

Beiträge zur Chemie des Bors, 152¹⁾

1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine und 1,3,2,4-Diazasilaboretidine durch intra- und intermolekulare Cyclokondensation

Wolfgang Jacksties, Heinrich Nöth* und Wolfgang Storch *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 24. Mai 1984

1,3,2,4-Diazaphospha(sila)boretidine **5** und **9** sind über die thermische Zersetzung von Verbindungen des Typs E(NR'-BR₂)₂ (**8**) oder durch Umsetzung von Organylbordihalogeniden bzw. Bortrihalogeniden mit *N*-Lithio-Verbindungen E(NR'Li)₂ [E = Si(CH₃)₂, CH₃(O)P, R(S)P, CH₃P] zugänglich. Es wird gezeigt, daß die 1,3-Di-*tert*-butyl-4-methyl- bzw. -4-ethyl-1,3,2,4-diazaphospha(sila)boretidine aus der Vorstufe E(NR'-BR₂)₂ durch eine intramolekulare Cyclokondensation entstehen. Nach NMR-Daten sind die Bor- und Phosphor-Kerne in den Vierring-Heterocyclen als Folge der Ringspannung schlechter abgeschirmt als in nichtcyclischen Derivaten. Vierfach koordiniertes Bor liegt neben dreifach koordiniertem in den Verbindungen CH₃(O)P(NR'BR₂)₂ vor. Dies geht auf intramolekulare BO-Koordination zurück.

Contributions to the Chemistry of Boron, 152¹⁾

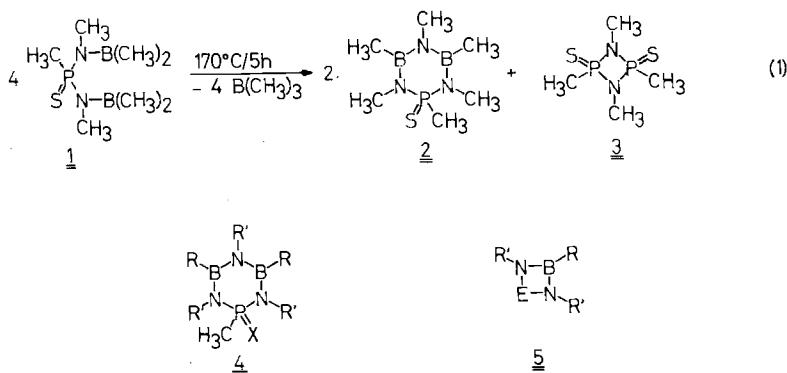
1,3,2,4-Diazaphosphaboretidines and 1,3,2,4-Diazasilaboretidines Prepared via Intra- and Intermolecular Cyclocondensation

1,3,2,4-Diazaphospha(sila)boretides **5** and **9** are accessible via thermal decomposition of compounds of type E(NR'-BR₂)₂ (**8**) or from organoboron dihalides or boron trihalides and E(NR'Li)₂ [E = Si(CH₃)₂, CH₃(O)P, R(S)P, CH₃P]. The formation of 1,3-di-*tert*-butyl-4-methyl-(or ethyl)-1,3,2,4-diazaphospha(sila)boretides from the precursor E(NR'-BR₂)₂ proceeds by an intramolecular cyclocondensation. NMR data reveal less shielded B and P atoms in the new heterocycles as compared with noncyclic compounds; this is attributed to a strained ring system. A tetracoordinated as well as a tricoordinated boron atom is observed in CH₃(O)P(NR'BR₂)₂ compounds resulting from intramolecular BO coordination.

Unter den Oligomeren des Typs (RNBR)_n dominieren die Borazine (n = 3), denen als planare 6π-Elektronensysteme besondere Stabilität zukommt²⁾. Die viergliedrigen Diazadiboretidine (n = 2)³⁾ und achtgliedrigen Cyclotetrazatetraborane (n = 4)⁴⁾ werden vor allem durch sterische Effekte kinetisch stabilisiert. Beide Ringsysteme sind im Vergleich mit den Borazinen weit weniger eingehend untersucht.

Borazine entstehen bevorzugt bei der Kondensation von Bor-Stickstoff-Verbindungen, wobei dem Ringschluß meist ein Kettenaufbau vorausgeht⁵⁾. Dieser Reaktionsweg dient auch zum Aufbau von „Heteroborazinen“⁶⁾, die sich vom Borazin-System durch Ersatz von einem oder zwei Bor-Atomen, etwa durch Si, P, S etc., ableiten. Sie entste-

hen ferner bei der thermischen Zersetzung von Verbindungen des Typs $E(NCH_3 - B(CH_3)_2)_2$, wobei allerdings stets schwer trennbare Produktgemische anfallen⁷⁾. Nur im Falle (1) ließ sich das Phosphaborazin **2** vom Diazadiphosphetidindisulfid **3** abtrennen.

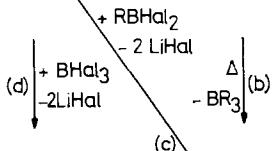
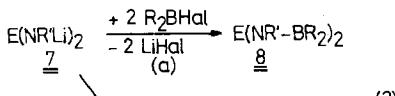
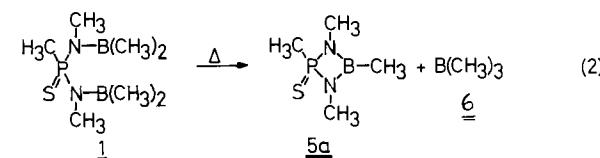


Monophosphaborazine vom Typ **4** sind jedoch gut zugänglich durch [3 + 3]-Cyclo-kondensation von Diborylaminen mit Methylphosphonsäurediamiden⁸⁾. Die Thermo-lyse von (Boryl)aminoelement-Verbindungen nach (1) lässt bei einer intramolekularen Trimethylboran-Eliminierung Heterodiazaboretidine **5** erwarten⁹⁾, die auf diesem We-ge leicht zugänglich sein sollten. Diese bisher nur in drei Beispielen¹⁰⁾ bekannten Hete-rozylen interessierten uns unter strukturellen und bindungstheoretischen Aspekten. Wir berichten in der vorliegenden Mitteilung über die Synthese einiger Diazaphospha- und Diazasilaboretidine sowie über ihre NMR- und massenspektrometrische Charak-terisierung.

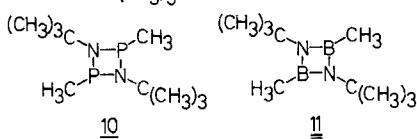
Synthesemethoden

Die Zersetzung von **1** nach (1) schließt eine intramolekulare $B(CH_3)_3$ -Eliminierung gemäß (2) unter Bildung des Diazaphosphaboretidins **5a** im ersten Reaktionsschritt nicht aus. Durch Einführung der sperrigen *tert*-Butylgruppe an den N-Atomen der Bis-[(dimethylboryl)amino]element-Verbindungen **8** sollte dieser Reaktionsweg im Ver-gleich zu einer intermolekularen Kondensation, die ebenfalls unter $B(CH_3)_3$ -Abspal-tung ablaufen müßte, begünstigt werden.

Verbindungen vom Typ **8** erhält man auf dem Weg (3a) aus den *N*-Lithio(alkyl-amino)element-Verbindungen **7** und Dialkylborhalogeniden. Während jedoch die *N*-Methyl-Derivate **8a, e, i** bei Raumtemperatur völlig stabil sind, können die *N*-*tert*-Butyl-Verbindungen nur bei Temperaturen unter 0°C NMR-spektroskopisch charak-terisiert werden. Sie zerfallen beim Erwärmen, so daß bei Raumtemperatur nur mehr die entsprechenden 1,3-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazaelementboretidine **5b, h, k** faßbar sind, die sich gemäß NMR-Spektren neben Trimethylboran als ausschließliche Cyclo-kondensationsprodukte bilden. Im Gegensatz dazu zersetzt sich **8a** erst bei 170°C; **8e** und **i** überstehen bereits 24 h Erhitzen bei 250°C. Die Schwelle der thermischen Zerset-zung steigt auch an, wenn statt der Dimethylboryl-Gruppe in **8** die Diethylboryl-Grup-pen



$\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$



	E	R	R'
5a, 8a	$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$	CH_3	CH_3
5b, 8b	$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
5c, 8c	$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$	C_2H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
5d	$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$	C_6H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
5e, 8e	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{S})\text{P}$	CH_3	CH_3
5f, 8f	$\text{CH}_3(\text{O})\text{P}$	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
5g, 8g	$\text{CH}_3(\text{O})\text{P}$	C_2H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
5h, 8h	CH_3P	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
5i, 8i	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	CH_3	CH_3
5k, 8k	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

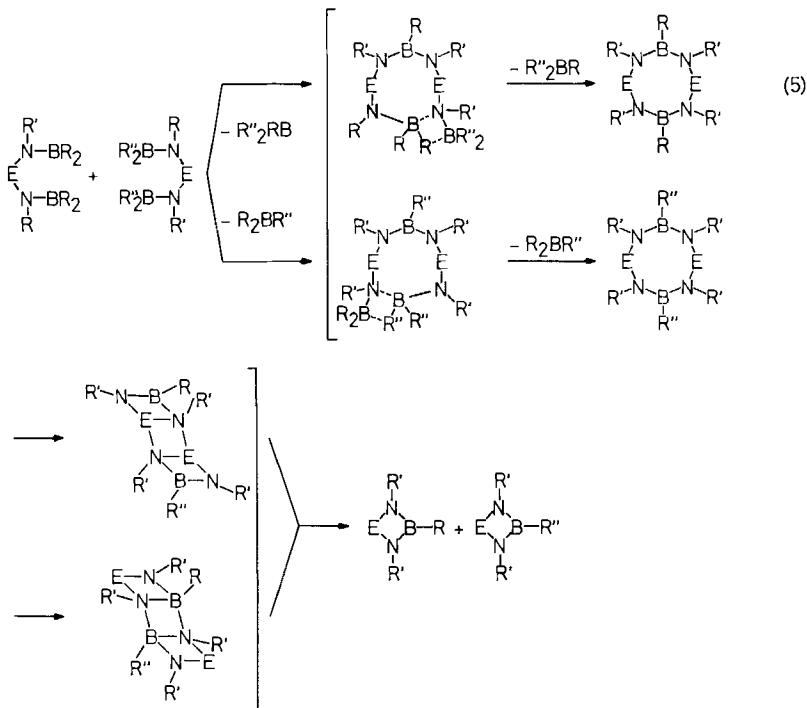
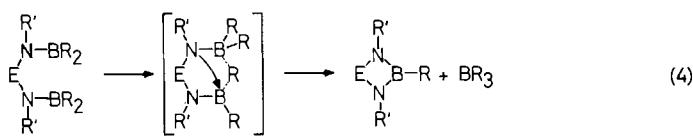
	E	Hal
9a	$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$	F
b	$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$	Cl
c	$\text{CH}_3(\text{S})\text{P}$	Br
d	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	F

pe vorliegt. So cyclisierte **8c** im Gegensatz zu **8b** erst ab 80°C. Thermisch noch bedeutend stabiler sind die Bis[(dialkylboryl)alkylamino]methylphosphanoxyde **8f** und **g**. Sie cyclisieren zu den neuen Vierringheterocyclen **5f**, **g** merklich erst oberhalb von 170 bzw. 190°C. Ursache dafür ist eine intramolekulare Stabilisierung (s. weiter unten).

Diazaelementboretidine **5** und **9** erhält man auch direkt aus **7** und Alkylbordihalogeniden bzw. Bortrihalogeniden durch [3 + 1]-Cyclokondensation gemäß (3c) bzw. (3d). Diese Methode versagt aber für das Diazaphosphaboretidin **5f** und das Diazasila-boretidin **5k**, da mit der Metallhalogenid-Bildung nach (3c) eine Phosphazan- bzw. Silazan-Spaltung konkurriert, d. h. bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{P}(\text{NLiC}(\text{CH}_3)_3)_2$ mit CH_3BBr_2 fällt neben **5f** auch das Diazadiphosphetidin **10**¹¹⁾ sowie das Diazadiboretidin **11** an, von denen wir **5f** nur unvollständig abtrennen konnten.

Die ausschließliche Bildung der Diazaphosphaboretidine **5** aus ihren nichtcyclischen Vorläufern **8** legt eine intramolekulare Cyclokondensation gemäß (4) unter R_3B -Eliminierung nahe. Sie schließt aber einen intermolekularen Prozeß (5), der über Kettenaufbau zu einem Achtring führen würde, dem sich ein Zerfall in zwei Vierring-Systeme anschließt, nicht aus¹²⁾. Zwischen beiden Alternativen lässt ein Kreuzungsexperiment entscheiden: wählt man Verbindungen mit verschiedenen Organylgruppen am Bor, dann entstehen bei einer intramolekularen Reaktion symmetrisch substituierte Trialkylborane, während bei der intermolekularen Reaktion gemischt substituierte anfallen müssen. Die Copyrolyse von **8f** und **g** bei 190°C liefert nur $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Da

in Abwesenheit von katalytischen Mengen BH-Verbindung unter den gewählten Bedingungen keine Symmetrisierung von $B(CH_3)_{3-n}(C_2H_5)_n$ stattfindet¹³⁾, belegt dieses Experiment einen intramolekularen Cyclo kondensationsverlauf.



NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 1 finden sich die NMR-spektroskopischen Daten der Bis(borylamino)element-Verbindungen **8** und in Tab. 2 die der Diazaelementboretidine **5**.

Die 1H -NMR-Spektren der Bis[(dialkylboryl)alkylamino]alkylphosphansulfide entsprechen der für diese Verbindungen angenommenen Konstitution. Für die $(CH_3)_2B$ -Gruppen beobachtet man allerdings nur ein Signal, d. h. die BN-Rotationsbarriere liegt hier nicht sehr hoch. Lediglich $C_6H_5P[NCH_3B(CH_3)_2]_2$ bildet eine Ausnahme, und zwar auch insofern, als eines der beiden $(CH_3)_2B$ -Signale eine Fernkopplung zum Phosphor aufweist (mutmaßlich die *trans*- zu P stehende CH_3B -Gruppe). Ansonsten gleichen aber die ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Daten weitgehend bekannten Verbindungen mit PNB-Gerüst¹⁴⁾.

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der Bis(dialkylboryl)alkylaminoalkylphosphinoxide und -sulfide $E(NR'BR_2)_2$ in CH_2Cl_2 (50: 50) (8 in ppm, J in Hz). Positives Vorzeichen kennzeichnet eine Tiefeldverschiebung relativ zum Standard: δ^1H : iTMS; $\delta^{11}B$: $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$; $\delta^{14}N$: gesättigte wäßrige $NaNO_3$ -Lösung; $\delta^{31}P$: 85proz. H_3PO_4

E	R	R'	δ^1H (ppm)		E	$^2J(PH)$ Hz	$^3J(PH)$ Hz	$\delta^{11}B$ ppm	$\delta^{14}N$ ppm	$\delta^{31}P$ ppm
			BR	NR'						
8f	$CH_3(O)P$	CH_3	$C(CH_3)_3$	-0.01 D ^{a)} 0.73 S	1.18	1.71 D	15.5	6.0 ^{b)} 56.5	-304 -250	19.5
8g	$CH_3(O)P$	C_2H_5	$C(CH_3)_3$	0.4 M ^{b)} 0.85 bis 1.1 M	1.20 1.21	1.91 D	15.1	8.8 ^{b)} 57.6	\approx -290 -256	18.6
8c	$CH_3(S)P$	C_2H_5	$C(CH_3)_3$	0.90	1.42	1.93 D	13.8	54.3 22.0		54.8
8a	$CH_3(S)P$	CH_3	CH_3	0.52	3.02 D	2.05 D	13.6	13.3	54.0	-274 84.5
8e	$C_6H_5(S)P$	CH_3	CH_3	0.59	2.84 D	8.23 M		13.1	53.2	-282 82.0
	C_6H_5P	CH_3	CH_3 ²⁷⁾	0.52 0.68 D ^{c)}	2.87 D	7.40 M		2.4	53.8	-284 86.3

^{a)} Signalaufspaltung wegen anisochroner CH_3 -Substituenten am Ring-Boratom. - ^{b)} Ring-Boratom. - ^{c)} $^4J(PH) = 2.6$ Hz.

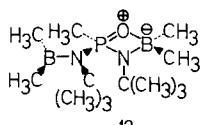
Tab. 2. Kernresonanzspektroskopische Daten der 1,3,2,4-Diazaelementboretidine $E(NR')_2BR$ (**5**) (CH_2Cl_2 -Lösungen, 8 in ppm, J in Hz) einschließlich einiger Vergleichsverbindungen

E	R	BR	δ^1H (ppm)		E	$^2J(P)$ Hz	$\delta^{11}B$ ppm	$\delta^{14}N$ ppm	$\delta^{31}P$ ppm
			$C(CH_3)_3$	E					
9d	$(CH_3)_2Si$	F		1.15	0.36	-	20.6 ^{a)}	-306	-
5k	$(CH_3)_2Si$	CH_3	0.46	1.14	0.33	-	36.4	-270	-
5f	$CH_3(O)P$	CH_3	0.63 D ^{b)}	1.30	1.73 D	14.5	34.8	-240	34.5
5g	$CH_3(O)P$	C_2H_5	0.97	1.30	1.71 D	14.6	35.8	-242	22.2
5b	$CH_3(S)P$	CH_3	0.63 D ^{c)}	1.37	2.13 D	13.2	35.8	-253	87.2
5c	$CH_3(S)P$	C_2H_5	1.11 S	1.38	2.10 D	13.3	37.2	-261	87.3
9a	$CH_3(S)P$	F		1.36	2.14 D	13.8	20.1	-311	71.3 ^{d)}
9b	$CH_3(S)P$	Cl		1.42	2.18 D	13.8	27.3	-261	80.7
9c	$CH_3(S)P$	Br		1.45	2.19 D	13.8	26.0	-254	88.6
5d	$CH_3(S)P$	C_6H_5	7.40 M	1.30 ^{e)}	2.26 D	13.1	35.3	-260	87.6
5h	CH_3P	CH_3	0.42	1.17	1.33 D	5.6	33.7	-271	126.6
	$CH_3(O)P[NHC(CH_3)_3]_2$			1.29	1.37 D	18.5	-		22.5
	$CH_3(S)P[NHC(CH_3)_3]_2$			1.32	1.85 D	14.0	-		53.9
	$CH_3P[NHC(CH_3)_3]_2$			1.14 D ^{f)}	1.15 D	6.9	-		38.5
	$CH_3P[NC(CH_3)_3]_2PCH_3$			1.12 T	1.51	7.0	-		171.4
	$CH_3B[NHC(CH_3)_3]_2$		0.19	1.20			31.5	-275	
	$CH_3B(NHCH_3)_2$		0.01	2.52			31.7	-351	
	$(CH_3)_2Si[NHC(CH_3)_3]_2$			1.17	0.07			-313	

^{a)} $2J(BF) = 54$ Hz. - ^{b)} $^4J(PH) = 2$ Hz. - ^{c)} $^4J(PH) = 1.5$ Hz. - ^{d)} $^3J(PF) = 23$ Hz. - ^{e)} $^4J(PH) = 0.7$ Hz. - ^{f)} $^4J(PH) = 1$ Hz.

Im Gegensatz dazu zeichnen sich die NMR-Spektren von **8f** und **g** dadurch aus, daß je zwei Signale gleicher Intensität bei der ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Messung auftreten. Die $\delta^{11}B$ -Werte entsprechen drei- und vierfach koordiniertem Bor, während die $\delta^{14}N$ -Werte dreifach koordinierten Stickstoff anzeigen. Das Signal bei -304 ppm ordnen wir einem besser abgeschirmten Stickstoff zu, der an tetrakoordiniertes Bor gebunden

ist. **8f** weist zwei Protonenresonanzsignale für die CH_3B -Gruppen sowie zwei (kaum getrennte) Signale für die *tert*-Butylgruppen auf. Da die Verbindungen in Lösung monomer vorliegen, besitzen **8f** und **g** die Konstitution **12**. Die Rotation um die BN-Bindung der nicht koordinierten $(\text{CH}_3)_2\text{BNC}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe ist frei, da ihre Dimethylboryl-Gruppe nur zu einem einzigen $^1\text{H-NMR}$ -Signal Anlaß gibt. Dieser „verdrillten“ Aminoboran-Einheit sind die Signale mit $\delta^{11}\text{B} = 56.5$, $\delta^{14}\text{N} = 250$ und $\delta^1\text{H} = 0.73$ ppm zuzuordnen.

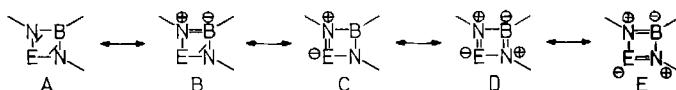


12

Die NMR-Spektren der Verbindungen vom Typ **5** entsprechen der angenommenen Struktur. Dementsprechend sind die beiden *tert*-Butylgruppen chemisch und magnetisch äquivalent. Der negativ induktive Effekt der Elementgruppierung E nimmt entsprechend dem Abschirmungsverlust der *tert*-Butyl-Protonen in der Reihe $E = (\text{CH}_3)_2\text{Si} < \text{CH}_3\text{P} < \text{CH}_3(\text{O})\text{P} < \text{CH}_3(\text{S})\text{P}$ zu. Ferner wirkt sich auch die Halogensubstitution am Bor in der Reihe $F < \text{Cl} < \text{Br}$ zunehmend in einer Entschirmung dieser Protonen aus. Im Vergleich mit den nichtcyclischen Verbindungen $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHR})_2$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) verursacht die Vierring-Bildung eine Entschirmung der CH_3B -Protonen um etwa 0.4 ppm. Gleiches gilt für die Protonen der an Si oder P gebundenen Methylgruppen.

Mit Ausnahme von **5b** und **f** entsprechen Signalintensitäten und durch Kopplung bedingte Signalaufspaltung der Erwartung. In **5b**, **f** beobachtet man eine Fernkopplung $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ zur CH_3B -Gruppe, die bisher nur vom λ^3 -Phosphor in PNB-Verbindungen bekannt war¹⁴⁾. Diese nun auch bei λ^4 -Phosphor auftretende Kopplung kann als weiterer Hinweis auf das π -Bindungsmodell für PNB-Verbindungen gelten¹⁵⁾.

Das Einbinden von Bor und Phosphor in die 5-Vierringe bewirkt im Vergleich mit den nichtcyclischen Vergleichsverbindungen einen Abschirmungsverlust von 5–6 ppm für die Bor- und von 15–30 ppm für die Phosphor-Atome. Wir führen dies nicht nur auf die Verkleinerung der Bindungswinkel an B und P und die damit verbundenen Veränderungen der Bindungsverhältnisse (Ringspannung) zurück, sondern auch auf die Beanspruchung der π -Elektronendichte der Amino-Gruppen durch Bor und Phosphor (bzw. Silicium) gemäß den kanonischen Formeln **A**–**E**.



Der Abschirmungsverlust am Bor wird geringer, wenn sein exocyclischer Substituent selbst zur π -Rückbindung befähigt ist, z. B. für $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$, und in der gleichen Reihenfolge verbessert sich die Abschirmung des Phosphors in den Verbindungen **9c**, **b**, **a**. Dieser Einfluß der Substituenten auf elektronische Verhältnisse muß sich naturgemäß auch auf die Abschirmung der Ring-N-Atome auswirken. Diese sind daher besonders gut in den Fluoriden **9a** und **d** abgeschirmt.

Die ^{14}N -NMR-Daten der Diazaboretidine **5** entsprechen sp^2 -hybridisiertem N. Die neuen Heterocyclen sollten deshalb ein weitgehend planares Ringgerüst besitzen. Dafür spricht, daß drei der vier bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisierten 1,3,2,4-Diazaboretidine¹⁶⁾ einen planaren Vierring enthalten, desgleichen die Mehrzahl der 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine¹⁷⁾. Inwieweit neben den oben skizzierten noch transannulare BP- bzw. BSi-Wechselwirkungen zu diskutieren sind, sollen MO-Rechnungen in Verbindung mit Röntgenstrukturanalysen zeigen.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Massenspektren der untersuchten Verbindungen weisen als massenhöchstes Ion stets das Molekül-Ion auf, dessen Isotopenmuster gut mit dem berechneten übereinstimmt. Somit erfolgt in keinem Falle eine CH-Spaltung ausgehend von M^+ . Das Fragment ($\text{M} - 15$) wird bei **5g**, **5h** und **9b** zum Basispeak. Der Methylgruppen-Abspaltung folgt ein Verlust von Isobuten. Demnach bleibt die Ringstruktur erhalten, wie auch aus den metastabilen Peaks hervorgeht. Dieser Fragmentierungsweg legt nahe, daß die Methylgruppe vom Phosphor-Atom abgelöst wird.

Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den B-Halogen-Verbindungen **9a – d** das Fragment ($\text{M} - 71$) als Basispeak, während ($\text{M} - 15$) eine geringere relative Intensität besitzt. Die Bor-Halogenbindung bleibt bei diesen Schritten erhalten. Erst für den dritten oder vierten Fragmentierungsschritt findet man den Abbau des Heterocyclus, etwa bei **5b** das Ion $\text{S} = \text{P} = \text{NR}'^+$. In keinem Fall übernimmt das Iminoboran $\text{R}'\text{N} \equiv \text{BR}$ die positive Ladung, d. h. dieses ist eine sehr stabile Neutral-Verbindung.

Interessant ist der massenspektrometrische Abbau der λ^3 -Phosphor-Verbindung **5h**: bei 70 eV wird das ($\text{M} - 15$)-Fragment zum Basispeak unter Bildung eines Phosphonium-Ions mit zweifach koordiniertem Phosphor, bei 15 eV dominiert aber ein Diazaphosphiridin-Ion **13**, das sich durch CH_3B -Abspaltung (möglicherweise als $\text{HB} = \text{CH}_2$) aus **5h** bildet.



Ein weiterer relevanter Zerfallsweg von **5h** führt bei 70 eV unter Verlust des Imins $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{NCH}_3$ aus dem Molekül-Ion zu dem Azaphosphaboriran-Ion **14**.

Eine Fragmentierung von **5h** unter Spaltung des Ringgerüstes in monomeres Phosphazen $\text{H}_3\text{C} - \text{P} = \text{N} - \text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ und Borimid $\text{CH}_3\text{B} = \text{NC}(\text{CH}_3)_3$ als Neutralteilchen tritt, ebenso wie beim elektronenstoßinduzierten Abbau von **5b** (70 und 15 eV), nur in geringem Maße auf.

Die massenspektrometrischen Fragmentierungen der viergliedrigen Heterocyclen belegen somit die erhebliche Stabilität des Ringgerüstes im angeregten Zustand; sie ist vergleichbar mit delokalisierten π -Systemen der Kohlenstoffchemie.

In den Massenspektren der Kettenmoleküle **8a** und **e** beobachtet man wie bei den Diazaboretidinen **5** die Molekül-Ionen in relativ hoher Intensität (40 bzw. 45%). Ihr Zerfall setzt unter Verlust einer Methylgruppe ein. Im Gegensatz dazu tritt das Molekül-Ion von Bis[*tert*-butyl(dimethylboryl)amino]methylphosphinoxid (**8f**) nur in sehr geringer Intensität (0.5% bei 70 eV) auf (vgl. Abb. 1).

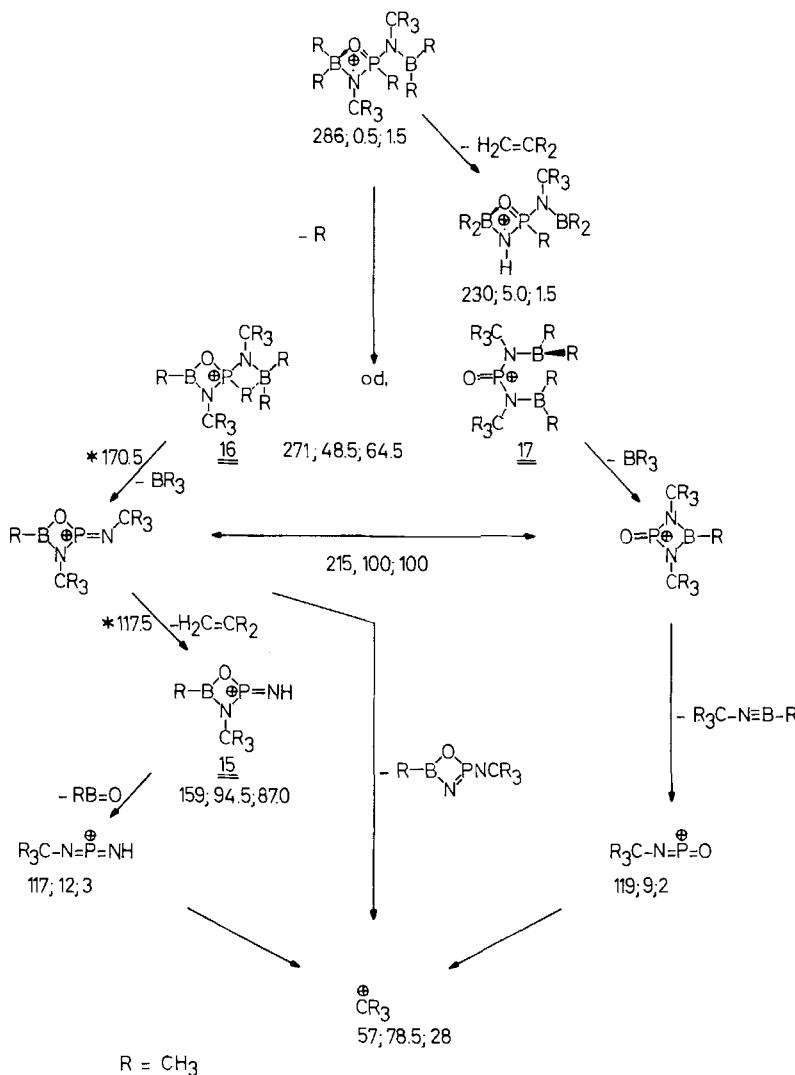


Abb. 1. Massenspektrometrisches Zerfallsschema von **8f**. Die erste Zahl entspricht der Massenzahl m/e , die zweite der relativen Intensität bei 70 eV, die dritte der relativen Intensität bei 15 eV

Der Methylgruppen-Abspaltung folgt eine Trimethylboran-Eliminierung, die durch einen metastabilen Peak belegt ist; das entstehende Fragment mit $m/e = 215$ übernimmt die Rolle des Basis-Peaks. Aus diesem Bruchstück spaltet sich Isobutzen ab; dieser Zerfall ist ebenfalls durch Beobachtung des zugehörigen metastabilen Peaks bei $m/e = 117,5$ belegt. Dem Ion der Masse $m/e = 159$ ordnen wir die Struktur eines Cyclooxaazaphosphabora-Kations **15** zu, aus dem sich zwangsläufig durch $\text{CH}_3\text{B}=\text{O}$ -Abspaltung das Ion mit $m/e = 117$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\overset{+}{\text{P}}=\text{NH}^+$, ableiten lässt.

Die Frage, ob dem $(M - 15)^+$ -Ion von **8f** die Struktur **16** oder **17** zuzuordnen ist, ließe sich durch Prüfung der Trimethylboran-Bildung entscheiden: läge am Phosphor eine CD_3 -Gruppe vor, dann müßte entstehendes $B(CH_3)_3$ als $D_3CB(CH_3)_2$ auftreten, während aus **17** $B(CH_3)_3$ eliminiert würde. Obwohl diese Entscheidungshilfe nicht vorliegt, nehmen wir an, daß die Fragmentierung über **16** verläuft, da eine Öffnung der koordinativen BO-Bindung in **12** NMR-spektroskopisch bis $130^\circ C$ nicht beobachtbar ist. Hinzu kommt, daß **16** im Vergleich mit **17** eine bessere Ladungsstabilisierung zuläßt.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Unser Dank gilt ferner Frau *D. Ewald* für massenspektrometrische Untersuchungen, Herrn Dr. habil. *B. Wrackmeyer*, Frau Dr. *H. Prigge* und Herrn Dipl.-Chem. *D. Schlosser* für die Aufnahme von NMR-Spektren sowie Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für elementaranalytische Arbeiten. Einen wesentlichen Beitrag zu den experimentellen Ergebnissen lieferte Frau *E. Schneider*, der wir auch an dieser Stelle unsere Anerkennung aussprechen wollen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Ausschluß in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Bortrihalogenide, $CH_3P(S)Cl_2$, $CH_3P(O)Cl_2$, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3CNH_2$ sowie LiC_4H_9 (in Hexan) standen als Handelspräparate zur Verfügung und wurden, falls erforderlich, getrocknet und destilliert. Nach Literaturvorschriften wurden erhalten: $(CH_3)_2BBr^{18}$, $CH_3BBr_2^{19}$, $C_2H_5BCl_2^{20}$, $(C_2H_5)_2BCl^{21}$, $(C_2H_5)_2BBr^{21}$, $C_6H_5BCl_2^{22}$, $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2^{22}$, $(CH_3)_2Si[NHC(CH_3)_2]^{23}$, $CH_3(O)P[NHC(CH_3)_2]^{24}$, $CH_3(S)P(NHCH_3)_2^{25}$, $CH_3(S)P[NHC(CH_3)_2]^{25}$, $C_6H_5(S)P(NHCH_3)_2^{25}$ und $CH_3P[NHC(CH_3)_2]^{11}$.

Für spektroskopische Untersuchungen standen zur Verfügung: Varian A 60 A und EM 360 für 1H -NMR-Spektren, für alle anderen Kerne Varian HA 100 und FT 80, Jeol FX 90 sowie Bruker WP 200. – Massenspektren: Varian CH 7. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts.

1,3-Di-tert-butyl-2,2,4-trimethyl-1,3,2,4-diazasilaboretidin (5k)

a) 11.5 ml $Me_2Si(NHCM_3)_2$ (17.0 g; 83.9 mmol) wurden nach Metallierung mit 105.5 ml einer 1.5 M $n-C_4H_9Li$ -Lösung (167.8 mmol) in Hexan 20 h unter Rückfluß gekocht. Danach tropfte man in die gerührte Suspension bei $-70^\circ C$ eine Lösung von 8.0 ml CH_3BBr_2 (15.6 g; 83.9 mmol) in 15 ml Cyclohexan. Nach langsamem Auftauen und 2 h Kochen unter Rückfluß wurde vom Niederschlag abfiltriert, und die Lösungsmittel wurden abdestilliert. Die fraktionierende Destillation über eine 10-cm-Silbermantel-Vigreux-Kolonne lieferte 7.3 g (38.5%) **5k** als leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. $36 - 38^\circ C / 10^{-1}$ Torr sowie bei Sdp. $62 - 65^\circ C / 10^{-1}$ Torr 3.2 g ($Me_2Si-NHCM_3)_2$ (29.5%, bez. auf $Me_2Si(NHCM_3)_2$). $\delta^1H = 0.32$ (s, $SiCH_3$), 1.14 (s, CCH_3). Der Destillationsrückstand bestand aus ca. 2 g eines hochviskosen, dunkelbraunen, in CH_2Cl_2 , Ether, Benzol und Pentan fast unlöslichen, spektroskopisch nicht zu identifizierenden Öls.

$C_{11}H_{27}BN_2Si$ (226.3) Ber. C 58.40 H 12.03 N 12.38
Gef. C 59.07 H 11.80 N 12.29 Mol.-Masse 226 (MS)

b) 7.0 ml $Me_2Si(NHCM_3)_2$ (10.4 g; 51.3 mmol) wurden wie unter a) mit 64.5 ml einer 1.6 M $n-C_4H_9Li$ -Lösung in Hexan metalliert und bei $-78^\circ C$ tropfenweise unter Rühren mit 10.0 ml Me_2BBr (12.6 g; 102.6 mmol) in 10 ml Cyclohexan versetzt. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. und Abfiltrieren vom Niederschlag wurde alles Flüchtige i. Vak. abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Bei $40^\circ C$ Badtemp. spalteten sich unter heftigem Aufsieden

2.4 g BMe_3 ab (83.5%; $\delta^{11}\text{B} = 86.4$; Lit.²⁶⁾ 86.3), das in einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangen wurde. Bei $27^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr destillierten 7.8 g (67%) **5k** als farblose Flüssigkeit.

1,3-Di-tert-butyl-4-fluor-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazasilaboretidin (9d): 10 ml $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHCMe}_3)_2$ (14.8 g; 73 mmol), metalliert mit 91.8 ml einer 1.6 M $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung (147 mmol) in Hexan, wurden nach ca. 25 h Kochen unter Rückfluß auf -78°C gekühlt. Zur Suspension tropfte man unter Rühren eine Lösung von 9.6 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (10.5 g; 73 mmol) in 20 ml Ether. Über Nacht wurde aufgetaut und danach 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Verjagen der Lösungsmittel bei 12 Torr erhielt man durch fraktionierende Destillation 6.7 g (40%) **9d** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $68 - 69^\circ\text{C}/12$ Torr. Der hochviskose, gelbbliche Rückstand (9.5 g) war in CH_2Cl_2 teilweise löslich. Die Lösung zeigte ein breites $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei 25 ppm und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl von Signalen zwischen 0.2 und 1.5 ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BFN}_2\text{Si}$ (230.2) Ber. C 52.18 H 10.51 B 4.70 N 12.17
Gef. C 52.27 H 10.63 B 4.63 N 11.57 Mol.-Masse 230 (MS)

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-2-oxid (5f): 2.9 g **8f** (10.1 mmol) wurden 5 h unter einem N_2 -Strom auf $160 - 170^\circ\text{C}$ erhitzt. In einer auf -78°C gekühlten, nachgeschalteten Falle kondensierten insgesamt 0.50 g (88%) BMe_3 ($\delta^{11}\text{B} = 86.3$; Lit.²⁶⁾ 86.3). Im Rückstand ließ sich NMR-spektroskopisch nur das Diazaphosphaboretidin **5f** nachweisen, das beim Sdp. $65^\circ\text{C}/0.3$ Torr als farblose, nadelförmig kristallisierende (Schmp. $53 - 55^\circ\text{C}$) Flüssigkeit destillierte. Ausb. 1.8 g (75%). – MS (m/e ; % bei 70 und 20 eV): 1) 230; 17.0; 19.0; 2) 215; 100; 100; 3) 159; 83.0; 68.5; 4) 118; 12; 4; 5) 117; 7; 3; 6) 57; 34.0; 26.3.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{OP}$ (230.1) Ber. C 52.20 H 10.51 B 4.70 N 12.17
Gef. C 51.49 H 10.27 B 4.53 N 12.25 Mol.-Masse 230 (MS)

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-2-sulfid (5b): 5.9 g $\text{Me}(\text{S})\text{P}(\text{NHCMe}_3)_2$ (26.6 mmol), suspendiert in 20 ml Cyclohexan, wurden mit 32.2 ml einer 1.65 M $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung in Hexan unter Rühren metalliert. Nach 14 h Kochen unter Rückfluß tropfte man in die Suspension bei -78°C 5.2 ml Me_2BBr (6.4 g; 53.2 mmol) in 10 ml Hexan. Bei der wie bei **5k** (Beschreibung b) durchgeführten Aufarbeitung erfolgte die BMe_3 -Entwicklung bereits beim Einengen der Lösung i. Vak. unterhalb Raumtemperatur. Im Kondensat wurde BMe_3 $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen: $\delta^{11}\text{B} = 86.3$ ²⁶⁾. – MS (m/e ; % bei 70 und 20 eV): 1) 246; 74.0; 86.1; 2) 231; 100; 100; 3) 189; 51.5; 24.5; 4) 175; 84.0; 63.3; 5) 134; 89.5; 76.0; 6) 117; 38.0; 24.1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{PS}$ (246.2) Ber. C 48.79 H 9.83 B 4.38 N 11.38
Gef. C 48.84 H 9.91 B 4.48 N 11.27 Mol.-Masse 246 (MS)

1,3-Di-tert-butyl-4-ethyl-2-methyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-2-oxid (5g): 2.3 g **8g** (6.7 mmol) wurden 5 h unter N_2 -Strom auf $170 - 190^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei destillierten insgesamt 1.4 g (85%) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ab ($\delta^{11}\text{B} = 86.9$). Aus dem Rückstand gingen beim Sdp. $62^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 0.90 g **5g** (55%) über, die in der Vorlage erstarrten, Schmp. $49 - 52^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{BN}_2\text{OP}$ (244.1) Ber. C 54.12 H 10.74 B 4.43 N 11.47
Gef. C 53.61 H 10.49 B 4.30 N 11.23 Mol.-Masse 244 (MS)

Allgemeine Vorschrift für 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidin-2-sulfide, Beispiel 5c: 4.9 g (22.1 mmol) $\text{Me}(\text{S})\text{P}(\text{NHCMe}_3)_2$ (7, H statt Li) wurden mit 27 ml (44.2 mmol) einer 1.64 M $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung in Hexan unter Rühren metalliert. Zu der entstandenen Suspension ließ man nach 4 d Kochen unter Rückfluß 2.8 ml (2.45 g; 22.1 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$, gelöst in 10 ml Cyclohexan, trop-

fen. Die Aufarbeitung (wie bei **5k**) lieferte beim Sdp. $68 - 72^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 4.75 g **5c** (83%), das in der Vorlage auskristallisierte, Schmp. $74 - 76^\circ\text{C}$. Weitere Derivate sind in Tab. 3 beschrieben.

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{BN}_2\text{PS}$ (260.0) Ber. C 50.82 H 10.08 B 4.16 N 10.78
Gef. C 50.01 H 9.51 B 4.21 N 11.30 Mol.-Masse 260 (MS)

Tab. 3. Daten zur Darstellung und Charakterisierung weiterer Diazaphosphaboretidine

Verbindung	7 (H statt Li) g mmol	n BuLi ml mmol	Boran ml; g; mmol	a) Sdp. °C/Torr b) Schmp. °C	Ausb. g (%)
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4-fluor-2-methyl-1,3,2,4-diaza-phosphaboretidin-2-sulfid (9a)	3.3 14.7	18 29.4	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1.9 ml; ./.; 14.7	a) $55/10^{-2}$ b) Schmp. $74 - 76^\circ\text{C}$	3.3 (93)
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4-chlor-2-methyl-1,3,2,4-diaza-phosphaboretidin-2-sulfid (9b)	4.0 18.0	22 36.0	BCl_3 1.5; 2.1; 36.0	a) $74 - 77/10^{-2}$ b) $74 - 76^\circ\text{C}$	4.1 (85)
4-Brom-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-2-sulfid (9c)	5.0 22.5	28 45.0	BBr_3 2.2; 5.6; 22.5	a) $60 - 64/10^{-2}$ b) $84 - 86^\circ\text{C}$	5.8 (83)
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-4-phenyl-1,3,2,4-diaza-phosphaboretidin-2-sulfid (5d)	8.7 39.2	47.8 78.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2^*$ 5.2; 6.2; 39.2	b) $112 - 114^\circ\text{C}$	10.6 (88)

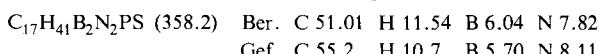
	Summenformel	C	H	B	N	Molmasse
9a	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BFN}_2\text{PS}$	Ber. 43.22 Gef. 44.11	8.46 8.59	4.32 4.23	11.20 11.25	250.1 250
9b	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BCIN}_2\text{PS}$	Ber. 40.55 Gef. 39.56	7.94 8.31	4.06 4.15	10.51 10.61	266.6 267
9c	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BBrN}_2\text{PS}$	Ber. 34.75 Gef. 33.64	6.81 6.81	3.47 3.55	9.01 9.27	311.0 311
5d	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{BN}_2\text{PS}$	Ber. 59.45 Gef. 59.95	8.50 8.36	3.51 —	9.09 9.15	309.2 309

* In 50 ml Hexan.

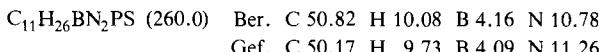
Brückstück-Ionen des massenspektrometrischen Zerfalls von **9b**: m/e ; % bei 70 und 20 eV, bez. auf Isotope ^{11}B , ^{32}S , ^{35}Cl : 1) 266; 14.5; 22.5; 2) 251; 61.5; 100; 3) 231; 8.1; 24.5; 4) 220; 9.5; 21.5; 5) 195; 100; 45.5; 6) 149; 3.0; 17; 7) 117; 8.5; 1.5; 8) 71; 6.0; 4.5; 9) 57; 5.3; 3.6.

*1,3-Di-tert-butyl-4-ethyl-2-methyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-2-sulfid (**5c**) durch Pyrolyse von Bis(*tert*-butyl(diethylboryl)amino)methylphosphansulfid (**8c**)*: Die gleiche Menge des wie vorstehend metallierten $\text{Me}(\text{S})\text{P}(\text{NHCM}_3)_2$ wurde bei -40°C tropfenweise mit 4.9 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (6.6 g; 44.2 mmol) in 20 ml Hexan versetzt, über Nacht auf Raumtemp. gebracht und danach der

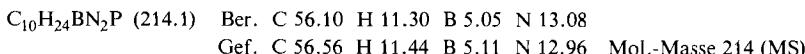
Niederschlag abzentrifugiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein zähflüssiger Rückstand, der nach NMR-spektroskopischen Daten **8c** entsprach.



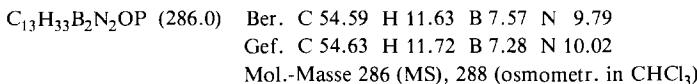
Bei der anschließenden fraktionierenden Destillation erhielt man 5.8 g **8c** vom Sdp. $74^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, das laut ^{11}B -NMR-Spektrum mit ca. 10% **5c** verunreinigt war ($\delta^{11}\text{B} = 35.5$). Das so erhaltene Gemisch wurde 3 h bei 140°C im schwachen N_2 -Strom zersetzt. Bei der Destillation gingen bei $50^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr 4.7 g (82%) reines **5c** über; Schmp. $73 - 75^\circ\text{C}$. In der nachgeschalteten Falle wurden 1.85 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ (85%) aufgefangen ($\delta^{11}\text{B} = 87.5$; Lit.²⁰⁾ 86.8).



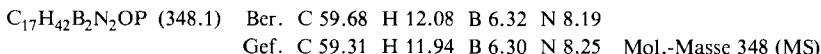
1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin (5h): Zu einer gerührten Lösung von 6.5 ml (5.5 g; 29 mmol) MeP(NHCMe₃)₂, gelöst in 15 ml Cyclohexan, wurden bei Raumtemp. 36 ml (58 mmol) einer 1.64 M *n*-C₄H₉Li-Lösung in *n*-Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 d unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Rühren und Kühlung (-78°C) tropfenweise mit 2.8 ml MeBBr₂ (5.4 g; 29 mmol), verdünnt mit 10 ml Cyclohexan, versetzt. Nach dem Auftauen wurde ausgefallenes Lithiumbromid mit einer G3-Fritte abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Die erste Fraktion, 3.9 g **5h** (64%), ging beim Sdp. $88 - 90^\circ\text{C}/12$ Torr über. Die zweite (Sdp. $112 - 115^\circ\text{C}/12$ Torr) bestand aus einem Gemisch von **5h** und 1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**10**)¹¹ ($\delta^1\text{H}$: NC(CH₃)₃ 1.18; PC₃ 1.54 ppm). – MS (*m/e*: % bei 70 und 20 eV): 1) 214; 34.6; 38.4; 2) 199; 100; 62.7; 3) 188; 14.5; 100; 4) 173; 3.9; 22.8; 5) 143; 44.4; 5.8; 6) 117; 4.3; 5.6; 7) 115; 1; 1; 8) 101; 2.4; 3.1.



Bis(tert-butyl(dimethylboryl)amino)methylphosphoranoxid (8f): Die gerührte Suspension von 4.5 g Me(O)P(NHCMe₃)₂ (21.8 mmol) in 20 ml Cyclohexan wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit 26.4 ml einer 1.65 M *n*-C₄H₉Li-Lösung in *n*-Hexan versetzt und 4 d unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurden zur gelblichen Lösung bei -78°C unter weiterem Rühren 4.3 ml Me₂BBr (5.3 g; 43.6 mmol) in 10 ml Cyclohexan getropft. Nach Auftauen und 10 min Erhitzen auf 60°C trennte man den Niederschlag ab, verjagte die Lösungsmittel i. Vak. und unterwarf den Rückstand der fraktionierenden Destillation. Bei $58 - 60^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr gingen 3.7 g **8f** (62%) als luft-, licht- und hydrolyseempfindliche, viskose Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu farblosen Nadeln vom Schmp. $31 - 35^\circ\text{C}$ erstarrten. – MS (*m/e*: % bei 70 und 20 eV): 1) 286; 0.5; 1.5; 2) 271; 48.5; 64.5; 3) 256; 4.5; 1.2; 4) 215; 100; 100; 5) 159; 94.5; 87.0; 6) 119; 9.0; 2.0; 7) 117; 12.2; 3.1; 8) 82; 89.5; 81.0; 9) 57; 78.5; 28.



Bis(tert-butyl(diethylboryl)amino)methylphosphoranoxid (8g): Analog zur Darstellung von **8f** wurden 3.14 g Me(O)P(NHCMe₃)₂ (15.2 mol) mit *n*-C₄H₉Li metalliert und mit 3.4 ml (C₂H₅)₂BBr (4.5 g, 30.4 mmol) umgesetzt. Es fielen 4.3 g **8g** (86%) beim Sdp. $85^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$ Torr an, Schmp. $45 - 47^\circ\text{C}$.



Bis(dimethylboryl)methylamino)methylphosphansulfid (8a): 6.0 g Me(S)P(NHMe)₂ (43.4 mmol) in 25 ml Cyclohexan wurden unter Rühren tropfenweise mit 52.7 ml (87.0 mmol) einer

1.65 M *n*-C₄H₉Li-Lösung versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der Suspension des Lithiumsalzes tropfte man bei -70°C in 30 min 8.5 ml Me₂Br (10.5 g; 86.8 mmol) in 10 ml Cyclohexan. Bei anschließendem 1 h Rückflußkochen entwickelte sich etwas Trimethylboran, da beim Entfernen des Rückflußkühlers ein kurzes Aufflammen sowie der typische Me₃B-Geruch auftrat. Nach Erkalten wurde vom Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat lieferte 5.0 g Rohprodukt, das bei der fraktionierenden Vakuumdestillation über eine kurze Vigreux-Kolonne 3.80 g **8a** (40%) vom Sdp. 60°C/10⁻¹ Torr ergab.

C₇H₂₁B₂N₂PS (217.9) Ber. C 38.58 H 9.71 N 12.86 Gef. C 40.09 H 8.66 N 12.67

*Bis(dimethylboryl)methylamino]phenylphosphansulfid (**8e**):* Eine Suspension von 3.72 g C₆H₅(S)P(NHMe)₂ (18.6 mmol) in 30 ml Cyclohexan wurde unter Rühren mit 22.6 ml (37.2 mmol) einer 1.65 M *n*-C₄H₉Li-Lösung metalliert. Nach 24 h unter Rückfluß war die Gasentwicklung beendet. 4.5 g Me₂Br (37.2 mmol) wurden sodann zu der auf -70°C gekühlten und gerührten Suspension in 15 min getropft. Nach Auftauen und 4 h Kochen unter Rückfluß wurde Unlösliches abfiltriert. Die destillative Aufarbeitung lieferte beim Sdp. 117°C/0.1 Torr 3.2 g **8e** (65%) als viskose Flüssigkeit.

C₁₂H₂₃B₂N₂PS (280.0) Ber. C 51.48 H 8.28 N 10.01

Gef. C 51.17 H 8.12 N 10.45 Mol.-Masse 280 (MS)

*Copyrolyse von **8f** und **8g**:* Ein Gemisch von 2.8 g **8f** und 3.4 g **8g** (je 9.9 mmol) wurde unter N₂ 4 h auf 190°C erhitzt. Dabei destillierten 0.50 g B(CH₃)₃ (90%), das in einer Falle (-78°C) auskondensiert wurde, sowie 0.80 g B(C₂H₅)₃ (84%) ab. Mit N(CH₃)₃ wurden beide Trialkylboran-Derivate in die Trimethylamin-Addukte übergeführt und diese NMR-spektroskopisch identifiziert (¹¹B = 0.2 bzw. 4.4; Lit.²⁸ 0.1 bzw. 4.3 ppm). Die destillative Aufarbeitung des Rückstands ergab 1.8 g **5f** (79%) vom Sdp. 52°C/10⁻² Torr und 1.9 g **5g** (81%) vom Sdp. 64 - 67°C/10⁻² Torr, die NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.

- ¹⁾ 151. Mitteil.: C. P. Brock, K. Niedenzu, E. Hanecker und H. Nöth, Acta Crystallogr., Sect. C, im Druck.
- ²⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Borverbindungen Teil 17; New Supplement Series Vol. 51, 1977.
- ³⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Boron Compounds, 1st Supplement, Vol. 2, 124 (1980).
- ⁴⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Borverbindungen Teil 4, 316 (1975).
- ⁵⁾ K. Niedenzu, K. E. Blick und J. Boehnig, Z. Anorg. Allg. Chem. **387**, 107 (1972); P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **4**, 886 (1965).
- ⁶⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. **103**, 2234 (1970); H. Nöth, W. Tinthof und T. Taeger, ebenda **107**, 3113 (1974); H. Nöth und W. Tinthof, ebenda **107**, 3806 (1974); **108**, 3109 (1975); K. Barlos, H. Nöth, B. Wrackmeyer und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 801.
- ⁷⁾ K. Barlos und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 415 (1980).
- ⁸⁾ E. Focht, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1979.
- ⁹⁾ W. Storch, W. Jacksties, H. Nöth und G. Winter, Angew. Chem. **89**, 494 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 478 (1977). Kurzbericht über einen Teil der hier diskutierten Ergebnisse.
- ¹⁰⁾ W. Fink, Chem. Ber. **96**, 1071 (1963); U. Wannagat und P. Schmidt, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 335 (1968); E. Niecke und W. Bitter, Angew. Chem. **87**, 34 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 56 (1975); Chem. Ber. **109**, 415 (1976).
- ¹¹⁾ O. J. Scherer und G. Schnabl, Chem. Ber. **109**, 2996 (1976).
- ¹²⁾ H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **117**, 2140 (1984).
- ¹³⁾ R. Köster und G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. **629**, 89 (1960).
- ¹⁴⁾ H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **110**, 2607 (1977).
- ¹⁵⁾ G. Muckle, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **109**, 2572 (1976).

- 16) H. Hess, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 2342 (1969); P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979); P. Paetzold, Chr. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, ebenda **117**, 1089 (1984); S. Weber, Dissertation, Univ. München 1984.
- 17) K. W. Mud, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 259.
- 18) H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 304 (1963).
- 19) P. Paetzold und H.-J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- 20) H. Nöth und W. Storch, Synth. Inorg. Metallorg. Chem. **1**, 197 (1971).
- 21) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- 22) J. E. Burch, W. Gerrard, M. Howarth und E. F. Mooney, J. Chem. Soc. **1960**, 4916; K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4223 (1960).
- 23) W. Fink, Helv. Chim. Acta **47**, 499 (1964).
- 24) H. Quast, M. Henschmann und M. D. Abdel-Rahman, Angew. Chem. **87**, 487 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 486 (1975).
- 25) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 12/1, 597, Thieme 1963. Die Darstellung erfolgte analog zu $\text{CH}_3(\text{S})\text{P}(\text{NHCH}_3)_2$. Ausb. 65%; Sdp. $110^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr; $\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 53.9$.
- 26) R. Schaeffer und L. J. Todd, J. Am. Chem. Soc. **87**, 488 (1965).
- 27) H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **110**, 2607 (1977).
- 28) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).

[171/84]