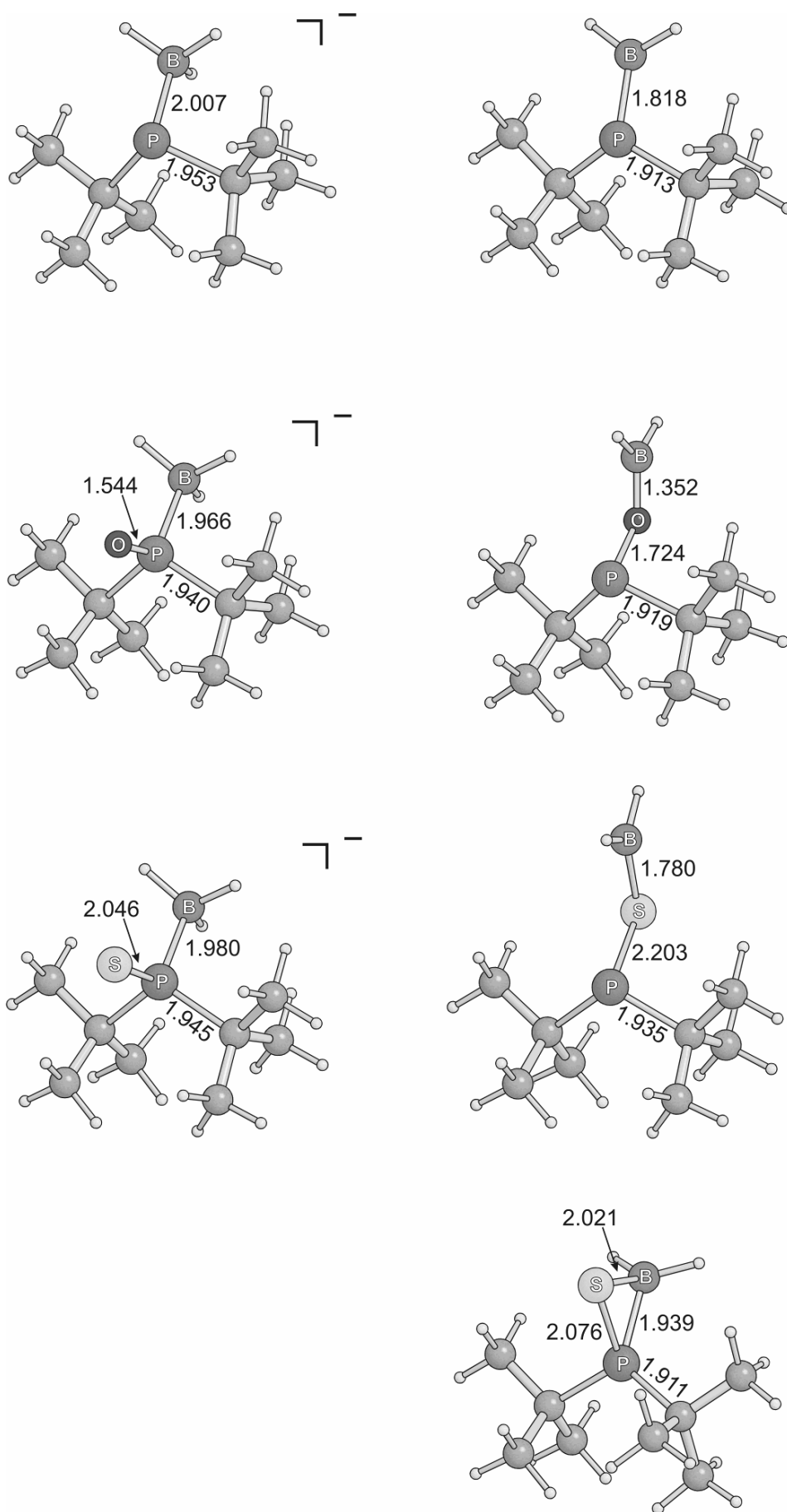


Figure 12.

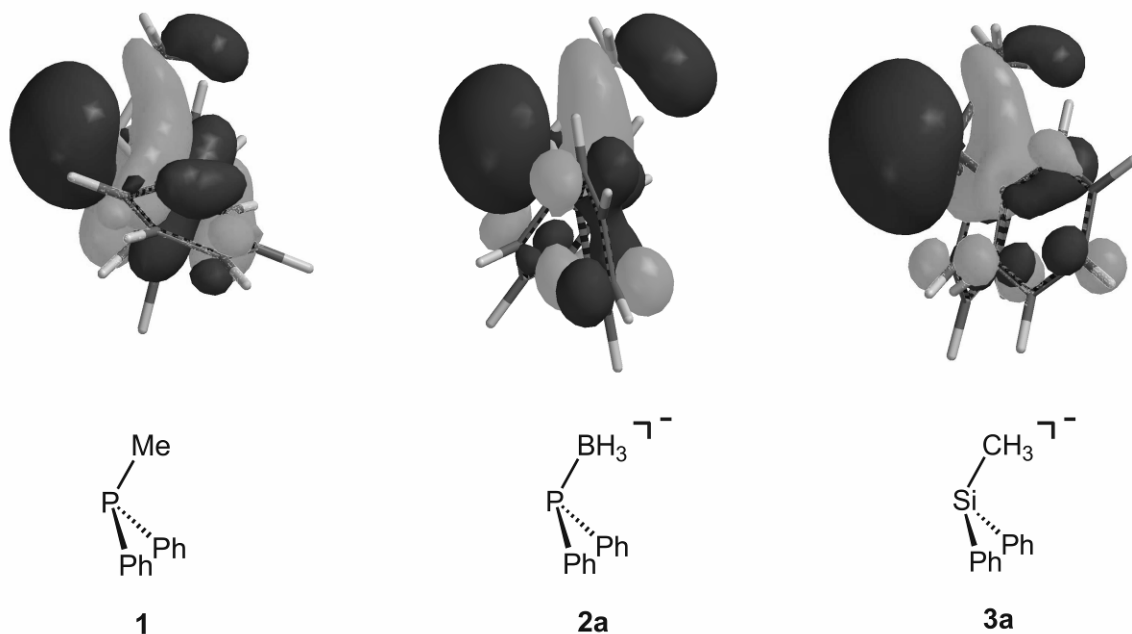


Table of Contents Text

Phosphane derivatives are ubiquitous ligands in coordination chemistry. Our study demonstrates that key properties of this ligand system can be further developed by using corresponding isolobal, negatively charged phosphanyl borohydride (PR_2BH_3^-) and silyl (SiR_3^-) derivatives thus generating a broad spectrum of related species with smoothly varying donor capacity.

Keywords: Isoelectronic analogs, P ligands, Si ligands, Ligand design, Boron

3.5 „The First Bidentate Phosphanylborohydride: Synthesis, Structure and Reactivity towards CpFe(CO)₂I.“

Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Matthias Wagner,

Journal of Organometallic Chemistry **2007**,

zur Veröffentlichung eingereicht.

Anmerkung: Die in dieser Publikation diskutierten Verbindungen wurden vom Autor synthetisiert, NMR-spektroskopisch untersucht und kristallisiert.

The First Bidentate Phosphanylborohydride: Synthesis, Structure, and Reactivity Towards [CpFe(CO)₂I].

Franz Dornhaus, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, and Matthias Wagner*

Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Straße 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany.

Fax: +49 69 798 29260

E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de

Keywords

P-Ligands / Boron / Phosphanylborohydride / Ligand design / Isoelectronic analogues / Bidentate ligands.

Abstract:

Deprotonation of the phosphane-borane adduct *rac/meso*-(HP(BH₃)(Ph)CH₂)₂ (**2**) with KH provides facile access to the bidentate phosphanylborohydride *rac/meso*-K₂[(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂] (**3**). Treatment of **3** with two equiv. of [CpFe(CO)₂I] gives the dinuclear complex *rac/meso*-[(CpFe(CO)₂)₂-μ-(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂] (**4**). Single crystals of the pure diastereomers *meso*-**2**, *meso*-**3**(thf)₄, and *rac*-**4** have been grown from toluene/pentane, diethyl ether/thf, and benzene/pentane, respectively. The molecular structures of all three compounds have been determined by X-ray crystallography.

Introduction

The ready availability of versatile toolboxes of ligands with smoothly varying electron donor properties is a prerequisite for the rational design of novel homogeneous catalysts. One such toolbox with highly promising potential for development consists of the series of isoelectronic molecules **A** - **C** (Figure 1).[1-3] In moving from the generic methyldiorganyl phosphane **A** to the phosphanylborohydride **B**, a BH_3 moiety is substituted for the phosphane methyl group. This leaves the central atom unchanged, but results in a negatively charged ligand. In the corresponding silyl compound **C**, the substitution pattern is conserved, but the central phosphorus atom is replaced by silicon, again introducing a negative charge.

Phosphanes **A** have found extensive use as ligands in coordination chemistry.[4, 5] Silanides **C**, while not as widespread as phosphanes, are also generating increasing interest as ancillary ligands, because they are strongly electron-releasing and display a pronounced *trans*-effect.[6-9] The chemistry of phosphanylborohydrides **B**, in contrast, is still largely undeveloped.[1-3, 10-15]

Our group has recently assessed the relative Lewis basicities of $[\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]^-$ and $\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$ with respect to the main group Lewis acids H^+ , CH_3^+ and BH_3 . Based on NMR spectroscopy, X-ray crystal structure analyses and displacement experiments, we came to the conclusion that the phosphanylborohydride $[\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]^-$ forms dative bonds of higher *p* character, is thus better suited to direct its electron lone pair towards the acceptor orbital of the coordinated Lewis acid and consequently forms more stable σ adducts than its neutral counterpart $\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$. [1] A similar picture was obtained from a study of the chalcogenated phosphanylborohydrides $\text{K}[\text{EP}(\text{BH}_3)\text{R}_2]$ ($\text{E} = \text{O} - \text{Te}$; $\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$), for which a certain degree of $\text{E}=\text{P}$ multiple-bond character has to be assumed.[2] For example, the tellurium derivative $\text{K}[\text{TeP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]$ is isolable in good yield whereas from a THF solution of $\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$ and Te_∞ $\text{TeP}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$ forms only in trace amounts in a dynamic equilibrium. Moreover, the reaction between $\text{K}[\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]$ and $\text{EP}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) resulted in the quantitative formation of $\text{K}[\text{EP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]$ and $\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$. In a subsequent study,[3] we have investigated the complexes $[\text{CpFe}(\text{CO})_2-\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]^+$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2-\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]$, and $[\text{CpFe}(\text{CO})_2-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]$ in order to quantify the ligand-to-metal charge transfer, using the ^{13}C -NMR shifts of the cyclopentadienyl rings and the carbonyl ligands as well as the CO IR stretching frequencies as diagnostic tools. Our results clearly show that phosphanes are the weakest donors, silanides are the strongest donors and the gap between them is nicely filled by the phosphanylborohydrides.

Notwithstanding the encouraging perspectives, one has to face the fact that silanide as well as phosphanylborohydride complexes tend to be significantly less stable than phosphane complexes. Possible decomposition pathways include one-electron reduction processes ($[\text{SiR}_3]^-$) or hydride transfer from boron to the metal atom ($[\text{P}(\text{BH}_3)\text{R}_2]^-$).^[3] The unwanted cleavage of the metal-silicon bond in silanide complexes has been suppressed by the introduction of a chelating tether into the ligand molecule (e. g. $[\text{R}_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}'_2]$; $n = 1, 2$).^[9] Corresponding coordination compounds are readily accessible upon treatment of appropriate metal complex fragments with $\text{R}_2(\text{H})\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}'_2$. The reaction occurs via binding of the phosphane moiety and subsequent oxidative addition of the Si–H bond.

We suggest adopting a similar strategy for the stabilization of phosphanylborohydride complexes. To this end, we require either (phosphanoalkyl)phosphanylborohydrides $[\text{R}(\text{H}_3\text{B})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PR}'_2]^-$ or bidentate phosphanylborohydride ligands $[\text{R}(\text{H}_3\text{B})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{BH}_3)\text{R}]^{2-}$.

The purpose of this paper is to describe the preparation of the potentially bidentate donor molecule $\text{K}_2[(\text{P}(\text{BH}_3)(\text{Ph})\text{CH}_2)_2]$ (**3**)^[16] (Scheme 1) along with the full characterization of the phosphane-borane adduct $(\text{HP}(\text{BH}_3)(\text{Ph})\text{CH}_2)_2$ (**2**). The latter molecule not only serves as the precursor of **3**, but may also be employed directly for metal complexation via the oxidative addition of its H–P bonds.^[13] Moreover, we will report the results of salt metathesis reactions between **3** and the iron carbonyl complex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**4**; Scheme 1).

Results and Discussion

Synthesis and Spectroscopical Characterization: *Note:* Pure diastereomers will be designated as *rac* or *meso* whereas mixtures of diastereomers will not explicitly be designated as *rac/meso*.

Treatment of $(\text{HP}(\text{Ph})\text{CH}_2)_2$ (**1**) with a solution of $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ in thf yields the borane adduct $(\text{HP}(\text{BH}_3)(\text{Ph})\text{CH}_2)_2$ (**2**; Scheme 1). The pure diastereomer *meso-2* was isolated after repeated recrystallization of **2** from toluene/pentane in 26 % yield. Compound **2** is readily deprotonated by KH in thf to give the bidentate phosphanylborohydride $\text{K}_2[(\text{P}(\text{BH}_3)(\text{Ph})\text{CH}_2)_2]$ (**3**). Single crystals grown by gas-phase diffusion of diethyl ether into a solution of **3** in thf consisted exclusively of the *meso* diastereomer *meso-3*(thf)₄. The dinuclear iron complex **4** (Scheme 1) is obtained by addition of a solution of **3** in thf to a solution of $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (2 equiv.) in thf at -78°C . Recrystallization of **4** from benzene/pentane gave single crystals of *rac-4*. Attempts to synthesize the corresponding mononuclear iron complex

[CpFe(CO) η^2 -(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂] with a chelating phosphanylborohydride ligand from 1 equiv. of [CpFe(CO)₂I] and 1 equiv. of **3** under similar conditions resulted in a complex mixture of various unidentifiable boron- and phosphorus-containing products. Addition of 18-crown-6 to the reaction mixture and layering with diethyl ether led to the deposition of a small number of red crystals. An X-ray crystal structure analysis revealed cations [$\{K(18\text{-c-}6)\}_2\text{-}\mu\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}^+$ together with [CpFe(CO)₂]⁻ anions.[17] It is important to note in this context that chelate complexes [CpFe(CO) η^2 -dppe]⁺ are well-known for the neutral diphosphane ligand (P(Ph)₂CH₂)₂ (dppe).[18-27] A special feature of our ligand **3** that could be responsible for the fact that **3** does not readily adopt a chelating coordination mode, is its reducing power.[3] Liu et al. have recently demonstrated that the reaction of [CpFe(CO)₂I] and dppe selectively leads to the bridged complexes [(CpFe(CO)₂)₂- μ -dppe]I₂ when [Cp₂Co] or dilute MeLi are present as redox catalysts (17e-19e pathway).[28] Electron-transfer chain processes thus appear to suppress the formation of the chelate complex [CpFe(CO) η^2 -dppe]I, and a similar effect may be operative also in our case.

The ¹¹B{¹H} NMR spectrum of *meso*-**2** is characterized by a resonance at -41.6 ppm, testifying to the presence of tetracoordinated boron nuclei.[29] Upon deprotonation, the signal is shifted by 10.8 ppm to lower field (**3**: $\delta(^{11}\text{B}) = -30.8$). A similar effect has been observed in the case of HP(BH₃)Ph₂ ($\delta(^{11}\text{B}) = -40.0$)[1] as compared to K[P(BH₃)Ph₂] ($\delta(^{11}\text{B}) = -30.1$)[2]. No significant further shift of the ¹¹B resonance occurs upon formation of the dinuclear iron complex *rac*-**4** ($\delta(^{11}\text{B}) = -30.9$; cf. [CpFe(CO)₂-P(BH₃)Ph₂]: $\delta(^{11}\text{B}) = -28.0$ [3]).

In contrast to the ¹¹B nuclei, the ³¹P nuclei are less shielded in *meso*-**2** ($\delta(^{31}\text{P}) = -2.1$) than in **3** ($\delta(^{31}\text{P}) = -49.2$; cf. PMe₂Ph: $\delta(^{31}\text{P}) = -47.6$ [30]). The chemical shift of -49.2 ppm represents the mean value of two signals at -48.7 ppm and -49.7 ppm (intensity ratio 1:1) which arise from *rac*- and *meso*-**3**. Interestingly, this ³¹P NMR spectrum is obtained irrespective of whether *rac/meso*-**2** or *meso*-**2** are used in the deprotonation reaction. The fact, that enantiomerically pure phosphanylborohydrides can racemize in solution already within 5 min at rt is well documented.[31] Imamoto et al. reported evidence that racemization does not occur via borane transfer but rather via pyramidal inversion.[31] In our special case, however, borane transfer would be an intra- rather than an intermolecular process making it a potentially competitive racemization pathway that should not be excluded from consideration. Iron complexation leads to a shift of the ³¹P resonance back to lower field (*rac*-**4**: $\delta(^{31}\text{P}) = 29.4$). This trend qualitatively agrees with the development of the ³¹P chemical shifts along

the series $\text{HP}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2$, $\text{K}[\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]$, and $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{-P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]$ (1.7 ppm[1], -28.8 ppm[2], 34.3 ppm[3], respectively).

None of the ^{11}B / ^{31}P NMR signals is sufficiently well resolved to determine the $^1J_{\text{BP}}$ coupling constants.

All ^1H - and ^{13}C NMR signals of *meso*-**2**, **3**, and *rac*-**4** appear in the expected regions. Importantly, the CO carbon nuclei of *rac*-**4** give rise to two signals in the ^{13}C NMR spectrum ($\delta(^{13}\text{C}) = 213.2, 213.3$). This is a result of the presence of the chiral phosphanylborohydride ligand which renders the two CO molecules of each $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ fragment diastereotopic.

The IR spectrum of *rac*-**4** is characterized by two carbonyl stretching frequencies at $\tilde{\nu} = 2027, 1978 \text{ cm}^{-1}$ (cf. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{-P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2]$: $\tilde{\nu} = 2030, 1982 \text{ cm}^{-1}$ [3]).

X-ray Crystal Structure Determinations:

Details of the X-ray crystal structure analyses of *meso*-**2**, *meso*-**3**(thf)₄, and *rac*-**4** are summarized in Table 1.

The borane adduct *meso*-**2** (Figure 2) possesses crystallographically imposed inversion symmetry. The P–B- (1.923(2) Å) and P–C(phenyl) bond lengths (1.817(1) Å) of *meso*-**2** are in good agreement with the corresponding values in the related adduct $\text{K}(\text{18-crown-6})[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ (P–B = 1.930(2) Å / 1.940(2) Å; P–C(phenyl) = 1.829(2) Å / 1.831(2) Å)[1]. In line with Bent's rule,[32] the C–P–C angle of 106.5(1)° in *meso*-**2** is significantly smaller than the two B–P–C bond angles (114.9(1)°, 115.0(1)°).

The phosphanylborohydride *meso*-**3** crystallizes with four thf ligands that are coordinated to its K^+ ions (*meso*-**3**(thf)₄; Figure 3). Moreover, each K^+ ion establishes short K–B distances to two adjacent anionic moieties (K(1)–B(1)#1 = 3.058(7) Å, K(1)–B(1)#2 = 3.136(8) Å). Each BH_3 group in turn binds to two K^+ ions such that a polymeric structure is formed in the solid state. Metal–boron distances are a well-established measure of the denticity of borohydride groups.[33] Addition of the ionic radii of bidentate ($1.6 \pm 0.1 \text{ Å}$ [33]) and tridentate borohydride ligands ($1.36 \pm 0.06 \text{ Å}$ [33]) to the ionic radius of K^+ (1.65 Å[34]) results in K–B distances of 3.25 Å and 3.01 Å for bi- and tridentate coordination modes, respectively. An inspection of the crystal structure of *meso*-**3**(thf)₄ leads to the conclusion that the shorter K–B distance of 3.058(7) Å indeed corresponds to an η^3 bonded borohydride ligand. Since the position of the K^+ ion relative to the second H_3BPR_2 ligand precludes an η^3 coordination, this interaction is best described as η^2 (K–B = 3.136(8) Å). The P–B bonds (1.983(7) Å) as well as the P–C bonds (1.871(6) Å, 1.843(6) Å) in *meso*-**3**(thf)₄ are significantly longer and the

corresponding bond angles smaller than in the protonated derivative *meso-2*. This observation can easily be rationalized on the basis of fundamental orbital hybridization arguments according to which atomic s character concentrates in orbitals representing an electron lone pair.[32] As a consequence, the P–B and P–C bonds in *meso-3*(thf)₄ have a higher degree of p character than the analogous bonds in *meso-2*.

The crystal structure analysis of *rac-4* provides conclusive evidence that the compound is indeed a dinuclear iron complex with a bridging phosphanylborohydride ligand rather than a mononuclear chelate complex (Figure 4). The two Fe–P bond lengths of *rac-4* (2.271(1) Å, 2.275(1) Å) are identical to the Fe–P bond length of [CpFe(CO)₂–P(BH₃)Ph₂] (2.271(1) Å[3]). Even the conformations of the [CpFe(CO)₂–P(BH₃)Ph] fragments are the same in both complexes.

Conclusion

The bidentate phosphanylborohydride K₂[(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂] (**3**) forms upon deprotonation of the corresponding phosphane-borane adduct (HP(BH₃)(Ph)CH₂)₂ (**2**) with KH in a clean and quantitative reaction. A 1:1 mixture of *rac*- and *meso-3* is obtained even when diastereomerically pure *meso-2* is employed. This leads to the conclusion that **3** readily racemizes either via pyramidal inversion or via reversible BH₃ transfer between the two phosphorus donor sites. Treatment of **3** with two equiv. of [CpFe(CO)₂I] gives the dinuclear complex [(CpFe(CO)₂)₂–μ-(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂] (**4**). Attempts at synthesising a corresponding mononuclear compound with chelating phosphanylborohydride ligand led to complex mixtures of decomposition products. One possible solution of this problem would be to replace the highly reactive dianionic ligand [(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂]²⁻ by the bidentate molecules Ph(H₃B)(H)P–(CH₂)₂–PPh₂ or (HP(BH₃)(Ph)CH₂)₂ (**2**) which could be introduced into the coordination sphere of transition metal ions via an oxidative P–H addition reaction.

Experimental Section

General Considerations: All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon from Na/benzophenone (thf, diethyl ether, toluene, C₆D₆) or Na/Pb alloy (pentane, hexane) prior to use. NMR spectra were recorded on Bruker AMX 250, AV 300 or AV 400 spectrometers. ¹H- and ¹³C NMR shifts are reported relative to tetramethylsilane and were referenced against residual solvent peaks (C₆D₅H: δ = 7.16, C₆D₆: δ = 128.06; C₄D₇HO: δ = 1.73, 3.58, C₄D₈O: δ = 25.3, 67.4). ¹¹B NMR spectra were referenced against external BF₃·OEt₂; ³¹P NMR spectra are reported relative to external H₃PO₄ (85%). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, m = multiplet, br = broad, n.r. = multiplet expected in the NMR spectrum but not resolved, *i* = *ipso*, *o* = *ortho*, *m* = *meta*, *p* = *para*. Elemental analyses were performed by the microanalytical laboratory of the J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Germany.

Materials: Li metal, dppe, BH₃·thf solution (1 mol/L in thf) and [CpFe(CO)₂I] were purchased from Aldrich or Fluka and used as received. KH was purchased from Aldrich as a dispersion in mineral oil; prior to use, the oil was washed off with pentane on a Schlenk frit. (HP(Ph)CH₂)₂ (**1**) was obtained by a modified literature procedure through reductive cleavage of dppe with Li powder in thf and subsequent hydrolysis and distillation.[35, 36] (HP(BH₃)(Ph)CH₂)₂ (**2**) has been published by Imamoto et al..[31] We have synthesized **2** via a significantly different route (see below), which we find more convenient.

Synthesis of (HP(BH₃)(Ph)CH₂)₂, **2:** To a solution of (HP(Ph)CH₂)₂ (**1**; 3.22 g, 13.08 mmol) in thf (40 mL) was added a calibrated solution of BH₃·thf in thf (1 mol/L; 26.2 mL, 26.2 mmol) at -78 °C with stirring. After the mixture had warmed to rt overnight, all volatiles were removed in vacuo. The resulting oily residue contained an impurity of HP(BH₃)Ph₂. The product was purified by column chromatography (90 g silica-gel; eluent: hexane/toluene 1:4, followed by neat toluene; *R_f*(**2**) = 0.31, *R_f*(HP(BH₃)Ph₂) = 0.57). Evaporation of the eluate yielded **2** as a colorless crystalline solid. Yield: 2.36 g (66 %). The NMR signals of the two diastereomers of **2** overlap to such an extent that a ratio *rac* : *meso* could not be determined. Repeated recrystallization of **2** from toluene/pentane gave the pure *meso*-diastereomer. Yield of *meso*-**2**: 0.95 g (26 %). X-ray quality crystals of *meso*-**2** were obtained by gas-phase diffusion of pentane into a toluene solution of **2**. NMR data of *meso*-**2**: ¹H NMR (C₆D₆, 300.03 MHz): δ = 1.3 (m, 6 H, BH₃), 1.69 (n.r., 4 H, CH₂) 4.78 (br d, ¹J_{PH} = 374 Hz, 2 H, PH), 6.96 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.33 (m, 4 H, H-*o*). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 17.9 (m,

CH₂), 124.0 (d, ¹J_{PC} = 54.0 Hz, C-*i*), 129.2 (m, C-*m*), 131.9 (m, C-*p*), 133.2 (m, C-*o*). ¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 96.26 MHz): δ = -41.6 (n.r.). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 121.46 MHz): δ = -2.1 (n.r.). Elemental anal. C₁₄H₂₂B₂P₂ (273.88): calcd.: C 61.39, H 8.10; found: C 61.20, H 7.91.

Synthesis of K₂[(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂], **3:** Solid KH (0.076 g, 1.89 mmol) was added to a solution of (HP(BH₃)(Ph)CH₂)₂ (**2**; 0.241 g, 0.88 mmol) in thf (10 mL) at 0 °C with stirring. After the mixture had warmed to rt overnight, all volatiles were removed in vacuo. The resulting yellowish solid residue was washed with pentane (1×10 mL) and thf (1×5 mL). The colorless product was dried in vacuo. Yield: 0.288 g (93 %).^[37] X-ray quality crystals of *meso*-**3**(thf)₄ were obtained by gas-phase diffusion of diethyl ether into a thf solution of **3**. ¹H NMR (thf-D₈, 400.13 MHz): δ = 0.58 (m, 6 H, BH₃), 1.26 (br, 4 H, CH₂), 6.76 (m, 2 H, H-*p*), 6.93 (m, 4 H, H-*m*), 7.44 (m, 4 H, H-*o*). ¹³C{¹H} NMR (thf-D₈, 100.62 MHz): δ = 122 (n.r., C-*p*), 126 (n.r., C-*m*), 132 (n.r., C-*o*), n.o. (CH₂, C-*i*). *Note:* The solubility of **3** is very low even in thf-D₈; a decent ¹³C NMR spectrum was therefore not obtained. ¹¹B{¹H} NMR (thf-D₈, 128.38 MHz): δ = -30.8 (br). ³¹P{¹H} NMR (thf-D₈, 161.98 MHz): δ = -48.7, -49.7 (n.r.).

Synthesis of [(CpFe(CO)₂)₂-μ-(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂], **4:** A solution of K₂[(P(BH₃)(Ph)CH₂)₂] (**3**, 0.165 g, 0.47 mmol) in thf (40 mL) was added to a solution of [CpFe(CO)₂]I (0.286 g, 0.94 mmol) in thf (10 mL) at -78 °C with stirring. After the mixture had warmed to rt overnight, all volatiles were removed in vacuo. The resulting brown solid residue was extracted into toluene (10 mL) and the extract was filtered. Pentane (25 mL) was added to the filtrate to precipitate a yellow solid. Yield: 0.184 g (62 %). X-ray quality crystals of *rac*-**4** were obtained by gas-phase diffusion of pentane into a benzene solution of **4**. NMR-data of *rac*-**4**: ¹H NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ = 2.00 (m, 6 H, BH₃), 2.70 (m, 4 H, CH₂), 4.07 (s, 10 H, Cp), 7.00 – 7.21 (m, 6 H, H-*m,p*), 7.94 (m, 4 H, H-*o*). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75.45 MHz): δ = 28.4 (d, ¹J_{PC} = 11.5 Hz, CH₂), 86.4 (n.r., Cp), 128.5 (m, C-*m*), 129.3 (m, C-*p*), 131.9 (m, C-*o*), 140.6 (d, ¹J_{PC} = 24.1 Hz, C-*i*), 213.2 (d, ²J_{PC} = 17.9 Hz, CO), 213.3 (d, ²J_{PC} = 19.0 Hz, CO). ¹¹B NMR (C₆D₆, 128.38 MHz): δ = -30.9 (n.r.). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 161.98 MHz): δ = 29.4 (n.r.). IR (CH₃CN): $\tilde{\nu}$ = 2027, 1978 cm⁻¹ (CO). Elemental anal. C₂₈H₃₀B₂Fe₂O₄P₂ (625.78): calcd.: C 53.74, H 4.83; found: C 53.74, H 5.15.

X-ray Structural Characterization: Data collections were performed on a Stoe IPDS-II two circle diffractometer with graphite-monochromated MoK_α radiation. Empirical absorption corrections with the MULABS option^[38] in the program PLATON^[39] were performed. Equivalent reflections were averaged. The structures were solved by direct methods^[40] and

refined with full-matrix least-squares on F^2 using the program SHELXL-97[41]. Hydrogen atoms bonded to carbon and boron were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. H-atoms bonded to phosphorus were refined isotropically. In the structure of *rac-4*, the phenyl ring bonded to P(2) is disordered over two positions with site occupation factors of 0.649(7) and 0.351(7). The phenyl ring was refined with a restraint to keep the six ring atoms in a common plane. The compound *rac-4* crystallizes with 1 equiv. of benzene. Each benzene molecule is disordered over two positions (occupancy factors: 0.61(2) / 0.39(2)). Restraints were applied to the benzene ring such that it has similar geometric parameters at both positions.

CCDC-634049 (*meso-2*), 634048 (*meso-3*(thf)₄), and 634050 (*rac-4*) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgments. The authors are grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG) and the “Fonds der Chemischen Industrie” (FCI) for financial support.

Supporting Information Available:

Crystallographic data of *meso-2*, *meso-3*(thf)₄, and *rac-4* in the Crystallographic Information File (CIF) format.

References

- [1] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1777.
- [2] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 5138.
- [3] T. I. Kückmann, F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) in press.
- [4] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, John Wiley Sons, Inc., New York, 2000.
- [5] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [6] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2923.
- [7] R. D. Brost, G. C. Bruce, F. L. Joslin, S. R. Stobart, *Organometallics* 16 (1997) 5669.
- [8] H. Tobita, K. Hasegawa, J. J. G. Minglana, L.-S. Luh, M. Okazaki, H. Ogino, *Organometallics* 18 (1999) 2058.

- [9] M. Okazaki, S. Ohshitanai, M. Iwata, H. Tobita, H. Ogino, *Coord. Chem. Rev.* 226 (2002) 167.
- [10] W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1261.
- [11] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8176.
- [12] A.-C. Gaumont, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, J. M. Brown, *Chem. Commun.* (1999) 63.
- [13] H. Dorn, C. A. Jaska, R. A. Singh, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* (2000) 1041.
- [14] G. Müller, J. Brand, *Organometallics* 22 (2003) 1463.
- [15] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1090.
- [16] The isoelectronic methyl derivative $(P(CH_3)(Ph)CH_2)_2$ has been described and is thus available for comparison: (a) L. Horner, J. P. Bercz, *Tetrahedron Lett.* 7 (1966) 5783; (b) J. P. Bercz, L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* 703 (1967) 17; (c) I. Kawada, *Tetrahedron Lett.* 10 (1969) 793.
- [17] F. Dornhaus, *Ph.D. thesis*, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, 2007.
- [18] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1177.
- [19] R. J. Haines, A. L. du Preez, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 330.
- [20] M. L. Brown, J. L. Cramer, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, N. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8707.
- [21] D. Sellmann, W. Weber, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 195.
- [22] N. J. Coville, E. A. Darling, A. W. Hearn, P. Johnston, *J. Organomet. Chem.* 328 (1987) 375.
- [23] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 320 (1987) 145.
- [24] A. S. Goldman, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 253.
- [25] A. R. Cutler, A. B. Todaro, *Organometallics* 7 (1988) 1782.
- [26] M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Organometallics* 8 (1989) 2113.
- [27] T. Bach, D. N. A. Fox, M. T. Reetz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1634.
- [28] J. Peng, L.-K. Liu, *C. R. Chimie* 5 (2002) 319.
- [29] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR Basic Principles and Progress* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, 1978.
- [30] B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1 (1972) 30.

-
- [31] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, M. Matsuo, T. Hikosaka, M. Yanagawa, *Heteroatom Chem.* 3 (1992) 563.
- [32] H. A. Bent, *Chem. Rev.* 61 (1961) 275.
- [33] N. Edelstein, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 297.
- [34] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751.
- [35] P. Brooks, M. J. Gallagher, A. Sarroff, *Austr. J. Chem.* 40 (1987) 1341.
- [36] R. S. Dickson, P. S. Elmes, W. R. Jackson, *Organometallics* 18 (1999) 2912. We have performed the dppe cleavage in a solution that was vigorously stirred overnight rather than irradiated in an ultrasonic bath, and we have hydrolyzed the product mixture at –78 °C instead of 0 °C. ³¹P NMR analysis showed ca. 5% HPPPh₂ impurity after distillation.
- [37] Most of the thf molecules that may be coordinated to the K⁺ ions will be removed upon prolonged exposure of the microcrystalline material to a vacuum. Our calculation of the yield of *meso*-**3** is based on the assumption that it contains no residual thf at all.
- [38] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 51 (1995) 33.
- [39] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 46 (1990) C34.
- [40] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 46 (1990) 467.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1997.

Figure captions

Scheme 1: Synthesis of the phosphane-borane adduct **2**, the corresponding bidentate phosphanylborohydride **3**, and the dinuclear iron complex **4**. (i) $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ to rt, thf; (ii) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ to rt, thf.

Figure 1: A series of isoelectronic ligands: Phosphanes (**A**), phosphanylborohydrides (**B**), and silanides (**C**).

Figure 2. Molecular structure of *meso*-**2** in the crystal. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): P(1)–B(1) = 1.923(2), P(1)–C(1) = 1.817(1), P(1)–C(7) = 1.832(1); B(1)–P(1)–C(1) = 115.0(1), B(1)–P(1)–C(7) = 114.9(1), C(1)–P(1)–C(7) = 106.5(1). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: $-x+1, -y+1, -z$.

Figure 3. Molecular structure of *meso*-**3**(thf)₄ in the crystal (only part of the polymeric structure is shown). Selected bond lengths (Å), atom-atom distances (Å), and bond angles (deg): P(1)–B(1) = 1.983(7), P(1)–C(1) = 1.871(6), P(1)–C(11) = 1.843(6), K(1)–B(1)#1 = 3.058(7), K(1)–B(1)#2 = 3.136(8); B(1)–P(1)–C(1) = 106.6(3), B(1)–P(1)–C(11) = 104.3(3), C(1)–P(1)–C(11) = 103.0(3), O(21)–K(1)–O(31) = 160.9(2). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #1: $x, y+1, z$; #2: $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$.

Figure 4. Molecular structure of *rac*-**4** in the crystal. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): P(1)–Fe(1) = 2.275(1), P(2)–Fe(2) = 2.271(1), P(1)–B(1) = 1.955(2), P(2)–B(2) = 1.948(2), P(1)–C(5) = 1.853(2), P(2)–C(6) = 1.851(2), P(1)–C(31) = 1.840(2), P(2)–C(41) = 1.838(2); B(1)–P(1)–C(5) = 108.3(1), B(2)–P(2)–C(6) = 109.5(1), B(1)–P(1)–C(31) = 111.0(1), B(2)–P(2)–C(41) = 111.8(1), C(5)–P(1)–C(31) = 101.0(1), C(6)–P(2)–C(41) = 102.8(1), B(1)–P(1)–Fe(1) = 114.2(1), B(2)–P(2)–Fe(2) = 114.1(1), C(5)–P(1)–Fe(1) = 111.6(1), C(31)–P(1)–Fe(1) = 109.9(1), C(41)–P(2)–Fe(2) = 109.9(1); P(1)–C(5)–C(6)–P(2) = $-166.9(1)$.

Table 1. Selected Crystallographic Data of *meso-2*, *meso-3*(thf)₄, and *rac-4*.

	<i>meso-2</i>	<i>meso-3</i> (thf) ₄
formula	C ₁₄ H ₂₂ B ₂ P ₂	C ₃₀ H ₅₂ B ₂ K ₂ O ₄ P ₂
<i>f</i> _w	273.88	638.48
color, shape	colorless, plate	colorless, block
temp (K)	173(2)	173(2)
cryst. syst.	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	8.7354(7)	15.154(2)
<i>b</i> (Å)	9.8498(6)	7.9144(13)
<i>c</i> (Å)	9.7027(8)	16.439(3)
<i>α</i> (deg)	90	90
<i>β</i> (deg)	95.606(7)	111.232(11)
<i>γ</i> (deg)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	830.85(11)	1837.8(5)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calcd.} (g cm ⁻³)	1.095	1.154
<i>F</i> (000)	292	684
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.243	0.374
cryst. size (mm)	0.50 × 0.46 × 0.26	0.12 × 0.08 × 0.06
reflections collected	16030	11836
indep. reflns (<i>R</i> _{int})	1829 (0.0474)	3351 (0.1418)
data/restraints/params	1829 / 0 / 87	3351 / 0 / 183
GOOF on <i>F</i> ²	1.091	0.893
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0306, 0.0849	0.0802, 0.1234
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0315, 0.0858	0.1982, 0.1588
Largest diff peak and hole (eÅ ⁻³)	0.245 and -0.251	0.295 and -0.432

Table 1 contd. Selected Crystallographic Data of *meso-2*, *meso-3*(thf)₄, and *rac-4*.

	<i>rac-4</i>
formula	C ₂₈ H ₃₀ B ₂ Fe ₂ O ₄ P ₂ ×C ₆ H ₆
<i>fw</i>	703.89
color, shape	light brown, rod
temp (K)	173(2)
cryst. syst.	triclinic
space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	9.4084(6)
<i>b</i> (Å)	14.4270(9)
<i>c</i> (Å)	14.6089(9)
<i>α</i> (deg)	106.626(5)
<i>β</i> (deg)	107.000(5)
<i>γ</i> (deg)	97.300(5)
<i>V</i> (Å ³)	1768.32(19)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calcd.} (g cm ⁻³)	1.322
<i>F</i> (000)	728
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.945
cryst. size (mm)	0.24 × 0.11 × 0.10
reflections collected	27772
indep. reflns (<i>R</i> _{int})	6602 (0.0377)
data/restraints/params	6602 / 18 / 491
GOOF on <i>F</i> ²	1.034
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0257, 0.0622
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0308, 0.0643
Largest diff peak and hole (eÅ ⁻³)	0.243 and -0.271

Scheme 1

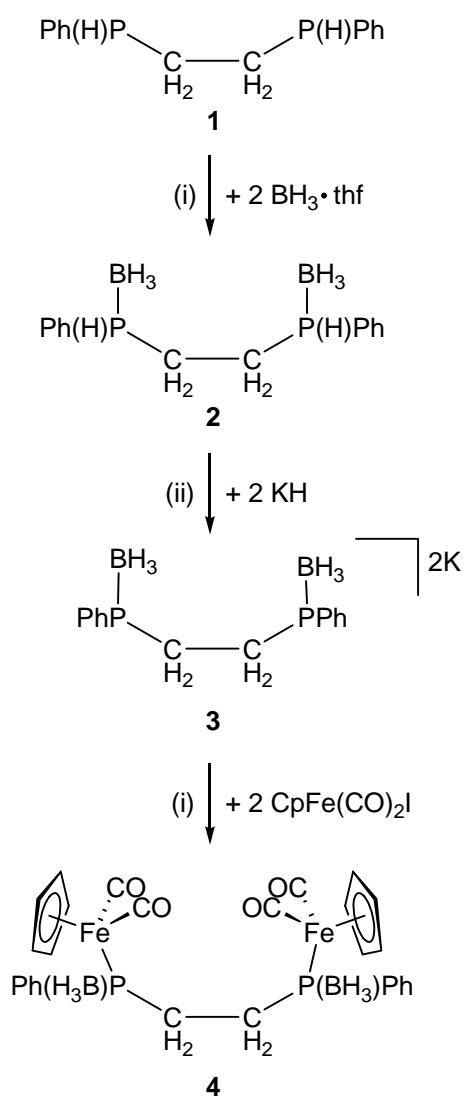


Figure 1

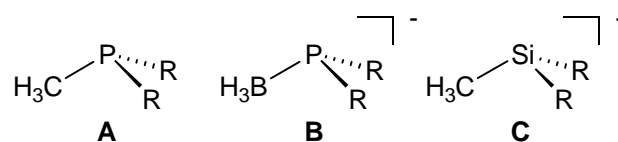


Figure 2

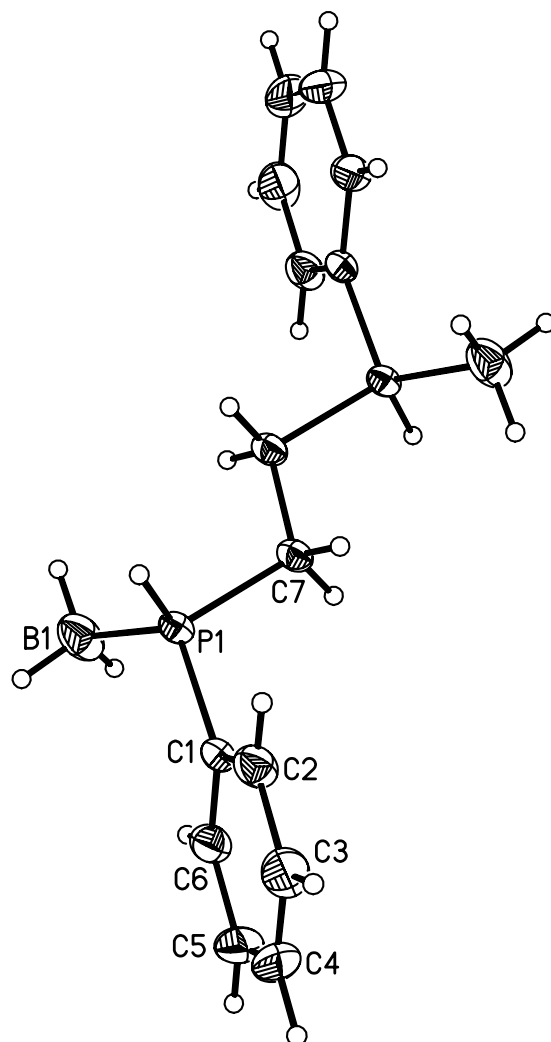


Figure 3

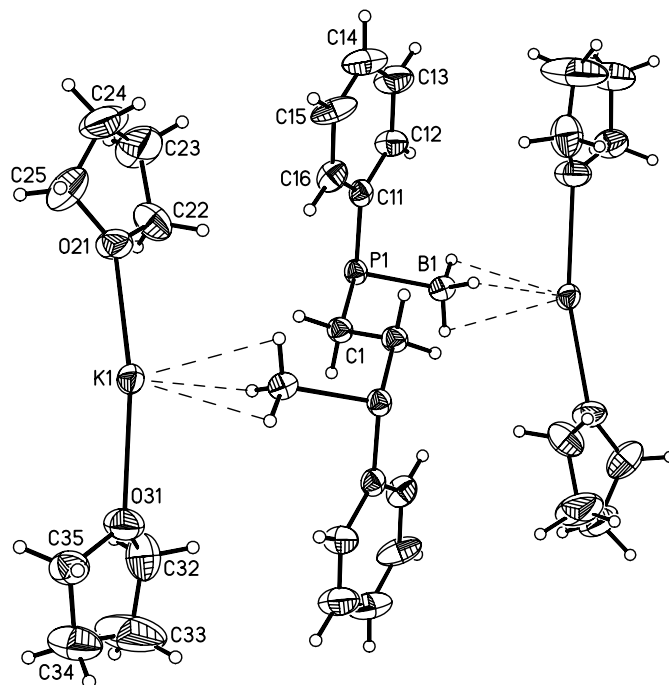
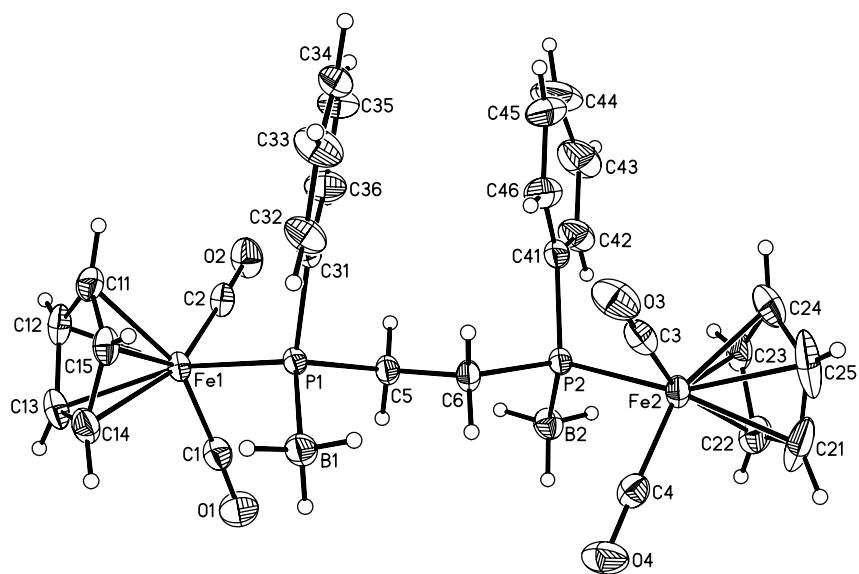


Figure 4



3.6 „Diphenylphosphenium bromide“

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2005**, *E61*, o448-o449.

3.7 „Di-tert-butylphosphine oxide“

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2005**, *E61*, o657-o658.

3.8 „The ‘absolute structure’ of dimethyldiphenylphosphonium iodide“

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2005**, *E61*, o1657-o1658.

3.9 „(18-Crown-6)potassium di-tert-butylphospanylbisborohydride“

Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2006**, *E62*, m3573-m3575.

3.10 „Dichlorohexakis(diphenylphosphinoxy)bis(hydroxydiphenylphosphine)tetalithium(I)dizinc(II) toluene tetrasolvate“

Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2006**, *E62*, m3576-m3577.

3.11 „Lithium tetrakis(diphenylphosphino)borate diethylether solvate“

Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2007**, *E63*, m39-m40.

3.12 „Bis(12-crown-4)lithium(I)bis[(N,N-diisopropyl)aminoborohydride(1-)]lithium(I)“

Franz Dornhaus, Michael Bolte,
Acta Crystallographica **2007**, *E63*, m41-m42.

Anmerkung: Die in diesen Publikationen diskutierten Verbindungen wurden vom Autor synthetisiert und kristallisiert.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

Diphenylphosphenium bromide

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner and Michael Bolte

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Diphenylphosphenium bromide

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram
Lerner and Michael Bolte*Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-
Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11,
60439 Frankfurt/Main, GermanyCorrespondence e-mail:
bolte@chemie.uni-frankfurt.de

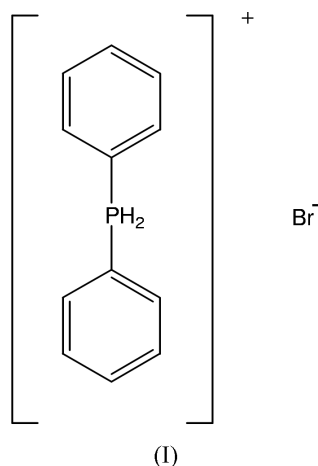
Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 173$ K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004$ Å
 R factor = 0.041
 wR factor = 0.096
Data-to-parameter ratio = 15.9For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

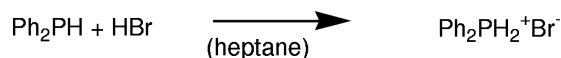
The structure of the title compound, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{P}^+\cdot\text{Br}^-$, is composed of discrete cations and anions, which are both located on a crystallographic mirror plane. The angle between the two phenyl rings is $69.18(11)^\circ$. The crystal packing is stabilized by $\text{P}-\text{H}\cdots\text{Br}$ hydrogen bonds.

Comment

In contrast to the well established tetraalkyl and tetraaryl phosphonium salts, $\text{R}_4\text{P}^+\cdot\text{X}^-$, only a few phosphonium cations with a $\text{P}-\text{H}$ bond are known. Information regarding the structure and reactivity of these molecules is thus still rather limited. Up to now, only two examples of the type $\text{R}_2\text{PH}_2^+\cdot\text{X}^-$ have been structurally characterized by X-ray crystallography: $\text{R} = \text{Me}$ and $\text{X} = \text{AlCl}_4$ (Aubauer *et al.*, 2000), and $\text{R} = \text{Ph}$ and $\text{X} = \text{GeCl}_3$ (Apostolico *et al.*, 2004). We report here the synthesis and the X-ray crystal structure analysis of the phosphonium bromide, $\text{Ph}_2\text{PH}_2^+\cdot\text{Br}^-$, (I).



The synthesis of (I) was achieved as indicated below.



A perspective view of (I) is shown in Fig. 1. The structure is composed of discrete $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{P}^+$ cations and Br^- anions, both located on a mirror plane. Bond lengths and angles can be regarded as normal (Cambridge Structural Database, Version 1.6 plus three updates; *MOGUL* Version 1.0; Allen, 2002). The dihedral angle between the two phenyl rings is $69.18(11)^\circ$. The Br^- anions connect the cations *via* short $\text{P}-\text{H}\cdots\text{Br}$ hydrogen bonds into chains running along the crystallographic b axis. Each pair of parallel chains is connected by additional

Received 18 January 2005
Accepted 20 January 2005
Online 29 January 2005

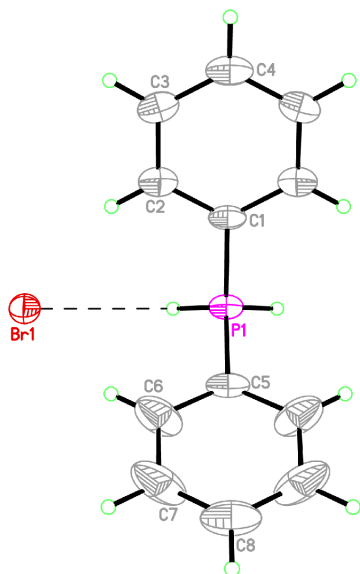


Figure 1
Perspective view of the title compound, showing the atom numbering and displacement ellipsoids at the 50% probability level. P—H...Br hydrogen bonding is shown as dashed lines.

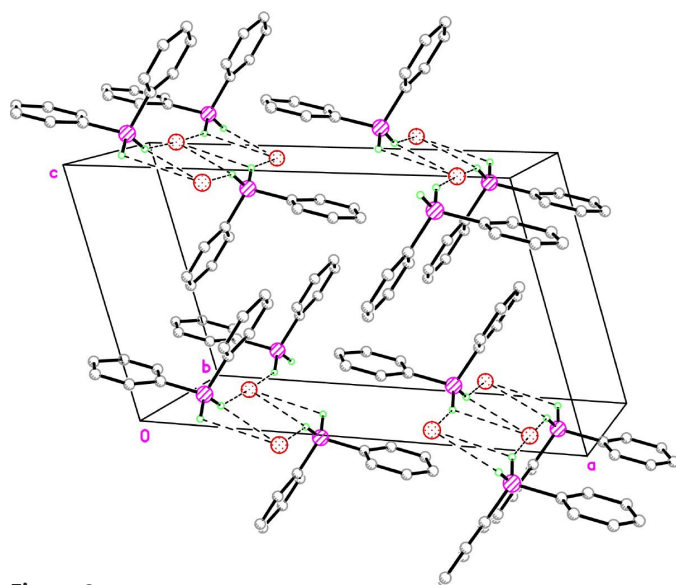


Figure 2
Packing diagram of the title compound, viewed on to the *ac* plane. H atoms bonded to C atoms have been omitted for clarity and P—H...Br hydrogen bonding is shown as dashed lines.

P—H...Br hydrogen bonds. The hydrogen bonds lying parallel to the *b* axis are significantly shorter than those connecting two parallel chains (Table 1). In addition, the P—H...Br angle for the latter of 95.8 (2)° indicates that this should be a very weak interaction.

Experimental

An excess of HBr was added to a mixture of 8.6 mmol Ph₂PH and 3 ml heptane at 77 K. The reaction mixture was warmed up and then stirred for two hours at room temperature. Colourless crystals of (I) were grown by storing this solution at ambient temperature for 2 d.

Crystal data

C₁₂H₁₂P⁺·Br⁻
M_r = 267.10
 Monoclinic, *C*2/*m*
a = 16.778 (2) Å
b = 7.4093 (7) Å
c = 9.8472 (11) Å
 β = 106.097 (9)°
V = 1176.1 (2) Å³
Z = 4

D_x = 1.508 Mg m⁻³
 Mo *K*α radiation
 Cell parameters from 8625 reflections
 θ = 3.7–25.7°
 μ = 3.59 mm⁻¹
T = 173 (2) K
 Block, colourless
 0.36 × 0.13 × 0.12 mm

Data collection

Stoe IPDS-II two-circle diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: multi-scan (*MULABS*; Spek, 2003; Blessing, 1995)
T_{min} = 0.347, *T_{max}* = 0.652
 8687 measured reflections

1222 independent reflections
 1139 reflections with *I* > 2σ(*I*)
R_{int} = 0.055
 θ_{max} = 25.8°
h = -20 → 20
k = -9 → 9
l = -12 → 11

Refinement

Refinement on *F*²
R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.041
wR(*F*²) = 0.096
S = 1.08
 1222 reflections
 77 parameters
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0516P)^2 + 0.2407P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 (Δ/σ)_{max} = 0.001
 Δρ_{max} = 0.72 e Å⁻³
 Δρ_{min} = -0.97 e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
P1—H1...Br1	1.19 (4)	2.74 (4)	3.7782 (4)	145 (2)
P1—H1...Br1 ⁱ	1.19 (4)	3.01 (3)	3.3410 (10)	95.8 (18)

Symmetry code: (i) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$.

All H atoms were located in a difference electron-density map and those bonded to C atoms were refined with fixed individual displacement parameters [*U*_{iso}(H) = 1.2*U*_{eq}(C)] using a riding model, with C—H = 0.95 Å. The H atom bonded to P was freely refined.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-AREA*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *XP* in *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: *SHELXL97* and *PLATON* (Spek, 2003).

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
 Apostolico, L., Mahon, M. F., Molloy, K. C., Binions, R., Blackman, C. S., Carmalt, C. J. & Parkin, I. P. (2004). *Dalton Trans.* pp. 470–475.
 Aubauer, C., Davidge, K., Klapötke, T. & Mayer, P. (2000). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, **626**, 1783–1786.
 Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
 Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
 Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

Di-*tert*-butylphosphine oxide

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner and Michael Bolte

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Di-*tert*-butylphosphine oxideFranz Dornhaus, Hans-Wolfram
Lerner and Michael Bolte*Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-
Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11,
60439 Frankfurt/Main, GermanyCorrespondence e-mail:
bolte@chemie.uni-frankfurt.de

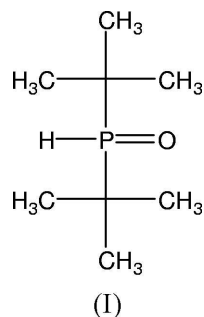
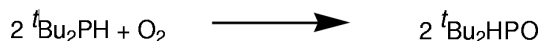
Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 173$ K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$ Å
 R factor = 0.039
 wR factor = 0.114
Data-to-parameter ratio = 19.3For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{OP}$, is the oxidation product of ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$. The molecule is located on a crystallographic mirror plane. As a result, there is just one half-molecule in the asymmetric unit.

Comment

Transition metal complexes with phosphine ligands, PR_3 ($R =$ alkyl, aryl, H) play an important role in homogeneous catalysis (Holleman & Wiberg, 1995). A disadvantage of these ligands is their air sensitivity. Upon standing under atmospheric conditions, they are oxidized to the corresponding phosphine oxide $R_3\text{PO}$ ($R =$ alkyl, aryl, H). We report here the synthesis and the X-ray crystal structure analysis of di-*tert*-butylphosphine oxide, ${}^t\text{Bu}_2\text{HPO}$, (I). The synthesis of (I) was achieved by air oxidation of ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$, as indicated in the scheme below.



A perspective view of the title compound is shown in Fig. 1. Bond lengths and angles can be regarded as normal (Cambridge Structural Database, Version 1.7; Mogul Version 1.0.1; Allen, 2002). A crystallographic mirror plane perpendicular to the b axis runs through $\text{HP}=\text{O}$. Therefore, there is just one half-molecule in the asymmetric unit.

Experimental

Air oxidation of di-*tert*-butylphosphine (0.5 ml) for 2 d yields di-*tert*-butylphosphine oxide (yield 20%). Single crystals of di-*tert*-butylphosphine oxide were grown from the reaction mixture at ambient temperature. The NMR spectra were recorded on a Bruker DPX 250 and a Bruker Avance 400 spectrometer. ${}^1\text{H}$ NMR (C_6D_6 , internal TMS): δ 0.97 (d , $2 \times {}^t\text{Bu}$, ${}^3J_{\text{PH}} = 14.64$ Hz), 5.82 (d , 1H, ${}^1J_{\text{PH}} = 422.40$ Hz). ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , internal TMS): δ 25.6 (d , $2 \times \text{CMe}_3$, ${}^2J_{\text{PC}} = 1.41$ Hz), 33.5 (d , $2 \times \text{CMe}_3$, ${}^1J_{\text{PC}} = 59.29$ Hz). ${}^{31}\text{P}$ NMR (C_6D_6 , external H_3PO_4): δ 63.5 (dm , ${}^1J_{\text{PH}} = 422.40$ Hz, ${}^3J_{\text{HP}} = 14.64$ Hz).

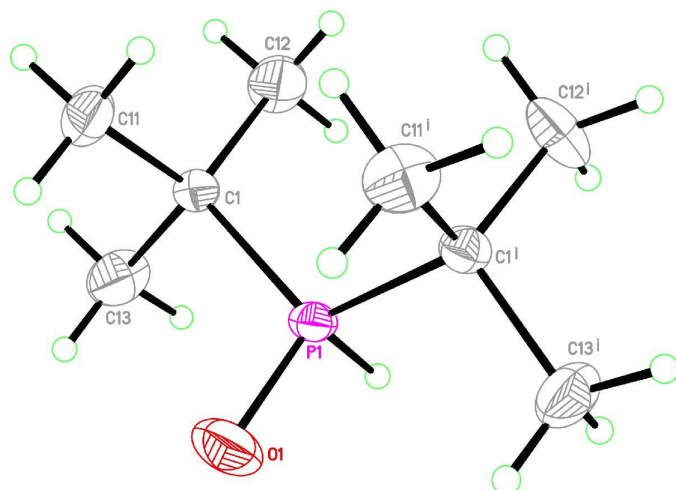


Figure 1
Perspective view of the title compound with the atom numbering and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. [Symmetry code: (i) $x, -y + \frac{1}{2}, z$.]

Crystal data

$C_8H_{19}OP$
 $M_r = 162.20$
Orthorhombic, $Pnma$
 $a = 10.4244$ (10) Å
 $b = 15.9819$ (16) Å
 $c = 6.0919$ (7) Å
 $V = 1014.92$ (18) Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 1.062$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
Cell parameters from 7754 reflections
 $\theta = 3.8$ – 25.6°
 $\mu = 0.22$ mm⁻¹
 $T = 173$ (2) K
Plate, colourless
 $0.42 \times 0.18 \times 0.05$ mm

Data collection

Stoe IPDS-II two-circle diffractometer
 ω scans
Absorption correction: multi-scan (*MULABS*; Spek, 2003; Blessing, 1995)
 $T_{\min} = 0.915$, $T_{\max} = 0.979$
6207 measured reflections

985 independent reflections
885 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.051$
 $\theta_{\max} = 25.5^\circ$
 $h = -12 \rightarrow 12$
 $k = -17 \rightarrow 19$
 $l = -7 \rightarrow 7$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$
 $wR(F^2) = 0.114$
 $S = 1.06$
985 reflections
51 parameters
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0688P)^2 + 0.4766P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.49$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.32$ e Å⁻³
Extinction correction: *SHELXL97*
Extinction coefficient: 0.011 (5)

Table 1

Selected bond lengths (Å).

P1–O1	1.4819 (19)	P1–H1	1.28 (3)
P1–C1	1.8484 (16)		

All H atoms were located in a difference map and were refined with fixed individual displacement parameters [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{P})$ or $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$] using a riding model (C–H = 0.98 Å). In addition, the P–H bond length was refined.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-AREA*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *XP* in *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: *SHELXL97* and *PLATON* (Spek, 2003).

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
Holleman, A. F. & Wiberg, E. (1995). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed. Berlin: de Gruyter.
Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

The 'absolute structure' of dimethyldiphenylphosphonium iodide

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner and Michael Bolte

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

The 'absolute structure' of dimethyldiphenylphosphonium iodide

Franz Dornhaus, Hans-Wolfram Lerner and Michael Bolte*

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt/Main, Germany

Correspondence e-mail:
bolte@chemie.uni-frankfurt.de

Key indicators

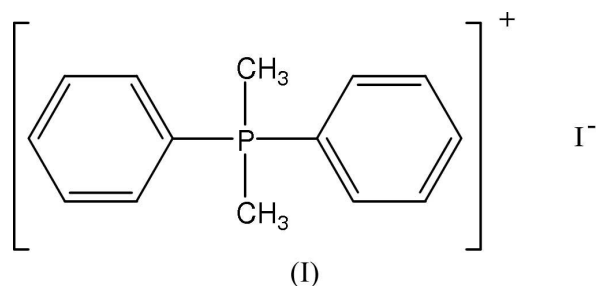
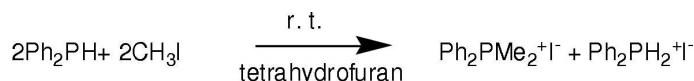
Single-crystal X-ray study
 $T = 173$ K
Mean $\sigma(C-C) = 0.005$ Å
 R factor = 0.020
 wR factor = 0.047
Data-to-parameter ratio = 19.9For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The structure of the title compound, $C_{14}H_{16}P^+ \cdot I^-$, has been reported previously by Staples, Carlson, Wang & Fackler [*Acta Cryst.* (1995), **C51**, 498–500] in the space group $P6_522$ without any information about the determination of the absolute structure. We present here a redetermination of this structure from new intensity data in the space group $P6_122$ with the direction of the polar axis unequivocally determined for this particular crystal. Both the cation and anion are located on twofold rotation axes.

Received 20 April 2005
Accepted 25 April 2005
Online 14 May 2005

Comment

Recently, we reported that, in the thermolysis of $Me_3PH^+ \cdot Cl^-$, the phosphonium salts $Me_4P^+ \cdot Cl^-$ and $Me_2PH_2^+ \cdot Cl^-$ were formed in CD_2Cl_2 at 323 K (Margraf *et al.*, 2002). Interestingly, we have now observed a reaction of Ph_2PH with CH_3I at room temperature in tetrahydrofuran which produces the phosphonium salts $Ph_2PMe_2^+ \cdot I^-$ and $Ph_2PH_2^+ \cdot I^-$ in quantitative yield (see scheme). X-ray quality crystals of the title compound, (I), were obtained from the reaction solution.



A perspective view of (I) is shown in Fig. 1. The structure is composed of discrete $[C_{14}H_{16}P]^+$ cations and I^- anions. Bond lengths and angles can be regarded as normal (Cambridge Structural Database, Version 1.7 plus one update; *MOGUL* Version 1.0; Allen, 2002). The cation and anion are each located on twofold rotation axes. Compound (I) has previously been reported in the space group $P6_522$ without any information on the absolute structure (Staples *et al.*, 1995). We present here a redetermination of this structure from new intensity data in the space group $P6_122$ with the direction of the polar axis unequivocally determined for this particular crystal. Apart from the different space groups (corresponding

to different absolute structures), there are no significant differences between the two structure determinations.

Experimental

CH₃I (0.201 g) was added to a solution of Ph₂PH (0.210 g) in tetrahydrofuran (3 ml) at room temperature. Colourless crystals of (I) were grown from an acetonitrile solution at ambient temperature.

Crystal data

C ₁₄ H ₁₆ P ⁺ I ⁻	Mo K α radiation
$M_r = 342.14$	Cell parameters from 15 434 reflections
Hexagonal, $P6_3$	$\theta = 3.6\text{--}26.7^\circ$
$a = 11.7463$ (6) Å	$\mu = 2.28$ mm ⁻¹
$c = 18.2841$ (10) Å	$T = 173$ (2) K
$V = 2184.8$ (2) Å ³	Block, colourless
$Z = 6$	$0.22 \times 0.20 \times 0.17$ mm
$D_x = 1.560$ Mg m ⁻³	

Data collection

Stoe IPDS-II two-circle diffractometer	1475 independent reflections
ω scans	1445 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Absorption correction: multi-scan (MULABS; Spek, 2003; Blessing, 1995)	$R_{\text{int}} = 0.032$
$T_{\text{min}} = 0.634$, $T_{\text{max}} = 0.698$	$\theta_{\text{max}} = 26.3^\circ$
15 434 measured reflections	$h = -14 \rightarrow 14$
	$k = -14 \rightarrow 14$
	$l = -22 \rightarrow 18$

Refinement

Refinement on F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0253P)^2 + 0.9694P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.047$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
$S = 1.20$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.23$ e Å ⁻³
1475 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.68$ e Å ⁻³
74 parameters	Absolute structure: Flack (1983)
H-atom parameters constrained	546 Friedel pairs
	Flack parameter = -0.02 (3)

Table 1

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

$D\text{--}H\cdots A$	$D\text{--}H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{--}H\cdots A$
$C7\text{--}H7C\cdots I1^{\text{ii}}$	0.98	3.01	3.983 (2)	174

Symmetry codes: (ii) $1 + x - y, x, \frac{1}{6} + z$.

H atoms were refined with fixed individual displacement parameters [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ or $1.5U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methyl}})$] using a riding model, with C–H = 0.95 and 0.98 Å for aromatic and methyl H atoms, respectively.

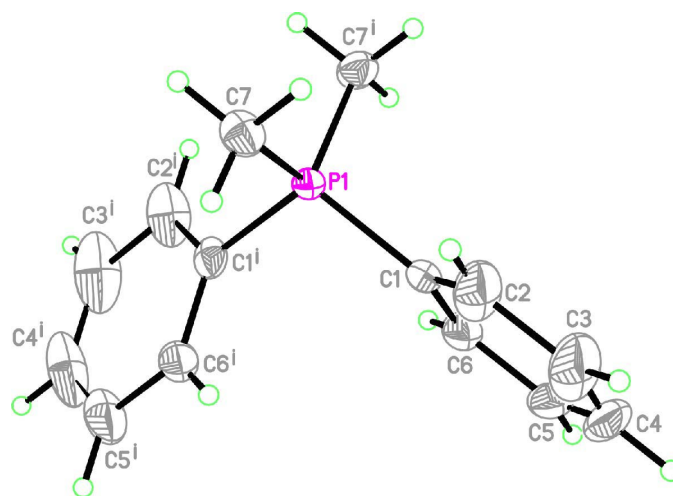


Figure 1

Perspective view of the title compound with the atom numbering; displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. [Symmetry code: (i) $1 - y, 1 - x, \frac{5}{6} - z$.]

Data collection: X-AREA (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: X-AREA; data reduction: X-AREA; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: XP in SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: SHELXL97 and PLATON (Spek, 2003).

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
 Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Margraf, G., Lerner, H.-W. & Bolte, M. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o546–o547.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
 Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **A36**, 7–13.
 Staples, R. J., Carlson, T., Wang, S. & Fackler, J. P. Jr (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 498–500.
 Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

(18-Crown-6)potassium di-*tert*-butylphospanylbisborohydride

Franz Dornhaus and Michael Bolte

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

(18-Crown-6)potassium di-*tert*-butylphospanylbisborohydride**Franz Dornhaus and Michael Bolte***

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, 60439 Frankfurt/Main, Germany

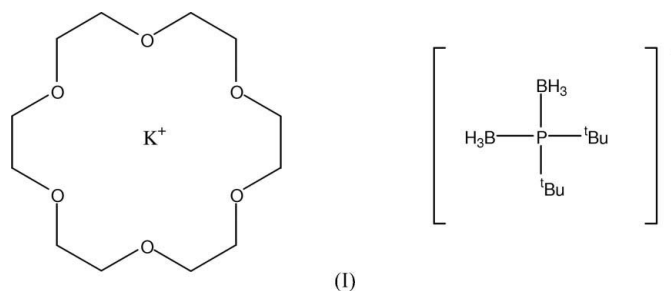
Correspondence e-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

Key indicatorsSingle-crystal X-ray study
 $T = 173$ K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$ Å
 R factor = 0.027
 wR factor = 0.049
Data-to-parameter ratio = 18.6For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

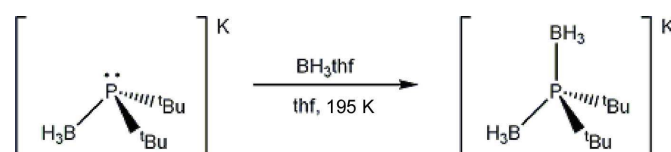
The structure of the title compound, $[\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)](\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{P})$, is composed of di-*tert*-butylphospanylbisborohydride anions and K cations which are coordinated by a crown ether molecule.

Received 21 November 2006
Accepted 21 November 2006**Comment**

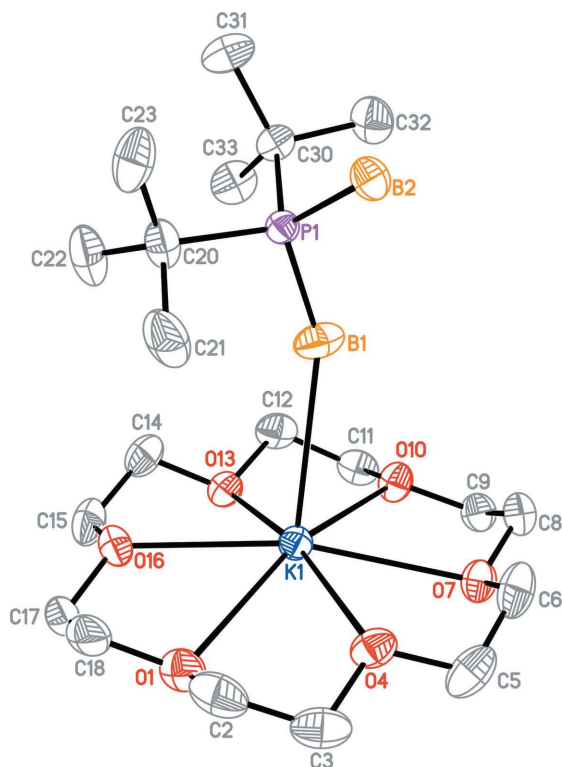
The title compound, (I), is the *tert*-butyl derivative of the previously published compound $[\text{K}(18\text{-crown-6})][(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$. The structure of $[\text{K}(18\text{-crown-6})][(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$ was discussed in a comparison of the Lewis basicities of $[\text{BH}_3\text{PPh}_2]^-$, CH_3PPh_2 and HPPH_2 (Dornhaus *et al.*, 2006).



The anion of compound (I) represents the BH_3 adduct of the Lewis base $[\text{BH}_3\text{P}^t\text{Bu}_2]^-$. Studies concerning the structure and coordination chemistry of this anion were published recently (Kückmann *et al.*, 2007). Moreover, there are various examples of $[\text{BH}_3\text{PR}_2]^-$ ($R = \text{alkyl, aryl}$) as a ligand in transition metal chemistry (Dorn *et al.*, 2000; Gaumont *et al.*, 1999; Angerer *et al.*, 1985; Hoic *et al.*, 1996; Nakazawa *et al.*, 1997), as a building block in main group chemistry (Müller & Brand, 2003; Jaska *et al.*, 2004) and in the synthesis of organophosphorus compounds (Camus *et al.*, 2004; Wolfe & Livinghouse, 1998; Wolfe & Livinghouse, 2001; Miura *et al.*, 2000). As in the case of $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{PPh}_2]$, X-ray quality crystals of $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{P}^t\text{Bu}_2]$ could be obtained only as the 18-crown-6 adduct. The synthesis of $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{P}^t\text{Bu}_2]$ was achieved by combination of a THF solution of $\text{K}[(\text{BH}_3)_2\text{P}^t\text{Bu}_2]$ with a calibrated solution of $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in THF at 195 K



A perspective view of the title compound is shown in Fig. 1. Bond lengths and angles can be regarded as normal


Figure 1

The molecular structure of the title compound, showing the atom numbering and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. H atoms have been omitted for clarity.

(Cambridge Structural Database, Version 5.27, November 2005 update, August 2006; *MOGUL* Version 1.1; Allen, 2002). The structure of the title compound is composed of di-*tert*-butylphosphanylborohydride anions and K cations, with crown ether molecules coordinating the K ions. The K—O distances range from 2.7659 (12) to 2.8860 (14) Å. There is one short K···B distance of 3.117 (2) Å. The two P—B distances are almost the same length (Table 1).

Experimental

Reaction and manipulations were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone [tetrahydrofuran (THF), diethyl ether, C₆D₆] or sodium–lead alloy (pentane) prior to use. To a stirred solution of K[BH₃P^{*t*}Bu₂] (322 mg, 1.63 mmol) in THF (5 ml) was added a calibrated solution (1 mol l⁻¹) of BH₃·THF (1.63 ml, 1.63 mol) at 195 K with stirring. After 30 min, the cooling bath was removed and the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature with subsequent stirring for another 60 min. All volatiles were removed *in vacuo*; the resulting colourless solid was washed with pentane (2 × 2 ml) (yield: 316 mg, 92%). X-ray quality crystals of K[(BH₃)₂P^{*t*}Bu₂] were grown by gas-phase diffusion of diethyl ether into a solution containing (I) and an equimolar amount of 18-crown-6. The NMR spectra were recorded on Bruker AMX 250 and AV 400 spectrometers. NMR measurements were performed with K[(BH₃)₂P^{*t*}Bu₂] in undeuterated THF solution. Approximately 0.1 ml of C₆D₆ was added to the sample to provide a lock signal. ¹H and ¹³C NMR shifts are reported

relative to tetramethylsilane and were referenced against residual solvent peaks (C₆D₅H: δ¹H = 7.16, C₆D₆: δ¹³C = 128.06) (Gottlieb *et al.*, 1997). The ¹¹B NMR spectrum was referenced against external BF₃·OEt₂; the ³¹P NMR spectrum is reported relative to external H₃PO₄ (85%). Abbreviations: *d* = doublet, *qa* = quartet, *m* = multiplet, *br* = broad. ¹H NMR (THF, 250.13 MHz): δ 0.3 (*br qa*, ¹J_{BH} = 89 Hz, 6H, BH₃), 1.17 (*d*, ³J_{PH} = 10.8 Hz, 18H, CH₃); ¹¹B{¹H} NMR (THF, 128.38 MHz): δ -38.1 (*d*, ¹J_{PB} = 69.5 Hz, BH₃); ¹³C{¹H} NMR (THF, 62.90 MHz): δ 29.5 (*d*, ²J_{PC} = 1.4 Hz, CH₃), 30.1 (*d*, ¹J_{PC} = 21.2 Hz, CCH₃); ³¹P{¹H} NMR (THF, 161.98 MHz): δ 18.3 (*m*).

Crystal data

[K(C₁₂H₂₄O₆)](C₈H₂₄B₂P)

M_r = 476.27

Monoclinic, *P*2₁/*n*

a = 9.5690 (13) Å

b = 15.8008 (15) Å

c = 18.850 (2) Å

β = 102.585 (11)°

V = 2781.6 (6) Å³

Z = 4

D_x = 1.137 Mg m⁻³

Mo Kα radiation

μ = 0.28 mm⁻¹

T = 173 (2) K

Block, colourless

0.48 × 0.43 × 0.37 mm

Data collection

Stow IPDS-II two-circle diffractometer

ω scans

Absorption correction: multi-scan

(*MULABS*; Spek, 2003;

Blessing, 1995)

*T*_{min} = 0.878, *T*_{max} = 0.904

12395 measured reflections

5075 independent reflections

3446 reflections with *I* > 2σ(*I*)

*R*_{int} = 0.031

θ_{max} = 25.8°

Refinement

Refinement on *F*²

R [*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.028

wR (*F*²) = 0.049

S = 1.02

5075 reflections

273 parameters

H-atom parameters constrained

w = 1/[σ²(*F*_o²) + (0.01*P*)²]

where *P* = (*F*_o² + 2*F*_c²)/3

(Δ/σ)_{max} = 0.001

Δρ_{max} = 0.19 e Å⁻³

Δρ_{min} = -0.16 e Å⁻³

Table 1

Selected bond lengths (Å).

K1—O16	2.7659 (12)	K1—O13	2.8562 (12)
K1—O10	2.7671 (12)	K1—O1	2.8860 (14)
K1—O4	2.8082 (12)	P1—B1	1.9397 (18)
K1—O7	2.8170 (11)	P1—B2	1.940 (2)

H atoms were refined with fixed individual displacement parameters [*U*_{iso}(H) = 1.2*U*_{eq}(C) or 1.5 *U*_{eq}(methyl C,B)] using a riding-model with C—H = 0.99 Å for methylene and 0.98 Å for methyl and BH₃ H atoms, respectively. The BH₃ groups were allowed to rotate but not to tip.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-AREA*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *XP* in *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
 Angerer, W., Sheldrick, W. S. & Malisch, W. (1985). *Chem. Ber.* **118**, 1261–1266.
 Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
 Camus, J.-M., Andrieu, J., Richard, P., Poli, R., Darcel, C. & Jugé, S. (2004). *Tetrahedron Asymmetry*, **15**, 2061–2065.

- Dornhaus, F., Bolte, M., Lerner, H.-W. & Wagner, M. (2006). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1777–1785.
- Dorn, H., Jaska, C. A., Singh, R. A., Lough, A. J. & Manners, I. (2000). *Chem. Commun.* pp. 1041–1042.
- Gaumont, A.-C., Hursthouse, M. B., Coles, S. J. & Brown, J. M. (1999). *Chem. Commun.* pp. 63–64.
- Gottlieb, H. E., Kotlyar, V. & Nudelman, A. (1997). *J. Org. Chem.* **62**, 7512–7515.
- Hoic, D. A., Davis, W. M. & Fu, G. C. (1996). *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8176–8177.
- Jaska, C. A., Lough, A. J. & Manners, I. (2004). *Inorg. Chem.* **43**, 1090–1099.
- Kückmann, T., Dornhaus, F., Bolte, M., Lerner, H.-W. & Wagner, M. (2007). *Chem. Eur. J.* Submitted.
- Miura, T., Yamada, H., Kikuchi, S. & Imamoto, T. (2000). *J. Org. Chem.* **65**, 1877–1880.
- Müller, G. & Brand, J. (2003). *Organometallics*, **22**, 1463–1467.
- Nakazawa, H., Ueda, Y., Nakamura, K. & Miyoshi, K. (1997). *Organometallics*, **16**, 1562–1566.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Wolfe, B. & Livinghouse, T. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5116–5117.
- Wolfe, B. & Livinghouse, T. (2001). *J. Org. Chem.* **66**, 1514–1516.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

Dichlorohexakis(diphenylphosphinoxy)bis(hydroxydiphenylphosphine)tetalithium(I)dizinc(II) toluene tetrasolvate

Franz Dornhaus and Michael Bolte

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Franz Dornhaus and Michael Bolte*

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt/Main, Germany

Correspondence e-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 T = 100 K
 Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.009 \text{ \AA}$
 H-atom completeness 99%
 Disorder in main residue
 R factor = 0.065
 wR factor = 0.189
 Data-to-parameter ratio = 19.8

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

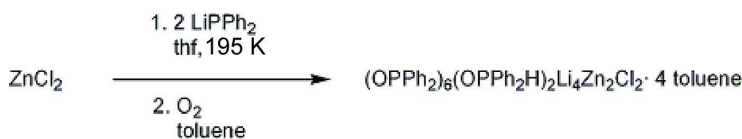
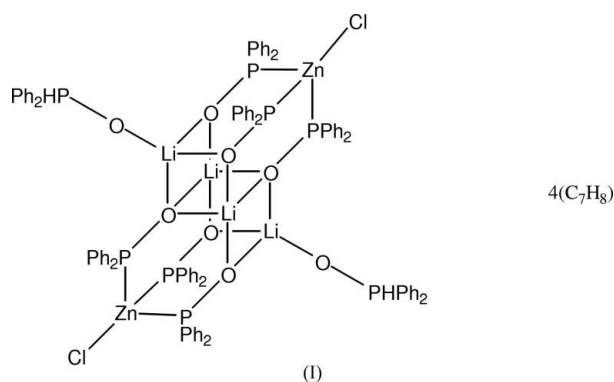
Dichlorohexakis(diphenylphosphinoxy)bis-(hydroxydiphenylphosphine)tetalithium(I)-dizinc(II) toluene tetrasolvate

Molecules of the title compound, $[\text{Li}_4\text{Zn}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OP})_6\text{Cl}_2-(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OP})_2] \cdot 4\text{C}_7\text{H}_8$, are located on crystallographic centres of inversion with one half-molecule in the asymmetric unit.

Received 20 November 2006
 Accepted 21 November 2006

Comment

Metal derivatives of secondary phosphine oxides can be obtained by the reaction of tertiary aryl phosphine oxides with alkali metal hydrides (Horner *et al.*, 1961), by metallation of secondary phosphine oxide halides (Horner *et al.*, 1961; Emoto *et al.*, 1974), by deprotonation of secondary phosphine oxides with appropriate bases (Hoskin & Stephan, 1999; Emoto *et al.*, 1974) or by oxidative addition of their P–H bond to appropriate transition metal precursors [Ni: Han *et al.* (2004); Pd: Bedford *et al.* (2003); Pt: Forniés *et al.* (2003); Ru: Torres-Lubián *et al.* (1999)]. The title compound, (I), is a rare example of lithiated diphenylphosphine oxide coordinating lithium with its oxygen lone pairs and a transition metal (Zn^{II}) with its phosphorus lone pair. It was obtained by air oxidation of an unidentified zinc phosphide in toluene solution. The synthesis was accidental but proved to be reproducible.



Molecules of (I) are located on crystallographic centres of inversion with one half-molecule in the asymmetric unit. The central unit is composed of four Li atoms, each of which is bonded to four O atoms. Each of the O atoms is connected to a PPh₂ unit. Whereas the P atoms of three OPPh₂ residues are bonded to a ZnCl unit, one OPPh₂ residue is not further coordinated. In order to achieve a neutral molecule, the P

atoms of the two terminal phosphine oxide units must be protonated, but since none of these H atoms could be found in a difference map, they were omitted from the refinement. The crystal packing reveals that the space between the clusters is filled by toluene molecules.

Experimental

A solution of LiPPh_2 (577 mg, 3.00 mmol) in tetrahydrofuran (THF, 15 ml) was added slowly to a solution of ZnCl_2 (205 mg, 1.50 mmol) in THF (20 ml) at 195 K with stirring. After the reaction mixture had warmed to ambient temperature overnight, a yellow solution and a colourless precipitate had formed. All volatiles were removed *in vacuo* and the resulting yellow residue was extracted with toluene (3×15 ml). Air was bubbled through the combined extracts for 10 s and the mixture was subsequently filtered. The filtrate was reduced to 5 ml. A small number of X-ray quality crystals of the title compound separated from the solution upon standing at ambient temperature for two days.

Crystal data

$[\text{Li}_4\text{Zn}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OP})_6\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{OP})_2] \cdot 4\text{C}_7\text{H}_8$	$V = 5623.4 (4) \text{ \AA}^3$
$M_r = 2209.31$	$Z = 2$
Monoclinic, $P2_1/c$	$D_x = 1.305 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 13.3526 (7) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 17.1279 (7) \text{ \AA}$	$\mu = 0.65 \text{ mm}^{-1}$
$c = 24.7049 (10) \text{ \AA}$	$T = 100 (2) \text{ K}$
$\beta = 95.570 (4)^\circ$	Block, colourless
	$0.44 \times 0.43 \times 0.36 \text{ mm}$

Data collection

Stoe IPDS-II two-circle diffractometer	88399 measured reflections
ω scans	13429 independent reflections
Absorption correction: multi-scan (<i>MULABS</i> ; Spek, 2003; Blessing, 1995)	9360 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$T_{\min} = 0.765$, $T_{\max} = 0.801$	$R_{\text{int}} = 0.072$
	$\theta_{\text{max}} = 27.9^\circ$

Refinement

Refinement on F^2	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.065$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.128P)^2]$
$wR(F^2) = 0.189$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.00$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
13429 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.08 \text{ e \AA}^{-3}$
677 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.85 \text{ e \AA}^{-3}$

H atoms were refined with fixed individual displacement parameters [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$] using a riding model, with C—H = 0.99 Å. One P atom is disordered over two sites with occupation factors of 0.589 (4) and 0.411 (4). The highest peak is located 1.17 Å from atom C206.

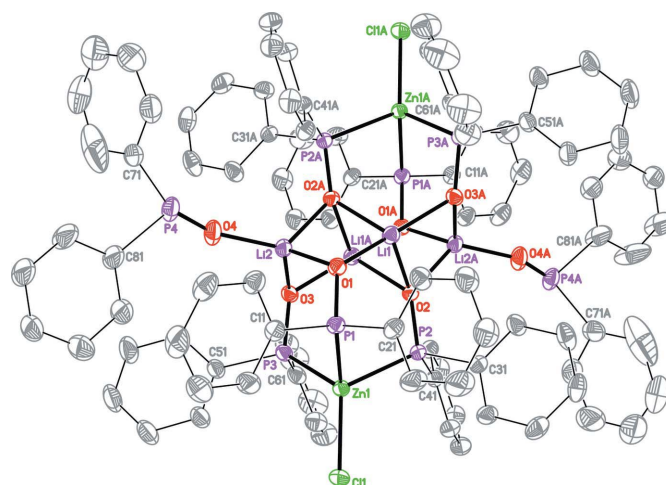


Figure 1

The molecular structure of the title compound showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms have been omitted for clarity. Only the major occupancy component of the disordered atoms is shown. Atoms with suffix A are generated by the symmetry operator $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-AREA*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *XP* in *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- Bedford, R. B., Hazelwood, S. L. & Limmert, M. E. (2003). *Organometallics*, **22**, 1364–1371.
- Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
- Emoto, T., Gomi, H., Yoshifuji, M., Okazaki, R. & Inamoto, N. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2449–2452.
- Fornies, J., Gómez, J., Lalinde, E. & Moreno, M. T. (2003). *Inorg. Chim. Acta*, **347**, 145–154.
- Han, L. B., Zhang, C., Yazawa, H. & Shimada, S. (2004). *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5080–5081.
- Horner, L., Beck, P. & Toscano, V. G. (1961). *Chem. Ber.* **94**, 1317–1322.
- Hoskin, A. J. & Stephan, D. W. (1999). *Organometallics*, **18**, 2479–83.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Torres-Lubián, R., Rosales-Hoz, M. J., Arif, A. M., Ernst, R. D. & Paz-Sandoval, M. A. (1999). *J. Organomet. Chem.* **585**, 68–82.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

Lithium tetrakis(diphenylphosphino)borate diethyl ether solvate

Franz Dornhaus and Michael Bolte

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Lithium tetrakis(diphenylphosphino)borate diethyl ether solvate

Franz Dornhaus and Michael Bolte*

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt/Main, Germany

Correspondence e-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 173$ K
 Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$ Å
 R factor = 0.038
 wR factor = 0.097
 Data-to-parameter ratio = 16.5

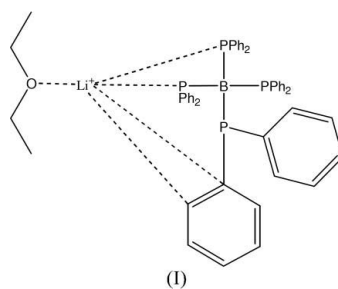
For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

In the title compound, $\text{Li}^+ \cdot \text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{BP}_4^- \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, the Li^+ cation is coordinated by two P atoms, two aromatic C atoms and the ether O atom.

Received 21 November 2006
 Accepted 27 November 2006

Comment

In contrast to the well established tetraalkyl- and tetraarylborates, there are only two examples of tetraphosphinoborate anions, namely the parent compound $\text{B}(\text{PH}_2)_4^-$ (Baudler & Block, 1988, 1989) and the ethyl derivative $\text{B}(\text{PET}_2)_4^-$ (Fritz & Pfannerer, 1970; Fritz & Sattler, 1975). To our knowledge, none of them has been structurally characterized. We report here the synthesis and structure of the title compound, (I) (Fig. 1), which is a lithium salt and diethylether solvate of the phenyl derivative, $\text{B}(\text{PPh}_2)_4^-$. The compound is stable at room temperature but the solution decomposes immediately upon contact with stainless steel canulas or catalytic amounts of zirconium oxide with formation of a colourless precipitate. The decomposition products were not identified.



The bond lengths and angles in (I) can be regarded as normal (Cambridge Structural Database; Version 5.27, November 2005 updated August 2006; Mogul Version 1.1; Allen, 2002). Compound (I) contains tetrakis(diphenylphosphino)borate anions, Li cations and diethyl ether solvent molecules. The Li cation is coordinated by two P atoms, two aromatic C atoms and the ether O atom (Table 1). The B—P distances of the Li-coordinating P atoms are longer than the other two B—P distances.

Experimental

Reactions and manipulations were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (diethyl ether, C_6D_6) or sodium–lead alloy (pentane) prior to use. A solution of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (79 mg, 0.56 mmol) in diethyl ether (5 ml) was added to a stirred solution of Ph_2PLi (0.433 g, 2.25 mmol) in diethyl ether (15 ml) at 195 K. An orange suspension formed. After the mixture had warmed to ambient temperature overnight, a colourless precipi-

pitrate was filtered off. All volatiles were removed from the pale-yellow filtrate *in vacuo*. The yellow residue was washed with pentane (2×5 ml) and redissolved in a minimum amount of diethyl ether. X-ray quality crystals of (I) separated upon cooling to 278 K. Yield 176 mg (38%).

Crystal data

$\text{Li}^+ \cdot \text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{BP}_4^- \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
 $M_r = 832.55$
 Monoclinic, $P2_1$
 $a = 11.7386$ (7) Å
 $b = 13.2135$ (11) Å
 $c = 14.4602$ (9) Å
 $\beta = 91.216$ (5)°
 $V = 2242.4$ (3) Å³

$Z = 2$
 $D_x = 1.233$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.21$ mm⁻¹
 $T = 173$ (2) K
 Block, yellow
 $0.50 \times 0.49 \times 0.47$ mm

Data collection

Stoe IPDS-II two-circle diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: multi-scan (MULABS; Spek, 2003; Blessing, 1995)
 $T_{\min} = 0.904$, $T_{\max} = 0.909$

16919 measured reflections
 8770 independent reflections
 8251 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.038$
 $\theta_{\text{max}} = 27.7^\circ$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$
 $wR(F^2) = 0.097$
 $S = 1.05$
 8770 reflections
 533 parameters
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0682P)^2 + 0.0442P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.28$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.23$ e Å⁻³
 Extinction correction: SHELXL97
 Extinction coefficient: 0.0061 (12)
 Absolute structure: Flack (1983), 3383 Friedel pairs
 Flack parameter: -0.04 (5)

Table 1

Selected bond lengths (Å).

B1—P2	2.013 (2)	Li1—P4	2.532 (4)
B1—P1	2.015 (2)	Li1—C31	2.543 (5)
B1—P3	2.032 (2)	Li1—C32	2.560 (5)
B1—P4	2.053 (2)	Li1—O1	1.881 (5)
Li1—P3	2.599 (5)		

The H atoms were positioned geometrically (C—H = 0.95–0.99 Å) and refined as riding with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ or $1.5U_{\text{eq}}(\text{methyl C})$.

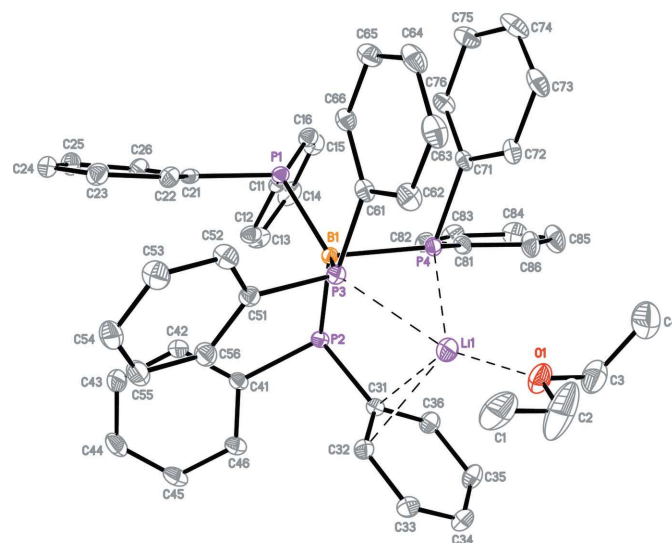


Figure 1

The asymmetric unit of (I) showing 50% displacement ellipsoids; H atoms have been omitted for clarity. The bonds to Li are shown as dashed lines.

Data collection: X-AREA (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: X-AREA; data reduction: X-AREA; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: XP in SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: SHELXL97.

References

Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
 Baudler, M. & Block, C. (1988). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **567**, 7–12.
 Baudler, M. & Block, C. (1989). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **569**, 7–15.
 Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Fritz, G. & Pfannerer, F. (1970). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373**, 30–35.
 Fritz, G. & Sattler, E. (1975). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 193–228.
 Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
 Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
 Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

**Bis(12-crown-4)lithium(I)
bis[(*N,N*-diisopropylamino)borohydride(1-)]lithium(I)**

Franz Dornhaus and Michael Bolte

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Bis(12-crown-4)lithium(I) bis[(*N,N*-diisopropylamino)borohydride(1-)]lithium(I)

Franz Dornhaus and Michael Bolte*

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt/Main, Germany

Correspondence e-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 173$ K
 Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.007$ Å
 R factor = 0.084
 wR factor = 0.176
 Data-to-parameter ratio = 19.5

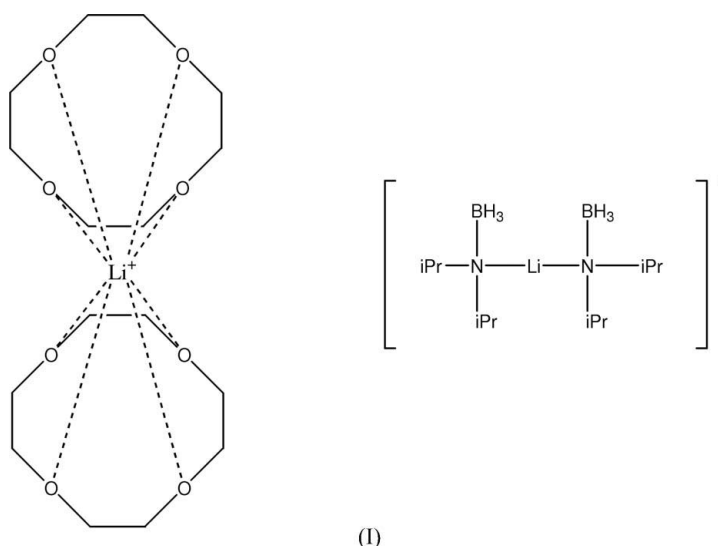
For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The structure of the title compound, $[\text{Li}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2][\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BN}_2)]$, is composed of bis[(*N,N*-diisopropylamino)borohydride(1-)]lithium(I) anions and Li^+ cations which are eight-coordinated by two 12-crown-4 ether molecules.

Received 21 November 2006
 Accepted 27 November 2006

Comment

The title compound, (I), is a well known hydride transfer reagent with advantageous properties for applications in synthetic organic chemistry (Fisher *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 2001; Pasumansky *et al.*, 2005). In contrast to the often used LiAlH_4 , which shows comparable hydride transfer activity, it is not pyrophoric, is thermally stable and does not react violently with protic solvents. Lithium aminoborohydrides are readily available through deprotonation of primary or secondary amine borane adducts with *n*-butyllithium. The structures of various solvates of lithium (*N,N*-dimethyl)aminoborohydride, which is the methyl derivative of the title compound, have been published (Nöth *et al.*, 1996). We report here the crystal structure of the 12-crown-4 adduct (I) of $\text{Li}^i\text{Pr}_2\text{BH}_3$ along with ^1H and ^7Li NMR data.



A perspective view of (I) is shown in Fig. 1. Bond lengths and angles can be regarded as normal (Cambridge Structural Database; Version 5.27, November 2005 updated August 2006; Mogul Version 1.1; Allen, 2002). Compound (I) contains bis[(*N,N*-diisopropyl)aminoborohydride]lithium anions and lithium cations, which are coordinated by two 12-crown-4 molecules. Whereas one Li cation is bonded to only two N atoms (Table 1), the other is coordinated by eight O atoms of

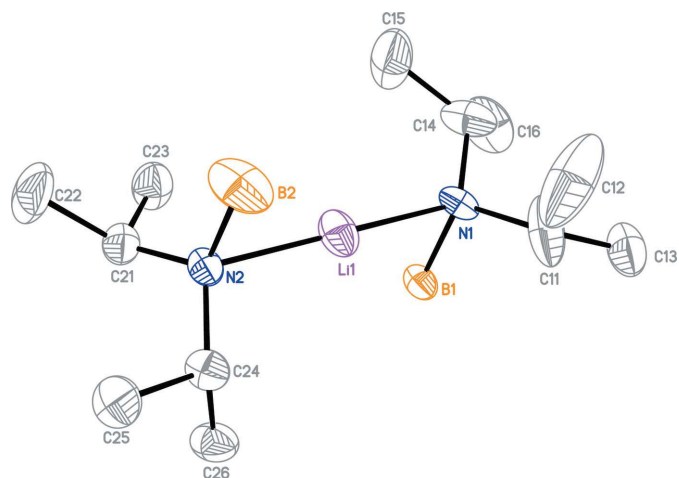


Figure 1
The anion of (I) showing displacement ellipsoids at the 50% probability level; H atoms have been omitted for clarity.

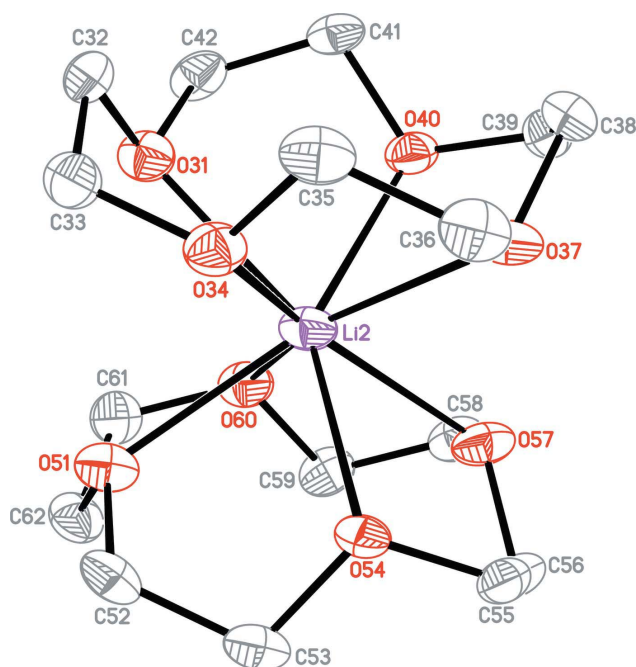


Figure 2
The cation of (I) showing displacement ellipsoids at the 50% probability level; H atoms have been omitted for clarity.

the crown ether molecules with Li–O distances ranging from 2.317 (6) to 2.475 (7) Å.

Experimental

All manipulations were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon from sodium/benzophenone (THF, diethyl ether, C_6D_6) prior to use. $LiN^iPr_2BH_3$, was obtained following a literature procedure (Fisher *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 2001; Pasumansky *et al.*, 2005). The 12-crown-4 adduct (I) was obtained by adding an equimolar amount of crown ether to a THF solution of $LiN^iPr_2BH_3$ at room temperature. X-ray quality crystals were grown by slow cooling of a solution of (I) in THF/diethyl ether (1:3).

Crystal data

$[Li(C_8H_{16}O_4)_2][Li(C_6H_{17}BN)_2]$
 $M_r = 594.33$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 10.2918$ (12) Å
 $b = 14.5424$ (14) Å
 $c = 14.8057$ (13) Å
 $\alpha = 116.790$ (7)°
 $\beta = 105.314$ (8)°
 $\gamma = 94.850$ (9)°

$V = 1853.7$ (4) Å³
 $Z = 2$
 $D_x = 1.065$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.07$ mm⁻¹
 $T = 173$ (2) K
 Block, colourless
 0.24 × 0.22 × 0.19 mm

Data collection

Stoe IPDS-II two-circle
 diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: none
 23964 measured reflections

7468 independent reflections
 3312 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.096$
 $\theta_{max} = 26.4^\circ$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.084$
 $wR(F^2) = 0.176$
 $S = 0.95$
 7468 reflections
 382 parameters
 H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0581P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.49$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.32$ e Å⁻³
 Extinction correction: *SHELXL97*
 Extinction coefficient: 0.0110 (15)

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Li1–N1	2.049 (8)	Li2–O31	2.374 (6)
Li1–N2	2.053 (8)	Li2–O51	2.383 (7)
Li2–O54	2.317 (6)	Li2–O37	2.417 (7)
Li2–O34	2.338 (6)	Li2–O57	2.433 (6)
Li2–O40	2.360 (6)	Li2–O60	2.475 (7)
N1–Li1–N2		176.4 (4)	

H atoms were positioned geometrically ($C-H = 0.98-1.00$ Å, $B-H = 0.98$ Å) and refined as riding with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ or $1.5U_{eq}(\text{methyl C,B})$. The BH_3 groups were allowed to rotate but not to tip.

Data collection: *X-Area* (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: *X-Area*; data reduction: *X-Area*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *XP* in *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: *SHELXL97* and *PLATON* (Spek, 2003).

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
 Fisher, G. B., Fuller, J. C., Harrison, J., Alvarez, S. G., Burkhardt, E. R., Goralski, C. T. & Singaram, B. (1994). *J. Org. Chem.* **59**, 6378–85.
 Gottlieb, H. E., Kotlyar, V. & Nudelman, A. (1997). *J. Org. Chem.* **62**, 7512–7515.
 Nöth, H., Thomas, S. & Schmidt, M. (1996). *Chem. Ber.* **129**, 451–458.
 Pasumansky, L., Singaram, B. & Goralski, C. T. (2005). *Aldrichim. Acta*, **38**, 61–65.
 Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
 Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
 Stoe & Cie (2001). *X-Area*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
 Thomas, S., Huynh, T., Enriquez-Rios, V. & Singaram, B. (2001). *Org. Lett.* **3**, 3915–3918.

4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Franz Ralf Dornhaus
Geburtsdatum	15.11.1976
Geburtsort	Köln
Familienstand	Ledig

Ausbildung

<i>Hochschulstudium</i>	<p>Seit März 2004 Doktorarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der J. W. Goethe-Universität Frankfurt a. M. bei Prof. Matthias Wagner, Titel: <i>Phosphanylborhydride und Chalcogenphosphanylborhydride</i> Feb. 2004 Diplom mit Auszeichnung an der J. W. Goethe-Universität Frankfurt a. M.</p> <p>Juli 2003 – Feb. 2004 Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der J. W. Goethe-Universität Frankfurt a. M. bei Prof. Matthias Wagner, Titel: <i>Die Ligandeigenschaften von Phosphidoboraten</i></p> <p>Okt. 1999 – Juli 2003 Studium der Chemie an der J. W. Goethe-Universität Frankfurt a. M.</p> <p>Okt. 2000 Vordiplom mit der Gesamtnote „sehr gut“</p> <p>April 1998 – Sept. 1999 Studium der Chemie an der RWTH Aachen</p> <p>Okt. 1997 – März 1998 Studium des Maschinenbaus an der RWTH Aachen</p>
<i>Schulische Ausbildung</i>	<p>Juni 1996 Abitur Hohe Landesschule, Hanau</p> <p>1994 – 1996 Hohe Landesschule, Hanau</p> <p>1993 – 1994 St. Mary's College, Sault Ste. Marie, Ontario, Kanada (Im Rahmen des <i>Rotary Exchange Programm</i>)</p> <p>1987 – 1993 Hohe Landesschule, Hanau</p> <p>1986 – 1987 Grundschule Hammersbach</p> <p>1983 – 1986 Montessori Grundschule, Aachen</p>

Praktische Tätigkeiten

- Universität* 2007
Betreuung des Nebenfachpraktikums Chemie für Mediziner,
J.W.Goethe-Universität Frankfurt a. M.
- 2004 – 2006
Betreuung von Forschungspraktikanten sowie des
Grundpraktikums anorganische Chemie II, J.W.Goethe-
Universität Frankfurt a. M.
- 2006
Betreuung des Fortgeschrittenenpraktikums anorganische
Chemie, J.W.Goethe-Universität Frankfurt a. M.
- März 2002
Betreuung des Nebenfachpraktikums Chemie für Biologen,
J.W.Goethe-Universität Frankfurt a. M.
- Praktika* Okt. 2002
Vierwöchiges Praktikum bei der *Clariant AG* in der
Produktentwicklung Azofarbstoffe
- Aug. 1997
Sechswöchiges Praktikum zur Studienvorbereitung bei der
Heraeus GmbH: Grundkurs Metallbearbeitung, Produktion
(thermische Sensoren)
- Soziales Engagement* 2002
Sprecher des *Jungchemikerforums* Frankfurt a. M.
- 1995
Schulsprecher der *Hohen Landesschule*, Hanau
- Wehrersatzdienst* Juni 1996 – Juli 1997
Rettungsdienst und Krankentransport
Rotes Kreuz, Hanau

Frankfurt a. M., 05.02. 2007

Franz Dornhaus