

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 $E(NR'-BR_2)_2$ (**8**) oder durch Umsetzung von Organylbordihalogeniden bzw. Bortrihalogeniden mit *N*-Lithio-Verbindungen $E(NR'Li)_2$ [$E = Si(CH_3)_2$, $CH_3(O)P$, $R(S)P$, CH_3P] 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 $E(NR'-BR_2)_2$ 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 $CH_3(O)P(NR'BR_2)_2$ vor. Dies geht auf intramolekulare BO-Koordination zurück.

Contributions to the Chemistry of Boron, 152¹⁾

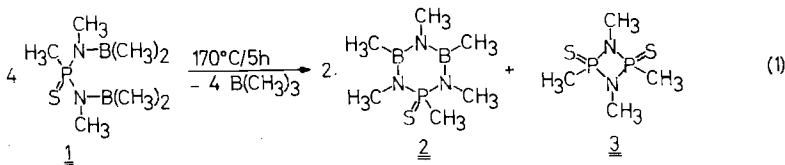
1,3,2,4-Diazaphosphaboretidines and 1,3,2,4-Diazasilaboretidines Prepared via Intra- and Intermolecular Cyclocondensation

1,3,2,4-Diazaphospha(sila)boretidines **5** and **9** are accessible via thermal decomposition of compounds of type $E(NR'-BR_2)_2$ (**8**) or from organoboron dihalides or boron trihalides and $E(NR'Li)_2$ [$E = Si(CH_3)_2$, $CH_3(O)P$, $R(S)P$, CH_3P]. The formation of 1,3-di-*tert*-butyl-4-methyl- (or ethyl)-1,3,2,4-diazaphospha(sila)boretidines from the precursor $E(NR'-BR_2)_2$ 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 $CH_3(O)P(NR'BR_2)_2$ 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 achgliedrigen 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.

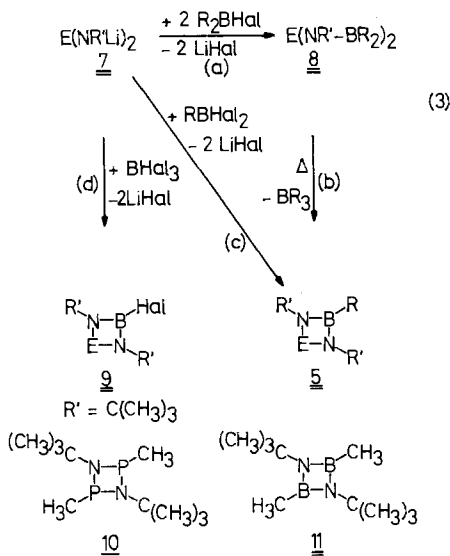
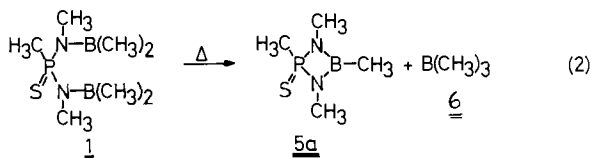


Monophosphaborazine vom Typ **4** sind jedoch gut zugänglich durch [3 + 3]-Cyclo-kondensation von Diborylaminen mit Methylphosphonsäurediamiden⁸⁾. Die Thermolyse von (Boryl)aminoelement-Verbindungen nach (1) läßt bei einer intramolekularen Trimethylboran-Eliminierung Heterodiazaboretidine **5** erwarten⁹⁾, die auf diesem Wege leicht zugänglich sein sollten. Diese bisher nur in drei Beispielen¹⁰⁾ bekannten Heterocyclen 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 Charakterisierung.

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 Vergleich zu einer intermolekularen Kondensation, die ebenfalls unter $B(CH_3)_3$ -Abspaltung ablaufen müßte, begünstigt werden.

Verbindungen vom Typ **8** erhält man auf dem Weg (3a) aus den *N*-Lithio(alkylamino)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 charakterisiert werden. Sie zerfallen beim Erwärmen, so daß bei Raumtemperatur nur mehr die entsprechenden 1,3-Di-*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 Zersetzung steigt auch an, wenn statt der Dimethylboryl-Gruppe in **8** die Diethylboryl-Grup-



	E	R	R'
5a, 8a	CH ₃ (S)P	CH ₃	CH ₃
5b, 8b	CH ₃ (S)P	CH ₃	C(CH ₃) ₃
5c, 8c	CH ₃ (S)P	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
5d	CH ₃ (S)P	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
5e, 8e	C ₆ H ₅ (S)P	CH ₃	CH ₃
5f, 8f	CH ₃ (O)P	CH ₃	C(CH ₃) ₃
5g, 8g	CH ₃ (O)P	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃
5h, 8h	CH ₃ P	CH ₃	C(CH ₃) ₃
5i, 8i	(CH ₃) ₂ Si	CH ₃	CH ₃
5k, 8k	(CH ₃) ₂ Si	CH ₃	C(CH ₃) ₃

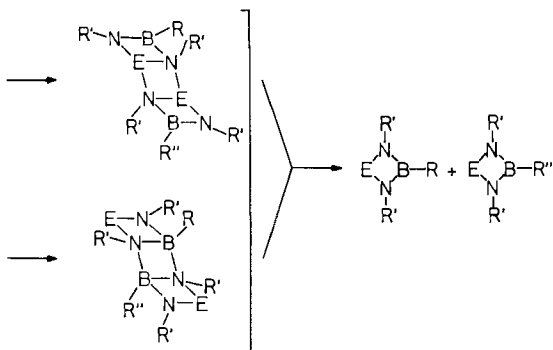
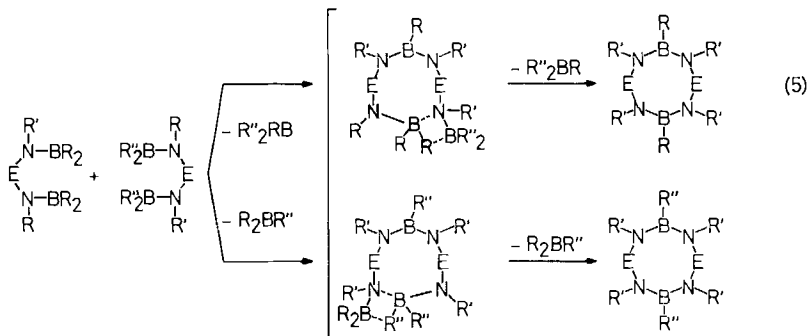
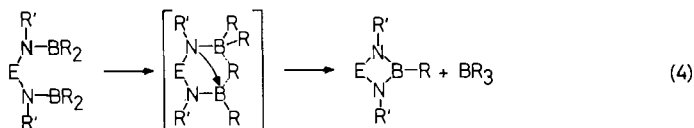
	E	Hal
9a	CH ₃ (S)P	F
b	CH ₃ (S)P	Cl
c	CH ₃ (S)P	Br
d	(CH ₃) ₂ Si	F

pe vorliegt. So cyclisierte **8c** im Gegensatz zu **8b** erst ab 80°C. Thermisch noch bedeutend stabiler sind die Bis[(dialkylboryl)alkylamino]methylphosphanoxide **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 Alkylbordi-halogeniden bzw. Bortrihalogeniden durch [3 + 1]-Cyclocondensation gemäß (3c) bzw. (3d). Diese Methode versagt aber für das Diazaphosphaboretidin **5f** und das Diazasilaboretidin **5k**, da mit der Metallhalogenid-Bildung nach (3c) eine Phosphazan- bzw. Silazan-Spaltung konkurriert, d. h. bei der Umsetzung von CH₃P(NLiC(CH₃)₃)₂ mit CH₃BBR₂ 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 Cyclocondensation gemäß (4) unter R₃B-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 aus⁽¹²⁾. 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 B(CH₃)₃ und B(C₂H₅)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 Cyclocondensationsverlauf.



NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 1 finden sich die NMR-spektroskopischen Daten der Bis(borylamino)element-Verbindungen **8** und in Tab. 2 die der Diazelementboretidine **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)alkylamino]alkylphosphonoxide und -sulfide $E(NR'BR)_2$ in CH_2Cl_2 (50:50) (δ 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.

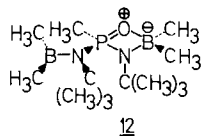
Tab. 2. Kernresonanzspektroskopische Daten der 1,3,2,4-Diazaelementboretidine $E(NR')_2BR$ (5) (CH_2Cl_2 -Lösungen, δ in ppm, J in Hz) einschließlich einiger Vergleichsverbindungen

	E	R	BR	δ^1H (ppm)		E	$^2J(P)$ Hz	$\delta^{11}B$ ppm	$\delta^{14}N$ ppm	$\delta^{31}P$ ppm
				$C(CH_3)_3$						
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

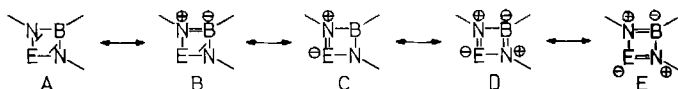
ist. **8f** weist zwei Protonenresonanzsignale für die CH_3B -Gruppen sowie zwei (kaum getrennte) Signale für die *tert*-Butylgruppen auf. Da die Verbindungen in Lösung monomer vorliegen, besitzen **8f** und **g** die Konstitution **12**. Die Rotation um die BN-Bindung der nicht koordinierten $(\text{CH}_3)_2\text{BNC}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe ist frei, da ihre Dimethylboryl-Gruppe nur zu einem einzigen ^1H -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.



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 $\text{E} = (\text{CH}_3)_2\text{Si} < \text{CH}_3\text{P} < \text{CH}_3(\text{O})\text{P} < \text{CH}_3(\text{S})\text{P}$ zu. Ferner wirkt sich auch die Halogensubstitution am Bor in der Reihe $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ zunehmend in einer Entschirmung dieser Protonen aus. Im Vergleich mit den nichtcyclischen Verbindungen $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 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.

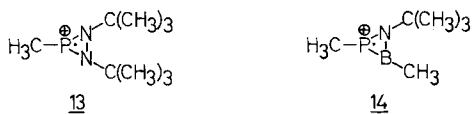
Die ^{14}N -NMR-Daten der Diazaboretidine **5** entsprechen sp^2 -hybridisiertem N. Die neuen Heterocyclen sollten deshalb ein weitgehend planares Ringgerüst besitzen. Dafür spricht, daß drei der vier bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisierten 1,3,2,4-Diazadiboretidine¹⁶⁾ einen planaren Vierring 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 Phosphenium-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 Ringgerüsts 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 Ringgerüsts 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]methylphosphanoxid (**8f**) nur in sehr geringer Intensität (0.5% bei 70 eV) auf (vgl. Abb. 1).

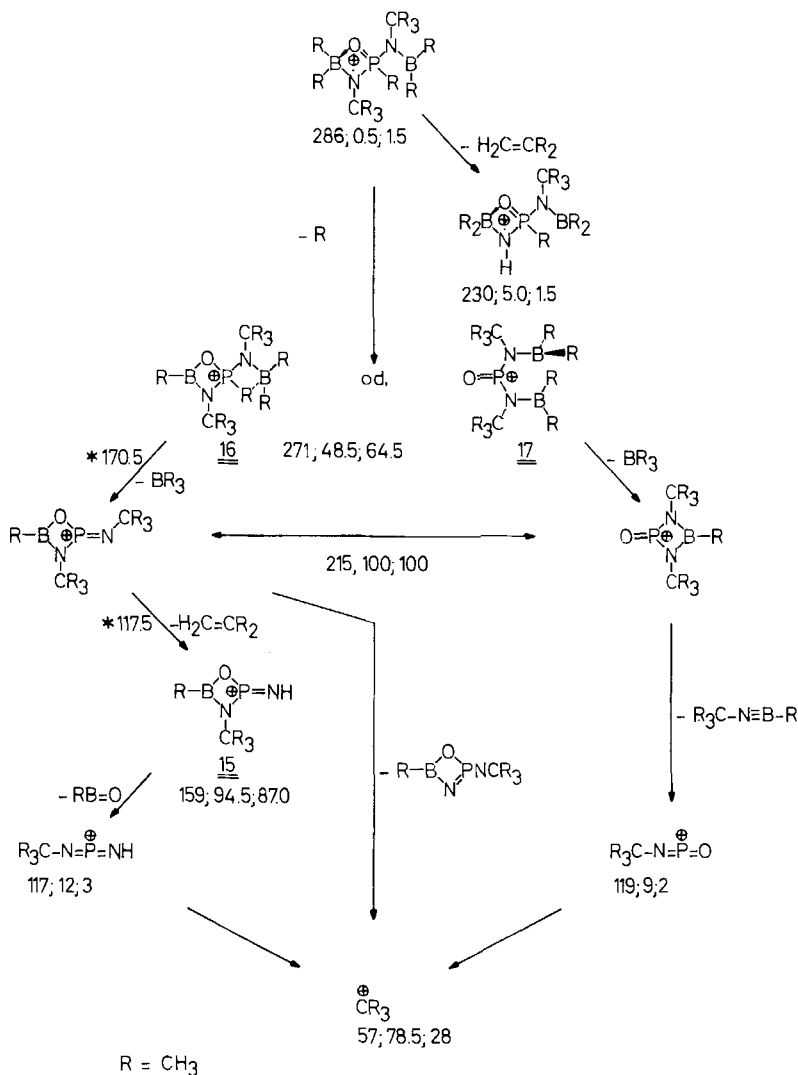


Abb. 1. Massenspektrometrisches Zerfallsschema von **8f**. Die erste Zahl entspricht der Massenzahl m/e , die zweite der relativen Intensität bei 70 eV, die dritte der relativen Intensität bei 15 eV

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 Isobuten 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 zwanglos 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: $(CH_3)_2BBR^{18)}$, $CH_3BBR_2^{19)}$, $C_2H_5BCl_2^{20)}$, $(C_2H_5)_2BCl^{21)}$, $(C_2H_5)_2BBR^{21)}$, $C_6H_5BCl_2^{22)}$, $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2^{22)}$, $(CH_3)_2Si[NHC(CH_3)_3]_2^{23)}$, $CH_3(O)P[NHC(CH_3)_3]_2^{24)}$, $CH_3(S)P(NHCH_3)_2^{25)}$, $CH_3(S)P[NHC(CH_3)_3]_2^{25)}$, $C_6H_5(S)P(NHCH_3)_2^{25)}$ und $CH_3P[NHC(CH_3)_3]_2^{11)}$.

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 $Me_2Si(NHMe)_2$ (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 ($Me_2Si-NMe_3$) (29.5%, bez. auf $Me_2Si(NHMe)_2$). $\delta^1H = 0.32$ (s, $SiCH_3$), 1.14 (s, $CCCH_3$). 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 $Me_2Si(NHMe)_2$ (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, gelbliche Rückstand (9.5 g) war in CH_2Cl_2 teilweise löslich. Die Lösung zeigte ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei 25 ppm und im ^1H -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}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	<i>n</i> BuLi ml mmol	Boran ml; g; mmol	a) Sdp. $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ b) Schmp. $^{\circ}\text{C}$	Ausb. g (%)
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4-fluor-2-methyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-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) $55/10^{-2}$	3.3 (93)
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4-chlor-2-methyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-2-sulfid (9b)	4.0 18.0	22 36.0	BCl_3 1.5; 2.1; 36.0	a) $74-77/10^{-2}$ b) $74-76$	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) $84-86$	5.8 (83)
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-4-phenyl-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin-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) $112-114$	10.6 (88)

	Summenformel		C	H	B	N	Mol-masse
9a	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BFN}_2\text{PS}$	Ber.	43.22	8.46	4.32	11.20	250.1
		Gef.	44.11	8.59	4.23	11.25	250
9b	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BClN}_2\text{PS}$	Ber.	40.55	7.94	4.06	10.51	266.6
		Gef.	39.56	8.31	4.15	10.61	267
9c	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BBrN}_2\text{PS}$	Ber.	34.75	6.81	3.47	9.01	311.0
		Gef.	33.64	6.81	3.55	9.27	311
5d	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BN}_2\text{PS}$	Ber.	59.45	8.50	3.51	9.09	309.2
		Gef.	59.95	8.36	—	9.15	309

*) In 50 ml Hexan.

Bruckstück-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 $\text{Me}(\text{S})\text{P}(\text{NHCMe}_3)_2$ 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.

$C_{17}H_{41}B_2N_2PS$ (358.2) Ber. C 51.01 H 11.54 B 6.04 N 7.82
Gef. C 55.2 H 10.7 B 5.70 N 8.11

Bei der anschließenden fraktionierenden Destillation erhielt man 5.8 g **8c** vom Sdp. $74^\circ C/10^{-4}$ Torr, das laut ^{11}B -NMR-Spektrum mit ca. 10% **5c** verunreinigt war ($\delta^{11}B = 35.5$). Das so erhaltene Gemisch wurde 3 h bei $140^\circ C$ im schwachen N_2 -Strom zersetzt. Bei der Destillation gingen bei $50^\circ C/10^{-4}$ Torr 4.7 g (82%) reines **5c** über; Schmp. $73-75^\circ C$. In der nachgeschalteten Falle wurden 1.85 g $(C_2H_5)_3B$ (85%) aufgefangen ($\delta^{11}B = 87.5$; Lit.²⁰⁾ 86.8).

$C_{11}H_{26}BN_2PS$ (260.0) Ber. C 50.82 H 10.08 B 4.16 N 10.78
Gef. C 50.17 H 9.73 B 4.09 N 11.26

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) $MeP(NHCMe_3)_2$, gelöst in 15 ml Cyclohexan, wurden bei Raumtemp. 36 ml (58 mmol) einer 1.64 M $n-C_4H_9Li$ -Lösung in n -Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 d unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Rühren und Kühlung ($-78^\circ C$) tropfenweise mit 2.8 ml $MeBBr_2$ (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. $88-90^\circ C/12$ Torr über. Die zweite (Sdp. $112-115^\circ C/12$ Torr) bestand aus einem Gemisch von **5h** und 1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**10**)¹¹⁾ (δ^1H : $NC(CH_3)_3$ 1.18; PCH_3 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.

$C_{10}H_{24}BN_2P$ (214.1) Ber. C 56.10 H 11.30 B 5.05 N 13.08
Gef. C 56.56 H 11.44 B 5.11 N 12.96 Mol.-Masse 214 (MS)

Bis[tert-butyl(dimethylboryl)amino]methylphosphanoxid (8f): Die gerührte Suspension von 4.5 g $Me(O)P(NHCMe_3)_2$ (21.8 mmol) in 20 ml Cyclohexan wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit 26.4 ml einer 1.65 M $n-C_4H_9Li$ -Lösung in n -Hexan versetzt und 4 d unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurden zur gelblichen Lösung bei $-78^\circ C$ unter weiterem Rühren 4.3 ml Me_2BBr (5.3 g; 43.6 mmol) in 10 ml Cyclohexan getropft. Nach Auftauen und 10 min Erhitzen auf $60^\circ C$ trennte man den Niederschlag ab, verjagte die Lösungsmittel i. Vak. und unterwarf den Rückstand der fraktionierenden Destillation. Bei $58-60^\circ C/10^{-1}$ Torr gingen 3.7 g **8f** (62%) als luft-, licht- und hydrolyseempfindliche, viskose Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu farblosen Nadeln vom Schmp. $31-35^\circ C$ 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.

$C_{13}H_{33}B_2N_2OP$ (286.0) Ber. C 54.59 H 11.63 B 7.57 N 9.79
Gef. C 54.63 H 11.72 B 7.28 N 10.02
Mol.-Masse 286 (MS), 288 (osmometr. in $CHCl_3$)

Bis[tert-butyl(diethylboryl)amino]methylphosphanoxid (8g): Analog zur Darstellung von **8f** wurden 3.14 g $Me(O)P(NHCMe_3)_2$ (15.2 mol) mit $n-C_4H_9Li$ metalliert und mit 3.4 ml $(C_2H_5)_2BBr$ (4.5 g, 30.4 mmol) umgesetzt. Es fielen 4.3 g **8g** (86%) beim Sdp. $85^\circ C/5 \cdot 10^{-4}$ Torr an, Schmp. $45-47^\circ C$.

$C_{17}H_{42}B_2N_2OP$ (348.1) Ber. C 59.68 H 12.08 B 6.32 N 8.19
Gef. C 59.31 H 11.94 B 6.30 N 8.25 Mol.-Masse 348 (MS)

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 Me₂BBr (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 Me₂BBr (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 (δ¹¹B = 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. Tinhof und T. Taeger, ebenda **107**, 3113 (1974); H. Nöth und W. Tinhof, 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. Württemberg*, 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. React. 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; $\delta^{31}\text{P}$ (CH_2Cl_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]