

Beiträge zur Chemie des Bors, 212^[1]

Azaphosphoniaborataborolidine und ihre Thermolyse zu Diazaphosphadiborinanen[☆]

Bernd Ederer, Henry Ederle und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 25. Mai 1992

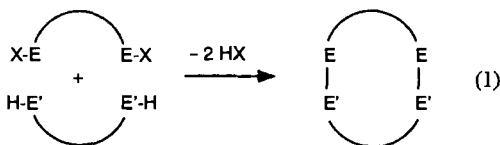
Key Words: Diborylmethanes / Amino-imino-phosphane / Haloboration / Phosphane borane adducts, intramolecular / Phosphenium ion, cyclic

Contributions to the Chemistry of Boron, 212^[1]. – Azaphosphoniaborataborolidines and their Thermolysis to Diazaphosphadiborinanen

$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) adds Lewis-acidic diborylmethanes $\text{CH}_2[\text{B}(\text{Cl})\text{X}]_2$ (**6a–d**, $\text{X} = \text{Cl, Me, Ph, Mes}$) to yield the five-membered azaphosphoniaborataborolidines **9a–d** by haloboration and formation of an intramolecular coordinative phosphorus boron bond. However, the less Lewis-acidic diborylmethane $\text{CH}_2[\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2]_2$ does not react with **1**. NMR studies on **9** exhibit conformational dependence of the ring system on the bulkiness of X , suggesting a decreasingly folded structure for $\text{X} = \text{Mes} > \text{Ph} > \text{Me}$ and a planar ring for $\text{X} =$

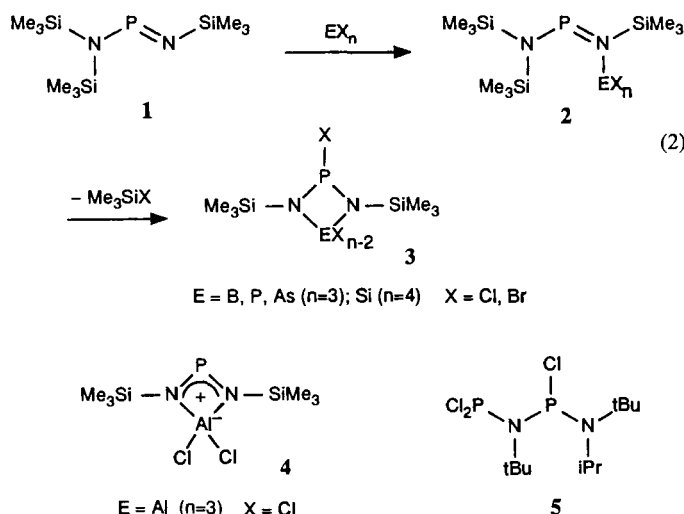
Cl , the latter proven by an X-ray structure analysis. **9a, b** rearrange their ring framework on heating with elimination of Me_3SiCl to give diazaphosphadiborinanen **7**. Compound **7b** shows the typical reactions of a diamino(chloro)phosphane: oxidation by S_8 yields the corresponding phosphane sulfide **17** while AlCl_3 abstracts a chloride ion with formation of a phosphenium tetrachloroaluminate **13**. In the reaction of **7b** with BBr_3 halogene exchange (to **16**) dominates, while a phosphane borane adducts (**15**) is formed in a side reaction only.

Heterocyclen lassen sich häufig durch Cyclocondensation z. B. nach (1), darstellen. Grenzen sind diesem Reaktionstyp dann gesetzt, wenn die „Bausteinketten“ selbst relativ leicht gespalten werden können, z. B. wenn sie über $\text{B}-\text{N}$ -, $\text{Si}-\text{N}$ -, $\text{Sn}-\text{N}$ oder $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen verfügen. Häufig treten dann Nebenreaktionen auf, die eine gezielte Synthese erschweren oder gar unmöglich machen^[2].



Für den Aufbau von Ringen mit einer $\text{N}-\text{P}-\text{N}$ -Struktureinheit wurde von Niecke ein eleganter Weg gewiesen, wie dieses Problem umgangen werden kann: [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan (**1**) reagiert mit Elementhalogeniden EX_n ($\text{E} = \text{B, P, Si, As}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$; $n = 3, 4$)^[3] nach (2) glatt zu Diazaphosphetanen **3**.

Die Reaktion verläuft vermutlich über einen nucleophilen Angriff des Imino-Stickstoff-Atoms an EX_n zu **2**, gefolgt von einer 1,3-Halogenwanderung und Eliminierung von Me_3SiX zu **3**. Im Falle $\text{E} = \text{Al}$ konnte die Zwischenstufe **2**, das Lewis-Säure-Base-Addukt, gefaßt werden, das bei Temperaturerhöhung nicht in den Verbindungstyp **3**, sondern in das Zwitterion **4** übergeht^[4]. Während die Additionsprodukte von **1** mit EX_n bei Raumtemperatur instabil sind und unter Abspaltung von Me_3SiX zu **3** weiterreagieren, ist bei der aus $t\text{BuN}=\text{P}-\text{N}(t\text{Bu})i\text{Pr}$ und PCl_3 erhaltenen Verbindung **5** eine Cyclisierung wie bei **3** unterbunden^[5].

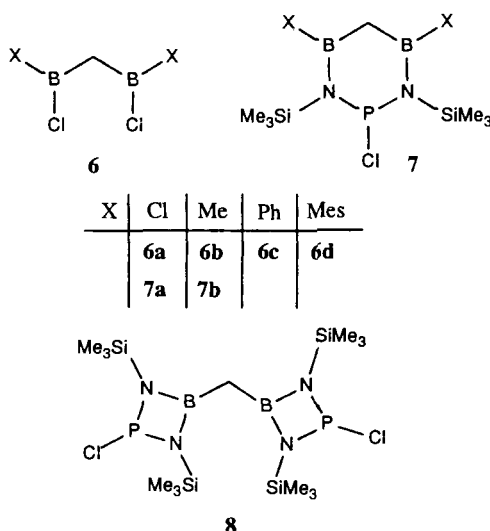


Setzt man Verbindungen mit zwei und mehr Lewis-aciden Zentren mit **1** um, dann könnten beispielsweise beide analog zu Gl. (2) zu Verbindungen mit zwei Vierringen reagieren. Es ist aber auch eine weitergehende Kondensation unter Me_3SiX -Abspaltung denkbar, die zu größeren Ringen oder auch Oligo- bzw. Polymeren führt. Zur Klärung dieser Frage dienten uns geeignete Diborylmethane.

1,2,3,5-Azaphosphoniaborataborolidine Synthese

Die Reaktion von **1** mit den Diborylmethanen **6** könnte in Analogie zu Gl. (2) Diazaphosphadiborinane **7** (Mol-

verhältnis 1:1) oder Methylen-verbrückte Diazaphosphaboretidine **8** (Molverhältnis 1:2) liefern.



Dazu setzten wir zunächst Bis(dichloroboryl)methan (**6a**) mit **1** um. Bei der Reaktion in Hexan bei -78°C fiel sofort ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Seine NMR-spektroskopische Untersuchung in CDCl_3 ergab überraschend, daß weder **7a** noch **8** entstanden war. Im ^{11}B -NMR-Spektrum treten nämlich zwei gleichintensive Signale auf: Neben einem breiten Signal im Bereich des dreifachkoordinierten Bors ($\delta = 51.8$) belegt ein scharfes Signal bei $\delta = 4.2$, das zu einem Dublett aufgespalten ist, die Tetrakoordination des zweiten Bor-Atoms und seine Bindung an ein P-Atom [$^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 114\text{ Hz}$]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein einziges breites Signal mit „Dublett“-Struktur bei $\delta = 123$. Anstelle des idealen 1:1:1:1-Quartetts, das bei direkter Kopplung zum ^{11}B -Kern zu erwarten ist, wird ein „partiell relaxiertes Quartett“ gefunden, das bei 1J -Bor-Element-Kopplungen häufig beobachtet wird^[6]. Drei Resonanzen im ^{29}Si -NMR-Spektrum dokumentieren, daß drei inäquivalente Trimethylsilyl-Gruppen im Molekül vorhanden sind. Dem entsprechen drei Sigulets im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum. Ferner tritt die borgebundene Methylengruppe als breites Signal auf, im Protonen-Kernresonanzspektrum als Dublett. Die Elementaranalyse spricht für ein 1:1-„Ad-

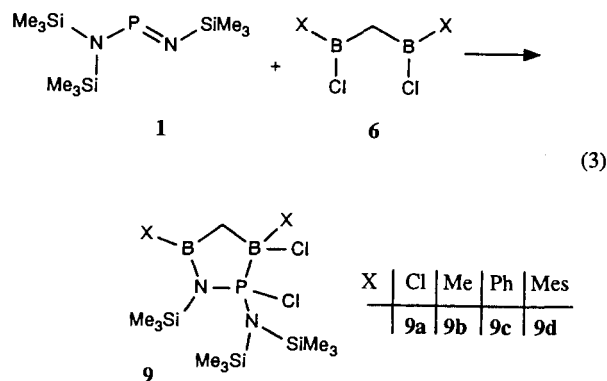
dukt“ aus **1** und **6a**, bestätigt durch das Massenspektrum (EI, 70 eV), das ein Signal bei $m/z = 454$ aufweist. Dies belegt, daß **1** ein Äquivalent des Diborylmethans **6a** addiert hat. Wie die NMR-Spektren zeigen, reagiert eine der beiden Borylgruppen von **6a** unter Haloborierung der P–N-Doppelbindung, während die zweite BCl_2 -Gruppe mit dem P-Atom koordiniert, so daß der Fünfring **9a**, ein Azaphosphoniaborataborolidin gemäß Gl. (3) resultiert^[7].

Eine N-Koordination anstelle der P-Koordination, die ebenfalls das Signal eines tetrakoordinierten Bor-Atoms erwarten ließe, ist angesichts der großen B,P-Kopplungskonstanten auszuschließen. Das N-Zentrum ist wenig basisch^[8], zumal die SiMe_3 -Gruppen die Basizität noch weiter senken.

Die Bildung des cyclischen Phosphan-Boran-Addukts **9a** wird offenbar durch die räumliche Nähe der stark Lewis-aciden BCl_2 -Gruppe besonders begünstigt. Das warf die Frage auf, ob auch andere, weniger Lewis-acide bzw. elektrophile Diborylmethane mit **1** reagieren und isolierbare intramolekulare Addukte vom Typ **9** bilden würden. Eine Variation der Diborylmethane sollte den Substituenteneinfluß am Bor-Zentrum aufzeigen und klären, ob sterische oder elektronische Faktoren dominieren.

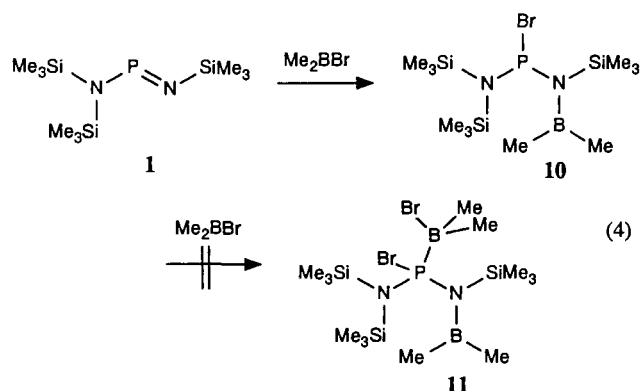
Das Amino(imino)phosphan **1** addiert **6a** bereits bei -78°C rasch und gemäß ^{31}P -NMR-Spektrum quantitativ. Analog reagierten auch die Diborylmethane **6b** und **6c** zu den entsprechenden Fünfringen **9b**, **c**, allerdings erheblich langsamer als **6a**. Zweckmäßig arbeitet man daher bei Raumtemperatur. Diese Beobachtung spricht für eine deutlich geringere Elektrophilie bzw. Lewis-Acidität der Bor-Zentren in diesen organylsubstituierten Diborylmethanen. In Diborylmethanen mit sterisch noch anspruchsvolleren Organylsubstituenten sollte daher zwar noch eine Haloborierung der P–N-Doppelbindung eintreten, die Bildung der koordinativen P–B-Bindung dagegen unterbleiben. Dieser Grenzfall ist mit dem Mesitylsubstituenten allerdings noch nicht erreicht, denn auch Bis[chlor(mesityl)boryl]methan (**6d**) reagiert mit **1** zu einem Azaphosphoniaborataborolidin, **9d**. Für diese erstaunlich hohe Bildungstendenz sind offenbar die räumliche Nähe der zweiten Borylgruppe und die günstige Ringgröße, die durch Adduktbildung erreicht wird, entscheidend. Dies verdeutlicht die Reaktion von **1** mit Me_2BBr , welche Gl. (4) beschreibt. Das erste Äquivalent Me_2BBr wird rasch zu **10** addiert, wobei eine Weiterreaktion nach Gl. (1) wie bei BBR_3 durch die beiden Methylgruppen am Bor-Zentrum verhindert wird. Bei der Zugabe eines weiteren Äquivalents Me_2BBr zu **10** entsteht jedoch kein Phosphan-Boran-Addukt **11**. Die P–B-Adduktbildung zu **11** wird vermutlich aus Entropiegründen unterdrückt, während die intramolekularen Addukte **9** durch den Klammereffekt der Methylengruppe leichter entstehen können.

Bis[chlor(dimethylamino)boryl]methan, reagiert mit **1** bei Raumtemperatur nicht. Selbst nach einhalbtagigem Erhitzen unter Rückfluß in Hexan fand nur ein sehr geringer Umsatz (ca. 5%, ^{31}P -NMR-spektroskopisch) statt. Diese erheblich reduzierte Reaktivität führen wir auf den elektronischen Einfluß der Dimethylaminogruppe zurück, der die Lewis-Acidität erheblich schwächt. Hält man dagegen die beiden Komponenten in Substanz mehrere Stunden bei



Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl

80°C, so ist gemäß ^{31}P -NMR-Spektrum zwar eine Haloborierungsreaktion eingetreten, das Hauptsignal stammt aber vom Dimeren **1**^[9]. Dem ^{11}B -NMR-Spektrum zufolge liegt keine koordinative P–B-Bindung vor.



Hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität unterscheiden sich die Azaphosphoniaborataborolidine signifikant. **9a** ist bei Raumtemperatur einige Tage stabil, **9b** jedoch nur wenige Stunden. Bei -78°C läßt sich **9b** mehrere Wochen unzersetzt aufbewahren. **9c** und **9d** zersetzen sich ebenfalls bei Raumtemperatur, jedoch erheblich langsamer als **9b**.

NMR-Spektren

Die ^{11}B -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Daten der Azaphosphoniaborataborolidine **9** entsprechen den zu erwartenden Werten, so daß auf sie nicht näher eingegangen wird. In den ^{14}N -NMR-Spektren wird lediglich ein breites Signal für beide Stickstoff-Zentren gefunden. Dies ist verständlich, da die Bereiche der chemischen Verschiebung von Silylaminen und Aminoboranen ähnlich^[10] und die Linienbreiten zudem sehr groß sind.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geben Aufschluß über die Struktur und konformative Beweglichkeit der Azaphosphoniaborataborolidine und ihrer Substituenten. Für die Ring-C-Atome werden bei Raumtemperatur nur sehr breite Signale gefunden. Dagegen wird in Tieftemperaturspektren (-30 bis -45°C) die geminale Kopplung der Methylen-Gruppe mit dem Phosphor-Atom deutlich erkennbar. Entscheidend ist dabei, daß auch **9a** die $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung zeigt, denn dies schließt aus, daß die Verdopplung der Signale durch das Auftreten von Diastereomeren hervorgerufen wird^[11]. $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ ist mit 42–52 Hz ausgesprochen groß. Unter den wenigen Vergleichsdaten^[12,13] gibt es keine, in denen $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ den Wert von 20 Hz übersteigt. Für die beobachtete große Kopplungskonstante können mehrere Faktoren verantwortlich sein. Elektronegative Substituenten am Phosphor [hier Cl- bzw. $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$] vergrößern die Kopplungskonstante im Vergleich zu Methyl-Gruppen um den Faktor 2–3^[13]. Weiterhin bestimmen die Tetrakoordination des Phosphor-Atoms, die Starrheit des Rings sowie molekülspezifische Geometrieparameter die Größe der Kopplung^[12,13]. Eine Verstärkung der C,P-Kopplung über den zweiten Kopplungsweg $^3J_{\text{CBNP}}$ im Ring ist unwahrscheinlich, da dann die beiden Kopplungskonstanten im

Vorzeichen übereinstimmen müßten, was der Erfahrung widerspricht^[13]. Zudem ist die Transmission über das trikoordinierte Bor-Atom nur gering^[14]. Den unterschiedlichen Raumbedarf der Arylreste in **9c**, **d** belegen die ^{13}C -NMR-Spektren. Für die Phenyl-Gruppen in **9c** wird keine Behinderung der freien Drehbarkeit um die B–C-Bindung gefunden, die zu einer Verdopplung der ^{13}C -NMR-Resonanzen für die *ortho*- und *meta*-Positionen führen würde. Die Aufspaltung der Signale der Phenyl-Gruppe am tetrakoordinierten Bor-Zentrum beruht ausschließlich auf der Kopplung zum Phosphor, wie durch einen Vergleich der Spektren, die bei 53.3 und 100.5 MHz registriert wurden, zu zeigen war. Im Gegensatz dazu wird in **9d** für beide Mesityl-Gruppen der „vollständige Signalsatz“ gefunden, d.h. die freie Drehbarkeit um die B–C-Bindung ist behindert. Nur noch eine der Resonanzen der *ortho*-Positionen im Ring zeigt eine Kopplung zum Phosphor-Kern. Die beiden Trimethylsilyl-Gruppen der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe sind magnetisch verschieden; wie im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet man auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9a–c** hierfür zwei Signale. Dies mag zum einen an der Diastereotopie der Silyl-Gruppen liegen, hervorgerufen durch das Chiralitäts-Zentrum am benachbarten Phosphor-Atom; zum anderen ist wahrscheinlich die Rotation der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe um die P–N-Bindung behindert. Eine $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung wird nicht beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektren von **9d** tritt im Unterschied zu jenen von **9a–c** nur eine einzige, sehr breite Resonanz für die C-Kerne des $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Restes auf. Entsprechend findet man im 400-MHz-Protonenspektrum von **9d** nur ein einziges Signal mit der ungewöhnlich großen Halbhöhenbreite von ca. 80 Hz.

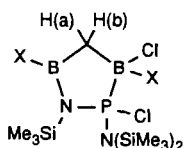
Die Resonanzen der Methylenprotonen erlauben Aussagen über die Konformation der Fünfringe. Die beiden Methylenprotonen in **9a** sind diastereotop, bedingt durch die unterschiedliche Substitution am Phosphor-Atom. Dennoch wird für sie nur ein einziges Signal gefunden. Es ist lediglich durch die Kopplung zum Phosphor-Atom [$^3J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 22\text{ Hz}$] aufgespalten, belegt durch Messung bei verschiedenen Feldstärken. Die Methylenprotonen in **9a** absorbieren also isochron, d.h. ihre $\delta^1\text{H}$ -Werte werden durch das um drei Bindungen entfernte Phosphor-Zentrum nicht wesentlich beeinflusst. Ihre geminale Kopplung ist im Spektrum folglich nicht zu erkennen. In den Verbindungen **9b–d** ist die Methylen-Gruppe direkt an ein Chiralitäts-Zentrum, das vierfachkoordinierte Bor-Atom, gebunden. Aus der Nicht-äquivalenz der Methylenprotonen und der Kopplung zum Phosphor-Atom resultiert ein ABX-Spinsystem. Größe und Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation bestätigt^[15].

Die Kopplungskonstanten $^3J[\text{P}–\text{C}–\text{B}–\text{H}(\text{a})]$ und $^3J[\text{P}–\text{B}–\text{C}–\text{H}(\text{b})]$ unterscheiden sich dabei auffallend (vgl. Tab. 1). Es liegt nahe, hierfür unterschiedliche Ringgeometrien verantwortlich zu machen, da vicinale P–H-Kopplungskonstanten $^3J(\text{P}–\text{X}–\text{C}–\text{H})$ ($\text{X} = \text{C}, \text{O}, \text{S}, \text{N}$) vom Torsionswinkel τ abhängen^[12,13]. Dabei erreicht $^3J(\text{P}–\text{X}–\text{C}–\text{H})$ bei $\tau = 180^\circ$ ein Maximum, fällt auf ein Minimum bei ca. 90° [$^3J(\text{P}–\text{X}–\text{C}–\text{H}) \approx 0$] ab, um bei noch kleineren Torsionswinkeln wieder anzusteigen. Bei

$\tau = 0^\circ$ wird jedoch nur mehr ungefähr die Hälfte des J -Wertes bei 180° erreicht. Diese Kurven gelten für spannungsfreie Systeme. Kleinere und größere Ringe (Ringgliederzahl 3, 4 oder 7) führen zu Abweichungen von diesen Werten^[13]. Darüber hinaus ist besonders im Bereich großer Winkel ($\tau = 150 - 180^\circ$) Vorsicht im Umgang mit den Karplus-Kurven angebracht, da dieser Bereich mangels Daten experimentell wenig gesichert ist.

Tab. 1. Geminale und vicinale Kopplungen der Methylenprotonen von **9a–d**

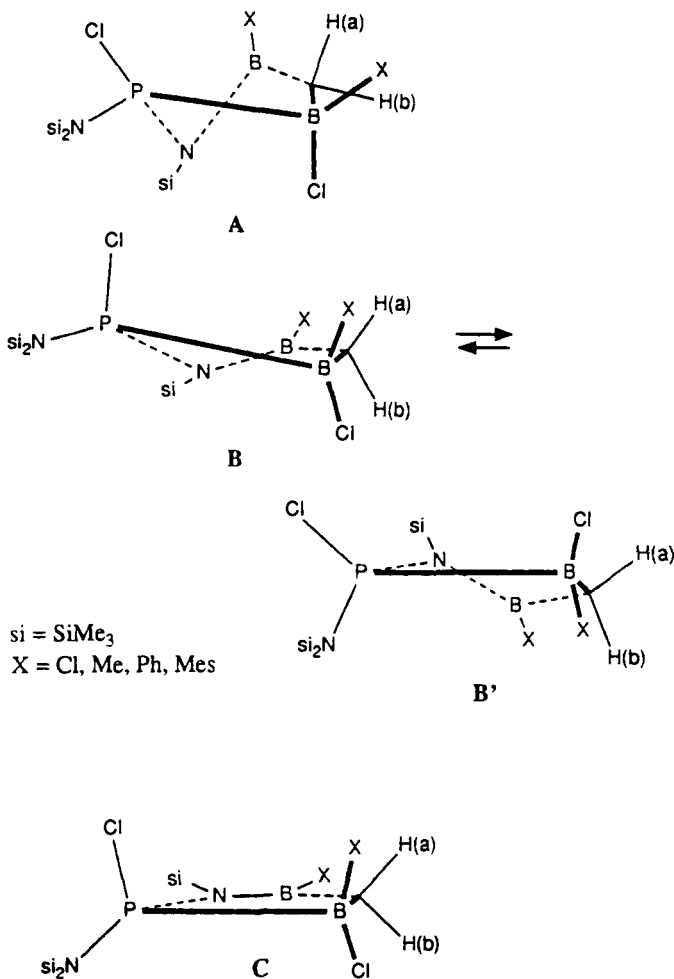
	X	$^3J[\text{PBCH(a)}]$	$^3J[\text{PBCH(b)}]$	$^2J[\text{H(a)CH(b)}]$
9a	Cl	22.0	22.0	-
9b	Me	21.5	29.5	-16.8
9c	Ph	9.8	49.0	-16.4
9d	Mes	2.9	57.1	-17.1



Der Entwurf eines Struktur-Modells, das die Konformation mit den experimentellen Daten der Tab. 1 in Einklang bringt, wurde von folgenden Überlegungen geleitet: Das Grundgerüst der Fünfringe ähnelt dem des Cyclopentens, wobei die C=C-Bindung isoelektronisch durch B=N und zwei weitere C-Atome durch ein tetrakoordiniertes Bor- bzw. Phosphor-Atom ersetzt sind. Die Organylsubstituenten des vierfach koordinierten Bor-Atoms sollten wegen ihrer Sperrigkeit *trans* zur N(SiMe₃)₂-Einheit stehen, und zwar mit beiderseits äquatorialer Position in einer Twist-Envelope-Form. Schema 1 führt dieses Modell bei verschiedener Ringfaltung vor Augen.

Der Diederwinkel $\tau[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(a)}]$ nimmt von **A** nach **C** zu und nähert sich dem kleiner werdenden $\tau[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(b)}]$. In **9d** unterscheiden sich die Werte der Kopplungskonstanten $^3J[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(a)}]$ und $^3J[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(b)}]$ drastisch. Sie belegen unterschiedliche Torsionswinkel, wobei $\tau[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(b)}]$ einen sehr großen Wert nahe 180° besitzen sollte, während für $\tau[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(a)}]$ etwa 90° anzunehmen sind. Dieser Fall wird am besten durch **A** wiedergegeben. Beim Übergang in der Reihe der Addukte **9c**, **b**, **a** zu **9**-Molekülen mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten am Bor-Zentrum nimmt der Wert von $^3J[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(b)}]$ deutlich ab, während gleichzeitig der von $^3J[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(a)}]$ zunimmt. Bei **9a** sind die beiden Kopplungskonstanten schließlich identisch. Diese Tendenz steht mit der Vorstellung von einem weniger stark gefalteten Ring **B** für **9b**, **c** im Einklang. Die Isochronie der Methylenprotonen von **9a** mit identischer vicinaler H-P-Kopplungskonstante läßt zwei Erklärungen zu: Es liegt ein planarer Ring **C** vor, in dem die Diederwinkel und damit auch die vicinalen Kopplungen gleich sind. Dann nimmt – wie experimentell bestätigt – die Kopplungskonstante $^3J(\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H})$ einen Wert an, der zwischen denen von gefalteten Systemen liegen muß. Oder der Ring ist in Lösung hinreichend flexibel, so daß ein Umklappen der Twist-Envelope-Formen (**B** \rightarrow **B'**) erfolgt, wodurch sich die Differenzen von $^3J(\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H})$ ebenfalls ausmitteln.

Schema 1. Mögliche Konformere von **9a–d** mit verschiedenen Torsionswinkeln $\tau[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(a)}]$ und $\tau[\text{P}-\text{B}-\text{C}-\text{H(b)}]$



Röntgenstrukturanalyse von **9a**

Eine Röntgenstrukturanalyse, durchgeführt an **9a**, sollte zur Klärung der Konformationsfrage beitragen und zu Aussagen über die Geometrie des Moleküls im festen Zustand führen. **9a** kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe *Pna*2₁, mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur.

Die Abbildung verdeutlicht die annähernde Planarität des Ringgerüsts von **9a**. Das C-Atom der Methylen-Gruppe ist nur wenig (0.13 Å) aus der BNPB-Ebene des übrigen Heterocyclus ausgelenkt, deren mittlere Abweichung von der Idealebene mit 0.004 Å minimal ist. Die Summe der Ringinnenwinkel beträgt 539.3°, d.h. 0.7° weniger als die Idealsumme von 540° für planare Fünfringe. Die Substituenten der tetraedrisch koordinierten Atome stehen in einer ekliptischen Konformation zueinander. Dadurch liegen die *cis*-ständigen Cl- bzw. Amino-Substituenten an B2 und P nahezu in einer Ebene (mittl. Abweichungen: 0.05 bzw. 0.02 Å). Mit 2.003(6) Å liegt ein typischer B–P-Abstand für Phosphan-Boran-Addukte vor^[16]. Die B–Cl-Bindung ist beim dreifachkoordinierten Bor-Atom erwartungsgemäß etwas kürzer [B1–Cl1: 1.770(6) Å] als beim tetraedrischen

[1.837(8) bzw. 1.838(7) Å]. Mit 1.435(7) Å findet man eine relativ lange B–N-Bindung, was einen vergleichsweise geringen Doppelbindungscharakter nahelegt. Der Grund ist hier wohl vor allem in der Trimethylsilyl-Gruppe des Stickstoff-Zentrums zu suchen, die zu einer Schwächung der N–B- π -Bindung führt^[17]. Auffallend sind die Ringinnenwinkel an B2 [99.2(4)°] und P [100.7(2)°] bzw. N1 [107.9(3)°], die alle deutlich kleiner als die idealen Winkel (109.5 bzw. 120°) sind. Dagegen werden die Idealwinkel von 120° beim trigonal umgebenen Bor-Atom B1 sehr gut realisiert. Planarität ist daher auch annähernd für die Ebenen N1–B1–P–Si1 bzw. N2–P–Si2–Si3 erfüllt. Die naheliegende Vermutung, die Si–N-Bindungen seien aufgrund einer $d_{\pi}p_{\pi}$ -Wechselwirkung verkürzt, bestätigt sich nicht: Die Si–N-Bindungsabstände entsprechen mit 1.809(5), 1.824(4) und 1.811(5) Å typischen Einfachbindungen^[18]. Geometrische Besonderheiten, die die Unterschiede in den geminalen Si,P-Kopplungen der ²⁹Si-NMR-Spektren erklären könnten, sind nicht festzustellen.

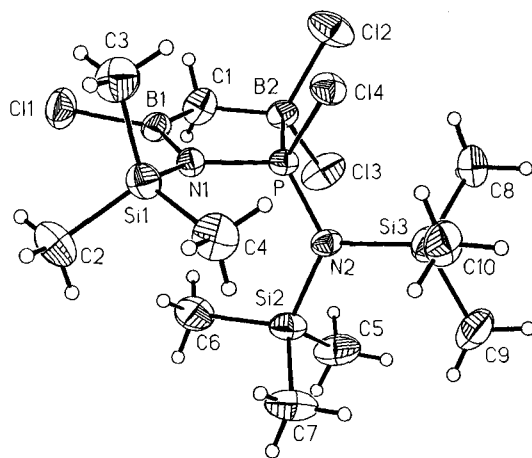


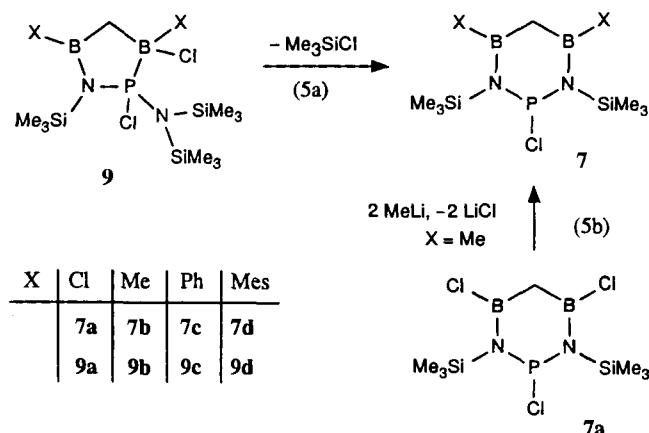
Abb. 1. Struktur von **9a** im Kristall. ORTEP-Plot mit Schwingungsellipsoiden (30%). Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome weggelassen. – *Ausgewählte Bindungslängen* [Å]: P–B2 2.003(6), P–N1 1.684(4), P–N2 1.635(4), P–Cl4 2.032(2), B2–C1 1.591(9), B2–Cl2 1.838(7), B2–Cl3 1.837(8), B1–C1 1.529(9), B1–C11 1.770(6), B1–N1 1.435(7), N1–Si1 1.811(5), N2–Si2 1.809(5), N2–Si3 1.824(4). – *Ausgewählte Bindungswinkel* [°]: B2–P–N1 100.7(2), Cl4–P–B2 110.4(2), B2–P–N2 121.7(2), N1–P–N2 114.3(2), P–B2–C1 99.2(4), P–B2–Cl2 109.4(4), P–B2–Cl3 108.8(3), Cl3–B2–Cl2 109.9(4), B1–C1–B2 110.9(5), C1–B1–N1 120.6(5), Cl1–B1–C1 119.6(4), Cl1–B1–N1 119.8(4), Si1–N1–B1 124.6(4), P–N1–B1 107.9(3), P–N1–Si1 125.4(2), P–N2–Si2 122.3(2), P–N2–Si3 118.2(2), Si2–N2–Si3 117.8(2).

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **9a** waren vergleichbare P–B(2)–C(1)–H-Torsionswinkel abgeleitet worden, die zu praktisch gleichen vicinalen P,H-Kopplungen führen sollten. In der Tat unterscheiden sich die Winkel mit $\tau = 113.4(3)$ und $127.9(2)^\circ$ nicht so stark, als daß sie sich durch die Flexibilität des Moleküls in Lösung nicht weiter angleichen könnten. Dadurch werden die Isochronie der Methylenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum und die Größe der ³J(P–B–C–H)-Kopplungskonstante plausibel.

Diazaphosphadiborinane

Synthese

Durch Erhitzen der Azaphosphoniaborataborolidine **9** wird Trimethylsilylchlorid abgespalten. Dabei entstehen, wie sich anhand der NMR-Spektren zeigen läßt, die Diazaphosphadiborinane **7** (Gl. 5a).



7a und **7b** werden durch Kurzwegdestillation der Vorstufen **9a, b** bei 10^{-2} Torr und ca. 100°C erhalten. Dabei gewinnt man **7a** mit 43 und **7b** sogar mit bis zu 85% Ausbeute als farblose, niedrig schmelzende Feststoffe. **7b** bildet sich auch langsam beim mehrwöchigen Stehenlassen von **9b** bei Raumtemperatur. Die Ausbeute des danach durch fraktionierende Kristallisation erhaltenen Produkts beträgt dann aber nur $\approx 40\%$. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es somit erforderlich, die Sechsring-Verbindungen im Zuge ihrer Bildung aus dem Zersetzungsbereich zu entfernen. Andernfalls gehen sie unter Abspaltung von weiterem Trimethylsilylchlorid in eine polymere, gelbe Masse über. Diese enthält noch Chlorid, d.h. die weitere Abspaltung von Trimethylchlorsilan erfolgt unvollständig. Eine Isolierung der phenyl- bzw. mesitylsubstituierten Diazaphosphadiborinane **7c, d** gelang wegen ihrer geringen Flüchtigkeit auf diesem Wege nicht. Ihre Bildung läßt sich zwar ¹¹B- und ³¹P-NMR-spektroskopisch erkennen, als flüchtiges Produkt wird jedoch nur Trimethylsilylchlorid erhalten. Alle Versuche, **9c** durch Erhitzen sowohl in Substanz als auch in Lösung (Toluol) vollständig in **7c** umzuwandeln und dieses zu isolieren, scheiterten. Stets fiel eine gelbe Masse an, aus der sich das Diazaphosphadiborinan weder durch Kristallisation noch durch Sublimation abtrennen ließ.

Die Darstellung von **7c, d** sollte jedoch durch Umsetzung von **7a** mit 2 Äquivalenten Aryllithium (Aryl = Ph, Mes) gelingen, denn auf diesem Wege läßt sich **7b** aus **7a** und Methyllithium erhalten (Gl. 5b). Allerdings betrug die Ausbeute an **7b** in diesem Fall nur 48%.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren von **7a, b** sind im Unterschied zu den Vorläuferverbindungen **9a, b** recht einfach und legen C_s -Symmetrie nahe. Die ¹¹B-Resonanz des dreifach koordinierten Bors liegt relativ zu den Vorstufen **9a, b** um 3–4 ppm

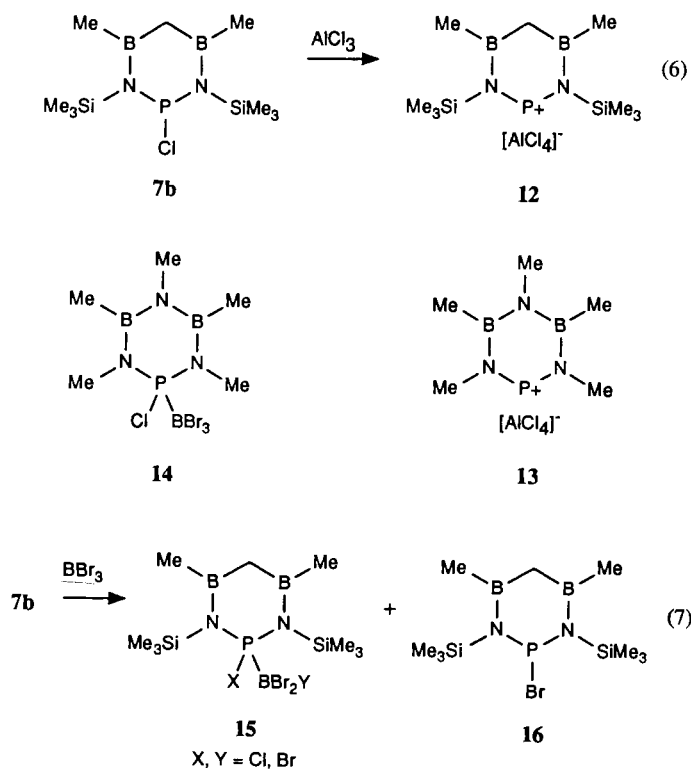
bei höherem Feld. Dies erklärt sich aus einem geringeren Elektronen zug des λ^3 -Phosphors in den Sechsring-Verbindungen im Vergleich zu dem positiv geladenen λ^4 -Phosphorzentrum in **9**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum äußert sich die Verringerung der Koordinationszahl von vier nach drei in einer vergleichsweise geringen Entschirmung um 22 (**7a**) bzw. 3 ppm (**7b**). Analoges gilt für zahlreiche Phosphan-BH₃-Addukte [z. B. (Me₂N)₃P-BH₃: $\delta = 102.5$, (Me₂N)₃P: $\delta = 122.5$]^[8]. Dadurch, daß in **7a** und **7b** die Bor-Atome nicht mehr in direkter Nachbarschaft zum Phosphor-Zentrum stehen und damit die direkte P,B-Kopplung entfällt, sind die ^{31}P -Signale deutlich schärfer. $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{29}\text{Si}$ zeigen erwartungsgemäß keine nennenswerten Änderungen gegenüber den **9**-Vorstufen. Hingegen erfährt $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ eine deutliche Erhöhung von etwa 7 auf 33.0 (**7a**) bzw. 37.5 Hz (**7b**). Auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wird der Trend zur stärkeren Kopplung mit dem Phosphor-Kern deutlich. Im Unterschied zu den Vorstufen findet man in ihnen nämlich die $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ - und $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung für die SiMe₃-Gruppen. Dagegen ist die Kopplung des Methylen- ^{13}C -Kerns mit dem Phosphor-Kern nicht mehr erkennbar. Die Methylenprotonen koppeln nur mehr schwach mit dem Phosphor-Kern [$^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 3-4$ Hz]. Zum Vergleich: bei **9a** beträgt $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ immerhin 22 Hz. Daher ist anzunehmen, daß in den Addukt-Vorstufen die Transmission der H,P- bzw. der C,P-Kopplung hauptsächlich über das tetrakoordinierte Bor-Atom erfolgt.

Die Massenspektren von **7a, b** zeigen große Ähnlichkeit zu jenen der Vorstufen **9a, b**. In allen Fällen findet man das Molekül-Ion, und zwar auch in den Massenspektren von **9c** und **9d**. Die Ähnlichkeit der Zerfallsmuster legt nahe, daß auch im Massenspektrometer die Abspaltung von Me₃SiCl aus den Heterocyclen **9** von einer Umlagerung des Ringgerüsts in einen Sechsring begleitet wird.

Reaktionen

Die chemischen Eigenschaften der Diazaphosphadiborane wurden am Beispiel von **7b** untersucht. Durch Umsetzung mit dem Chlorid-Akzeptor AlCl₃ gelingt es, aus **7b** das Phosphenium-Salz **12** herzustellen, ein Analogon des 1,3,5,2,4,6-Triazaphospheniadiborinan-tetrachloroaluminats **13**^[19] (Gl. 6).

Die Bildung von **12** läßt sich NMR-spektroskopisch leicht an der charakteristischen Tieffeld-Verschiebung der ^{31}P -Resonanz von $\delta = 145$ nach 357 erkennen^[20]. Der ^{31}P -Kern in **12** ist sogar um 55 ppm stärker entschirmt als das P-Zentrum von **13** ($\delta = 302$). Der Grund hierfür liegt in der Silyl-Substitution der Stickstoff-Zentren. Amino-Gruppen stabilisieren die positive Ladung des Phosphenium-Ions durch N-P- π -Bindung^[21]. Bei **12** konkurrieren jedoch neben den Bor-Atomen auch die Me₃Si-Gruppen um das freie Elektronenpaar am Stickstoff-Atom, wodurch die π -Rückbindung zum Phosphenium-Zentrum wesentlich geschwächt wird. Der stärkere Elektronen zug des Phosphorkations führt auch im ^{14}N -NMR-Spektrum zu einer signifikanten Entschirmung von $\delta = -246$ auf -186 beim Übergang von **7b** zu **12**. Das ^{14}N -NMR-Signal von **12** ist



durch $^1J(^{31}\text{P}^{14}\text{N})$ -Kopplung zu einem Dublett aufgespalten. Dem entspricht die Quintett-Feinstruktur der ^{31}P -Kernresonanz (Abb. 2), eine Folge der Kopplung des Phosphorkerns mit zwei benachbarten ^{14}N -Kernen ($I = 1$). Die Multiplettstruktur wird allerdings erst erkennbar, wenn das Signal im „line-narrowing“-Verfahren aufgeschärft wird. In der Literatur ist unseres Wissens bislang noch kein Beispiel einer Kopplung zwischen P- und N-Kernen in Phosphenium-Ionen erwähnt worden. Zum Vergleich bieten sich Iminophosphane und 1,2-Azaphosphole an, die ebenfalls ein $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor-Atom besitzen, und von denen einige wenige $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ -Kopplungskonstanten bestimmt worden sind. Umgerechnet entspricht $^1J(^{31}\text{P}^{14}\text{N}) = 51$ Hz in **12** einem Wert von 72 Hz für $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$. Dieser Wert liegt damit im unteren Grenzbereich für Iminophosphane (69–94 Hz) und 1,2-Azaphosphole (78–93 Hz)^[20]. Dies bestätigt den Dop-

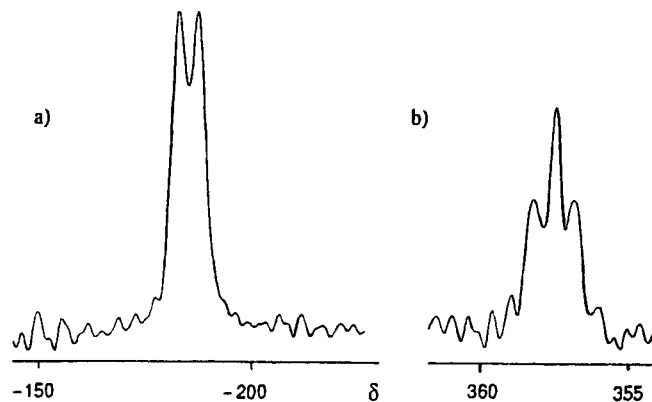


Abb. 2. a) ^{14}N - und b) ^{31}P -NMR-Spektrum des Phosphenium-Ions **12** nach Signalaufschärfung durch das „line-narrowing“-Verfahren

pelbindungscharakter der P–N-Bindung im Phosphenium-Ion **12** und damit die N–P- π -Bindung. $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{29}\text{Si}$ werden durch das Abspalten eines Chlorid-Ions aus **7b** kaum beeinflusst: Die ^{11}B -Resonanz von **12** ist im Vergleich zu **7b** um etwa 2 ppm, die von ^{29}Si um etwa 10 ppm zu tieferem Feld verschoben.

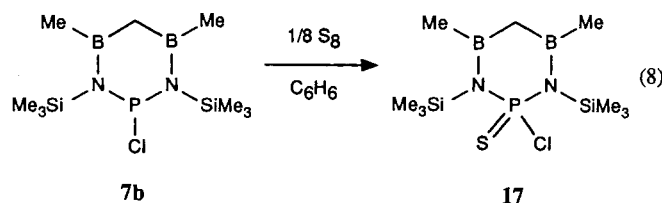
Die Umsetzung von **7b** mit Lewisäuren wie BBr_3 und BCl_3 , die im Vergleich zu AlCl_3 schlechtere Chlorid-Akzeptoren sind, führt nicht zum Phosphenium-Ion, sondern zu einem Lewis-Säure-Base-Addukt, in Analogie zu dem Addukt **14**^[19]. Setzt man nämlich **7b** mit BBr_3 in Dichlormethan nach Gl. (7) um, läßt sich NMR-spektroskopisch ein Produkt **15** mit einer koordinativen Phosphor-Bor-Bindung nachweisen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt u. a. ein Dublett für tetrakoordiniertes Bor bei $\delta = -10.9$ mit $^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 178$ Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein partiell relaxiertes 1:1:1:1-Quartett bei $\delta = 91$ gefunden. Allerdings bildet sich das Addukt **15** nur zu etwa 20%. Die Hauptreaktion führt unter Chlor-Brom-Austausch zu dem Diazaphosphadiborinan **16**. Dies beweist die ^{31}P -Kernresonanz bei $\delta = 162$, die im Vergleich zu **7b** um 17 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. So ist auch bei den Bis(dimethylamino)halogenphosphanen der ^{31}P -Kern der Bromverbindung weniger abgeschirmt [$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}$: $\delta = 184$ ^[20b]] als in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ ($\delta = 159$ ^[12]). Das Signal höchster Intensität im ^{11}B -NMR-Spektrum liegt bei $\delta = 59$, was für dreifach koordinierte Bor-Atome sowohl im Addukt **15** als auch in **16** zu erwarten ist. Ferner findet man eine breite Resonanz bei $\delta^{11}\text{B} \approx 40$, die auf freies BBr_3 bzw. ClBBR_2 hinweist^[22]. Aus den ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren geht jedoch nicht hervor, welches dieser Halogenborane an das Phosphor-Zentrum koordiniert ist. Auch ist ungeklärt, ob das Borhalogenid an das P-Atom von **7b** oder **16** gebunden ist. Ein zweites Quartett sehr geringer Intensität im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta \approx 66$) belegt, daß in geringem Umfang ein zweites Addukt entsteht.

Durch Umsetzung von **7b** mit BBr_3 in Pentan konnte ein Reaktionsprodukt, mutmaßlich das P–B-1:1-Addukt, ausgefällt werden. Es gelang jedoch nicht, den Niederschlag unzersetzt NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Löst man ihn in Dichlormethan, wird die koordinative P–B-Bindung zum Teil gebrochen, denn im ^{31}P -NMR-Spektrum läßt sich als Hauptkomponente **16** nachweisen. Das Massenspektrum belegt, daß der Adduktbildung zu **15** teilweise ein Halogen-austausch vorausgegangen ist, da man mit geringer Intensität die Radikal-Ionen der beiden Sechsringe **7b** und **16** in etwa gleichem Verhältnis findet. Somit wird vom Addukt leicht $\text{BBr}_{3-n}\text{Cl}_n$ abgespalten. Für das Addukt **14** keine ^{31}P -NMR-Resonanz angegeben^[19], und aus den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten läßt sich nicht schließen, ob nicht auch in diesem Fall ein Produktgemisch vorliegt. Das hier beschriebene Ergebnis zeigt, daß mit dieser Möglichkeit gerechnet werden muß.

Die Bildung von gemischt halogenierten P–B-Addukten sollte sich durch BCl_3 als Lewis-Säure vermeiden lassen. Bei der Umsetzung von **7b** mit BCl_3 wird jedoch kein Addukt des Phosphans **7b** mit BCl_3 erhalten. Nach einer Stunde Reaktionszeit findet man im ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum hauptsächlich die Resonanzen der Edukte. Jedoch tritt langsam eine Ringspaltung ein, vermutlich eingeleitet durch ei-

nen Angriff des Bortrichlorids auf eines der Stickstoff-Atome. Die Reaktion verläuft dem ^{31}P -NMR-Spektrum zufolge uneinheitlich: Man findet zahlreiche Signale im Bereich $\delta = 70-188$.

Mit Schwefel läßt sich **7b** gemäß Gl. (8) glatt zum Phosphansulfid **17** oxidieren. Dessen NMR-Spektren sind nur insofern bemerkenswert, als die Methylenprotonen, die in **7b** isochron absorbieren, in **17** durch die Tetrakoordination des Phosphors magnetisch unterscheidbar werden. Sie spalten durch geminale H-H-Kopplung jeweils zu einem Dublett auf, wohingegen eine Kopplung mit dem Phosphor-Kern nicht zu erkennen ist.



Ausblick

Die Untersuchungen zeigen, daß sich Amino(imino)phosphane zum Aufbau von Diazaphosphadiborinanen eignen. Dabei ließ sich erstmals die Zwischenstufe der Reaktion, das Haloborierungsprodukt, in Form des intramolekularen Phosphan-Boran-Addukts **7** abfangen. Durch Verwendung anderer Verbindungen mit zwei oder mehr Lewis-aciden Zentren anstelle der Diborylmethane sollten sich prinzipiell weitere Heterocyclen mit einer N–P–N-Struktureinheit synthetisieren lassen.

Wir danken Herrn R. Janner und S. Nerdinger für experimentelle Mithilfe, Herrn Dr. G. Linti für Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse, Herrn P. Maier, Frau Dr. M. Thomann und Herrn Dr. M. Wagner für NMR-Messungen, Herrn Dr. K. Karaghiosoff für Spektrensimulationen und Frau D. Ewald für die Massenspektren. Ferner danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF und der Chemetall GmbH für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff in Standard-Schlenktechnik ausgeführt. Die Lösungsmittel kamen wasserfrei zum Einsatz und wurden unter Stickstoff aufbewahrt. — Nach Literaturvorschrift wurden dargestellt: [Bis(trimethylsilyl)amino]-(trimethylsilylimino)phosphan (**1**)^[23], Bis(dichlorboryl)methan (**6a**)^[24] sowie Bis[chlor(dimethylamino)boryl]methan^[25]. Die Darstellung der Bis[chlor(organyl)boryl]methane **6b–d** erfolgte aus **6a** durch Umsetzung mit SnMe_4 , SnPh_4 bzw. Me_3Li ^[26]; alle übrigen Chemikalien und Lösungsmittel waren Handelsprodukte, die vor Gebrauch gereinigt und getrocknet wurden. — NMR: Bruker AC-P 200 (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P), Jeol GSX 270 (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), Jeol FX 90Q (^1H), Jeol EX-400 (^1H , ^{13}C), Standards: CDCl_3 intern bzw. C_6D_6 intern (^1H , ^{13}C), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern (^{11}B), NH_4NO_3 extern (^{14}N), $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ extern (^{27}Al), TMS extern (^{29}Si), 85proz. H_3PO_4 extern (^{31}P), chemische Verschiebungen δ mit positivem Vorzeichen bei Tieffeldlage relativ zum Standard. — IR: Varian FT-IR-Spektrometer. — MS: Varian Atlas-CH 7. — Elementaranalysen: mikroanalytisches Labor des Instituts.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3,5-trichlor-1-(trimethylsilyl)-1,2,3,5-azaphosphoniaborataborolidin (**9a**): 9.63 g (34.6 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) werden in 10 ml Hexan gelöst und unter Rühren zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 6.39 g (36.0 mmol) $\text{H}_2\text{C}(\text{BCl}_2)_2$ (**6a**) in 50 ml Hexan getropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, der nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. abgefrittet und bei 10^{-2} Torr getrocknet wird. Ausb. 12.3 g **9a** (78%), Schmp. $98-105^\circ\text{C}$. — Röntgenfähige Kristalle bilden sich aus der Mutterlauge nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemp. — NMR: $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.51 [d, $^4J(^1\text{P}^1\text{H}) = 22$ Hz, 2H, CH_2], 0.53, 0.30, 0.22 (s, 9H, SiMe_3). — $\delta^{11}\text{B}$ (Hexan): 51.8 (s, 1B, NB), 4.2 [d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 114$ Hz, 1B, PB]. — $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3 , 228 K): 24.9 [d, $^2J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 42$ Hz, CH_2], 6.0, 5.6 [s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 2.7 (BNSiMe₃). — $\delta^{14}\text{N}$ (CDCl_3): -244. — $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): 17.1 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 7$ Hz, BNSiMe₃], 15.9, 13.7 [s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. — $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3): 123 (part. relax. Quartett). — MS (70 eV): m/z (%) = 454 (15) [M^+], 439 (6) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 419 (8) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 359 (100) [419 - $\text{ClB}=\text{CH}_2$], 346 (46) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiCl}$ und 419 - SiMe_3 ($m^* = 285.7$)].

$\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{PSi}_3$ (456.0) Ber. C 26.34 H 6.41 N 6.14
Gef. C 25.59 H 6.57 N 5.88
Molmasse 454 (MS, ^{11}B , ^{28}Si , ^{35}Cl)

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-chlor-3,5-dimethyl-1-(trimethylsilyl)-1,2,3,5-azaphosphoniaborataborolidin (**9b**): Bei -78°C versetzt man 11.0 g (80.1 mmol) $\text{H}_2\text{C}[\text{B}(\text{Me})\text{Cl}]_2$ (**6b**) in 50 ml Pentan mit 22.3 g (80.0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) in 50 ml Pentan. Man entfernt dann das Kühlbad und läßt auftauen und solange bei Raumtemp. rühren, bis sich die gelbe trübe Reaktionsmischung vollständig entfärbt hat. Das Lösungsmittel und überschüssiges **6b** werden bei $-30^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr vollständig abkonzentriert, wobei man 33.3 g **9b** (quantitativ, bezogen auf **1**) als farblosen Feststoff erhält. Schmp. $51-55^\circ\text{C}$. — NMR: $\delta = \delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 0.95, 0.92 [je m_c (s. Tab. 1), je 1H, CH_2], 0.66 [d, $^3J(^1\text{P}^1\text{H}) = 24$ Hz, 3H, PBMe], 0.60 (s, 3H, NBMe), 0.42, 0.31, 0.27 (je s, 9H, NSiMe₃). — $\delta^{11}\text{B}$ (Pentan): 62.5 (s, 1B, NB), 1.6 [d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 42$ Hz, 1B, PB]. — $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3 , 250 K): 25.2 [d, $^2J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 51$ Hz, CH_2], 11.1 (s, NBMe), 9.3 (s, PBMe), 6.0, 5.8 [je s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 3.2 (s, BNSiMe₃). — $\delta^{14}\text{N}$ (CDCl_3): -240. — $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): 12.2 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 7$ Hz, BNSiMe₃], 13.0 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 1$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 11.5 [s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. — $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3): 140. — MS (70 eV): m/z (%) = 414 (2) [M^+], 399 (5) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 379 (1) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 306 (30) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiCl}$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PSi}_3$ (415.2) Ber. C 34.72 H 8.50 N 6.75
Gef. C 34.00 H 8.75 N 6.78
Molmasse 415 (MS, ^{11}B , ^{28}Si , ^{35}Cl)

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-chlor-3,5-diphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2,3,5-azaphosphoniaborataborolidin (**9c**): Zu 3.69 g (14.2 mmol) $\text{H}_2\text{C}[\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}]_2$ (**6c**) in 30 ml Pentan werden bei Raumtemp. 3.94 g (14.2 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) in 30 ml Pentan getropft. Nach Abfritten des entstandenen Niederschlags und Trocknen bei 10^{-2} Torr erhält man 4.51 g **9c** (74%) als farbloses Pulver. Schmp. $142-144^\circ\text{C}$. — NMR: $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 7.57 (m_c , 2H, Ar-H), 7.45 (m_c , 5H, Ar-H), 7.34 (m_c , 2H, Ar-H), 7.27 (m_c , 1H, Ar-H), 1.51, 1.23 [je m_c (s. Tab. 1), je 1H, CH_2], 0.63, 0.59 [je s, 9H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 0.23 (s, 9H, BNSiMe₃). — $\delta^{11}\text{B}$ (Toluol, 373 K): 60.6 (s, 1B, NB), 3.0 [d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 44$ Hz, 1B, PB]. — $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 145.1 [d, $^3J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 7$ Hz, NB-*i*-Ph], 142.5 [d, $^2J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 14$ Hz, PB-*o*-Ph], 133.1 [d, $^3J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 6$ Hz, PB-*o*-Ph], 129.7 (s, NB-*o*-Ph), 128.4 (s, NB-*p*-Ph), 127.6 (s, NB-*m*-Ph), 127.1 [d, $^4J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 2$ Hz, PB-*m*-Ph], 126.4 [d, $^5J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 4$ Hz, PB-*p*-Ph], 26.6 [228 K, d, $^2J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 50$ Hz, CH_2], 6.2, 5.8 [je s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 3.7 (s, BNSiMe₃). — $\delta^{14}\text{N}$ (CDCl_3): -245. — $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): 14.3 [d,

$^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 7$ Hz, BNSiMe₃], 13.9 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 1$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 12.0 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 2$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. — $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl_3): 134. — MS (70 eV, 65°C): m/z (%) = 538 (9) [M^+], 430 (14) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiCl}$].

$\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PSi}_3$ (539.3) Ber. C 49.00 H 7.29 N 5.19
Gef. C 46.60 H 7.36 N 5.12
Molmasse 538 (MS, ^{11}B , ^{28}Si , ^{35}Cl)

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-chlor-3,5-dimesityl-1-(trimethylsilyl)-1,2,3,5-azaphosphoniaborataborolidin (**9d**): Wie für **9c** beschrieben erhält man aus 4.43 g (12.8 mmol) $\text{H}_2\text{C}[\text{B}(\text{Mes})\text{Cl}]_2$ (**6d**) in 25 ml Hexan und 3.58 g (12.8 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) in 10 ml Hexan nach ca. 2 h Reaktionszeit bei Raumtemp. einen voluminösen farblosen Niederschlag, der abgefrittet, dreimal mit 10 ml Hexan gewaschen und bei 10^{-2} Torr getrocknet wird. Ausb. 3.88 g **9d** (48.6%), Schmp. $116-118^\circ\text{C}$. Die Reaktion gelingt nur, wenn wenig Lösungsmittel verwendet wird. — NMR (CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 6.81 (s, 1H, Ar-H), 6.79 (s, 3H, Ar-H), 2.63, 2.62 (je s, 3H, *p*-Ph-Me), 2.31, 2.29, 2.25 (je s, 3H, *o*-Ph-Me), 2.23 [d, $^5J(^1\text{P}^1\text{H}) = 2$ Hz, 3H, PB-*o*-Ph-Me], 1.88, 1.59 [je m_c (s. Tab. 1), je 1H, CH_2], 0.52 [s, sehr breit, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 0.27 (s, 9H, BNSiMe₃). — $\delta^{11}\text{B}$: 62.2 (s, 1B, NB), 3.4 (s, 1B, PB). — $\delta^{13}\text{C}$: 144.3, 144.2 (je s, *p*-Ph), 138.4 (s), 137.5 (s), 137.1 (s), 136.1 [d, $^3J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 4$ Hz, je *o*-Ph], 130.2, 130.1, 127.7, 127.4 (je s, *m*-Ph), 29.6 [d, $^2J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 51$ Hz, CH_2], 28.5, 28.4 (je s, *p*-Ph-Me), 24.0, 23.0, 21.1, 20.7 (je s, *o*-Ph-Me), 6.6 [s, breit, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 3.5 (s, BNSiMe₃). — $\delta^{29}\text{Si}$: 14.1 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 7$ Hz, BNSiMe₃], 13.8, 11.9 [je s, breit, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. — $\delta^{31}\text{P}$: 133. — MS (20 eV, 100°C): m/z (%) = 622 (2) [M^+], 607 (3) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 587 (3) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 514 (49) [$\text{M}^+ - \text{ClSiMe}_3$].

$\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PSi}_3$ (623.5) Ber. C 53.94 H 8.24 N 4.49
Gef. C 53.42 H 8.45 N 4.46
Molmasse 622 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl , ^{28}Si)

[Bis(trimethylsilyl)amino]brom[(dimethylboryl)(trimethylsilyl)-amino]phosphan (**10**): Bei -78°C tropft man 3.56 g (29.5 mmol) Me_2BBr in 20 ml Pentan zu 8.10 g (29.1 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) in 20 ml Pentan. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und kondensiert rasch das Lösungsmittel und überschüssiges Me_2BBr ab (10^{-2} Torr). Der Rückstand, ein farbloses Öl, wird aus wenig Pentan umgelöst. Bei Raumtemp. zersetzt sich **10** innerhalb von 2 h (^1H -NMR-Spektrum); bei -78°C kann es dagegen mehrere Wochen ohne Veränderung des Protonenspektrums aufbewahrt werden. — Ausb. 8.48 g **10** (73.0%), Schmp. $26-28^\circ\text{C}$. — NMR: $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 0.68 [d, $^4J(^1\text{P}^1\text{H}) = 2$ Hz, 6H, BMe_2], 0.46 [d, $^4J(^1\text{P}^1\text{H}) = 2$ Hz, 9H, BNSiMe₃], 0.33 [d, $^4J(^1\text{P}^1\text{H}) = 2$ Hz, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. — $\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6): 60.0. — $\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6): 14.8 (s, BMe_2), 3.8 [d, $^3J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 8$ Hz, BNSiMe₃], 3.7 [d, $^3J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 10$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. — $\delta^{14}\text{N}$ (C_6D_6): -238 (BN), -298 (PN). — $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl_3): 10.4 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 17$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 7.2 [d, $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 11$ Hz, BNSiMe₃]. — $\delta^{31}\text{P}$ (C_6D_6): 206. — MS (70 eV): m/z (%) = 278 (62) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{BBr}$], 263 (100) [278 - Me], 152 (26) [Me_3SiBr^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{BBBrN}_2\text{PSi}_3$ (399.35) Ber. C 33.08 H 8.33 N 7.01
Gef. C 31.24 H 8.49 N 6.68
Molmasse 278 [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{BBr}$]

2,4,6-Trichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4,6-diazaphosphadiborinan (**7a**): Durch Kurzwegdestillation (Ölbadtemp. 160°C , 10^{-2} Torr) erhält man aus 0.40 g **9a** 0.13 g (43%) **7a**, das bei Raumtemp. als viskose, farblose Flüssigkeit kondensiert und rasch erstarrt. In einer Kühlfalle (-196°C) wird Me_3SiCl ($\delta^1\text{H} = 0.38$) ausgefroren. **7a** erweist sich als NMR-spektroskopisch sauber. Es wird aus etwa 1 ml Pentan umgelöst. Schmp. $60-61^\circ\text{C}$. — NMR: $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.68 [d, $^4J(^1\text{P}^1\text{H}) = 4$ Hz, 2H, CH_2], 0.33 [d, $^4J(^1\text{P}^1\text{H}) = 3$ Hz, 18H, SiMe_3]. — $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 47.8. — $\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6): 24.0 (s, CH_2),

2.0 [d, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 15 \text{ Hz}$, SiMe₃]. — $\delta^{14}\text{N}$ (CDCl₃): —246. — $\delta^{29}\text{Si}$ (CDCl₃): 15.7 [d, $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 33 \text{ Hz}$]. — $\delta^{31}\text{P}$ (C₆D₆): 145. — MS (70 eV): m/z (%) = 346 (13) [M^+], 331 (22) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 311 (23) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

C₇H₂₀B₂Cl₃N₂PSi₂ (347.4) Ber. C 24.20 H 5.80 N 8.06
Gef. C 23.99 H 5.98 N 7.76
Molmasse 346 (MS, ^{11}B , ^{28}Si , ^{35}Cl)

2-Chlor-4,6-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4,6-diazaphosphadiborinan (7b)

a) 6.0 g (14 mmol) **9b** werden 2 Wochen bei Raumtemp. in 10 ml Pentan gerührt. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen bleibt ein bräunlicher Rückstand, der aus etwa 10 ml Pentan umkristallisiert wird. Man isoliert 0.7 g **7b** in farblosen, nadelförmigen Kriställchen. Nach Einengen der Mutterlauge werden bei —78 °C weitere 1.2 g **7b** erhalten. Gesamtausbeute 1.9 g (43%).

b) Aus 33.2 g (80.0 mmol) **9b** erhält man durch Kurzwegdestillation (Ölbadtemp. 140–150 °C) 24.2 g (98.7%) **7b** als Rohprodukt. Die rasche Abspaltung von Me₃SiCl führt zu starkem Schäumen während der Destillation. In einer nachgeschalteten Kühlfalle (—196 °C) werden 8.67 g (100%) Me₃SiCl ($\delta^1\text{H} = 0.38$) auskondensiert. Erneute Destillation der Rohprodukte in einer Mikrodestillationsapparatur bei 75–80 °C/10^{–2} Torr (Ölbadtemp. 90–100 °C) ergibt 18.7 g **7b** (76.2%) als farblose Flüssigkeit, die bei Raumtemp. rasch erstarrt. In einem weiteren Versuch (Ausb. 85%) war das Produkt flüssig und nach Redestillation geringfügig verunreinigt (^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle). Es wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Schmp. 45–48 °C. — NMR (CDCl₃): $\delta^1\text{H}$: 1.41 [d, $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 3 \text{ Hz}$, 2H, CH₂], 0.65 (s, 6H, BMe), 0.32 [d, $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 3 \text{ Hz}$, 18H, SiMe₃]. — $\delta^{11}\text{B}$: 59.3. — $\delta^{13}\text{C}$: 28.7 (s, CH₂), 11.0 (s, BMe), 2.5 [d, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 15 \text{ Hz}$]. — $\delta^{14}\text{N}$: —246. — $\delta^{29}\text{Si}$: 11.2 [d, $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 38 \text{ Hz}$]. — $\delta^{31}\text{P}$: 145. — MS (70 eV): m/z (%) = 306 (24) [M^+], 291 (17) [$\text{M}^+ - \text{Me}$ ($m^* = 276.7$)], 271 (17) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

C₉H₂₆B₂ClN₂PSi₂ (306.5) Ber. C 35.26 H 8.55 N 9.14
Gef. C 33.10 H 8.16 N 8.88
Molmasse 306 (MS, ^{11}B , ^{28}Si , ^{35}Cl)

c) 2.1 g (6.1 mmol) **9a** in 10 ml Hexan werden bei —78 °C unter Rühren mit 7.5 ml (12.1 mmol) einer 1.61 M LiMe-Lösung in Ether versetzt. Nach dem Auftauen lag ein farbloser Niederschlag vor, der nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. abgefrittet wird. Vom Destillat entfernt man i. Vak. das Lösungsmittel. Kurzwegdestillation des zurückbleibenden Öls bei 140–160 °C Badtemp./10^{–2} Torr ergab 0.9 g (48%) **7b** als farblose Flüssigkeit.

4,6-Dimethyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4,6-diazaphospheniadiborinan-tetrachloroaluminat (12): Zu einer auf —78 °C gekühlten Suspension von 1.24 g (9.30 mmol) AlCl₃ in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man 2.84 g (9.26 mmol) **7b** in 20 ml CH₂Cl₂. Man entfernt das Kühlbad und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen bei 10^{–2} Torr wird der feste Rückstand mit 30 ml Pentan versetzt. Unlösliches wird abgefrittet und nach zweimaligem Waschen mit 5 ml Pentan bei 10^{–2} Torr getrocknet. Man erhält 3.54 g **12** (87%), Schmp. 95 °C (Zers.), als farblores Pulver, das äußerst feuchtigkeitsempfindlich ist. {Hydrolyseprodukt: $\delta^{31}\text{P}$ (CDCl₃): 34.5 [d, $^1J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 713 \text{ Hz}$]. — NMR (CDCl₃): $\delta^1\text{H}$: 1.74 (s, 2H, CH₂), 0.99 (s, 6H, BMe), 0.63 [d, $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 3 \text{ Hz}$, 18H, SiMe₃]. — $\delta^{11}\text{B}$: 57.7. — $\delta^{13}\text{C}$: 32.4 (s, CH₂), 12.0 (s, BMe), 2.3 [d, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 13 \text{ Hz}$]. — $\delta^{14}\text{N}$: —186. — $\delta^{27}\text{Al}$: 100. — $\delta^{29}\text{Si}$: 21.0 [d, $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 25 \text{ Hz}$]. — $\delta^{31}\text{P}$: 357 [quint, $^1J(^{31}\text{P}^{14}\text{N}) = 51 \text{ Hz}$]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 509 \text{ cm}^{-1}$ (AlCl₄[–]), 1397 (BN), 849 (PN). — MS (70 eV): m/z (%) = 306 (62) [$\text{M} - \text{AlCl}_3$],

291 (30) [306 — Me], 271 (32) [306 — Cl], 231 (100) [$m^* = 174.4$], 211 (45) [$m^* = 164.3$].

C₉H₂₆AlB₂Cl₄N₂PSi (439.9)
Ber. C 24.57 H 5.96 N 6.37
Gef. C 22.14 H 5.64 N 5.40*
Molmasse 306 (MS [$\text{M}^+ - \text{AlCl}_3$], ^{11}B , ^{29}Si , ^{35}Cl)

* Wegen der außerordentlichen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von **12** wurde nur eine wenig befriedigende Elementaranalyse erhalten.

Umsetzung von 7b mit Bortribromid: Bei —78 °C wird eine Lösung von 1.04 g (3.41 mmol) **7b** in 10 ml CH₂Cl₂ mit 0.85 g (3.41 mmol) Bortribromid, gelöst in 5 ml CH₂Cl₂, versetzt. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen danach Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 59, 40$ und —11 [d, $^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 180 \text{ Hz}$] im Verhältnis 9:1:1 bzw. $\delta^{31}\text{P} = 162$ (Hauptsignal), 91 und 19. Nach der Zugabe eines weiteren Äquivalents BBr₃ wird im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein zusätzliches intensives Signal (50% der Gesamtintensität) bei $\delta = 21$ gefunden. Im ^{31}P -Kernresonanzspektrum weisen die drei Signale nunmehr etwa gleiche Flächenverhältnisse auf. Das Signal bei $\delta = 91$ ist ein Quartett [$^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 180 \text{ Hz}$]; daneben findet man ein weiteres intensitätsschwaches Quartett bei $\delta = 66$ [$^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 176 \text{ Hz}$].

Die Reaktion, in Pentan durchgeführt, liefert sofort einen farblosen Niederschlag (0.95 g, 50%). Schmp. 78–81 °C. — MS (70 eV): m/z (%) = 331 (1), [M^+ von **16**], 306 (1), [M^+ von **7b**]. Untersucht man den Niederschlag NMR-spektroskopisch in CDCl₃, findet man Signale bei $\delta^{31}\text{P} = 161, 65$ und 20 sowie $\delta^{11}\text{B} = 60$ und —6 (sehr breit).

C₉H₂₆B₃Br₃ClN₂PSi (557.1) Ber. C 19.40 H 4.70 N 5.03
Gef. C 18.83 H 4.57 N 3.64

2-Chlor-4,6-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4,6-diazaphosphadiborinan-2-sulfid (17): Zu 0.27 g (8.5 mmol) Schwefel (S) in 20 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 2.60 g (8.5 mmol) **7b** in 20 ml Benzol. Anschließend wird 72 h unter Rückfluß erhitzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt danach ein Signal bei $\delta = 67$. Das Lösungsmittel wird bei 10^{–2} Torr vollständig entfernt und der Rückstand in 15 ml Ether aufgenommen. Bei —78 °C fallen farblose Kristalle des Phosphansulfids **17** aus. Ausb. 2.09 g (73%), Schmp. 93–95 °C. — NMR (CDCl₃): $\delta^1\text{H}$: 1.52, 1.27 [je d, $^2J(^1\text{H}^1\text{H}) = (-)10.3$, 2H, CH₂], 0.72 (s, 6H, BMe), 0.51 (s, 18H, SiMe₃). — $\delta^{11}\text{B}$: 60.8. — $\delta^{13}\text{C}$: 30.0 (s, CH₂), 12.7 (s, BMe), 4.1 [d, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3 \text{ Hz}$, SiMe₃]. — $\delta^{14}\text{N}$: —231. — $\delta^{29}\text{Si}$: 12.8 [d, $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 6 \text{ Hz}$]. — $\delta^{31}\text{P}$: 67.6. — MS (70 eV): m/z (%) = 338 (7) [M^+], 323 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 303 (7) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 230 (3) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiCl}$].

C₉H₂₆B₂ClN₂PSSi₂ (338.6) Ber. C 31.93 H 7.74 N 8.27
Gef. C 28.02 H 6.64 N 7.18
(normiert auf N: C 32.27 H 7.65 N 8.27)
Molmasse 338 (MS, ^{11}B , ^{29}Si , ^{35}Cl)

Röntgenstrukturanalyse von 9a: Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung, Einkristalle aus Hexan. — **Kristallographische Daten**: C₁₀H₂₈B₂Cl₄N₂PSi₃, $M_r = 456.0$, farblose Kristalle der Dimension 0.27 × 0.21 × 0.50 mm³, $a = 16.217(5)$, $b = 15.571(4)$, $c = 9.330(2)$ Å, $V = 2356.0(11)$ Å³, orthorhombisch, Raumgruppe Pna2₁ (No. 33), $d_r = 1.286 \text{ Mg/m}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 952$, $\mu = 7.19 \text{ cm}^{-1}$. — **Datensammlung**: $T = 293 \text{ K}$, 2 Θ -Bereich: 2–50° in $\pm h, k, l$, variable Meßgeschwindigkeit: 1.8–29.3°/min, Scan-Bereich: 0.8°, 2 Kontrollreflexmessungen nach je 48 Intensitätsmessungen, 4566 gemessene Reflexe, davon 2214 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0249$) und 1670 beobachtete [$3\sigma(F)$]. ψ -Scans, min./max. Transmission: 0.6085/0.6714. — **Strukturlösung**

Tab. 2. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von **9a** und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$). U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
P	7883(1)	126(1)	9445	48(1)
Cl(4)	8441(1)	244(1)	11384(2)	68(1)
Si(3)	9236(1)	-1147(1)	9162(3)	74(1)
Si(1)	6392(1)	-490(1)	11264(3)	69(1)
Si(2)	7622(1)	-1348(1)	7394(3)	74(1)
Cl(3)	8386(1)	962(1)	6531(3)	106(1)
Cl(2)	8705(1)	1945(1)	9250(3)	111(1)
Cl(1)	5513(1)	1237(1)	9757(3)	97(1)
B(1)	6536(3)	939(4)	9321(8)	60(2)
B(2)	7989(4)	1217(4)	8324(8)	60(2)
C(1)	7050(4)	1515(4)	8340(8)	80(2)
C(4)	7029(4)	-1436(4)	11630(8)	97(3)
C(3)	6326(5)	177(4)	12911(8)	101(3)
N(1)	6877(2)	161(2)	9895(5)	51(1)
C(2)	5361(4)	-872(5)	10666(10)	112(3)
N(2)	8184(3)	-797(2)	8792(5)	54(1)
C(8)	9938(4)	-222(4)	9084(8)	87(3)
C(9)	9631(5)	-1907(5)	7808(10)	131(4)
C(10)	9280(4)	-1726(4)	10905(9)	100(3)
C(5)	8156(5)	-1264(4)	5623(8)	116(4)
C(6)	6596(4)	-887(5)	7086(9)	108(3)
C(7)	7505(5)	-2487(4)	7951(8)	119(4)

und Verfeinerung: SHELXTL-PLUS Programmsystem. Direkte Methoden, Lp- und empirische Absorptionskorrektur. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome in berechneten Positionen und mit einem Reitermodell in die Verfeinerung (full matrix least squares) einbezogen. Minimierte Größen: $w(\Delta F)^2$, Daten: Parameter = 8.4:1, $R = 0.0368$, $R_w = 0.0406$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006 F^2$, GOOF = 0.98, größter/kleinsten Differenzpeak: 0.25/-0.26 e/ \AA^3 [27].

* Herrn Professor Dr. Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] Beiträge zur Chemie des Bors, 211: E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 401–405.

[2] H. Nöth, W. Tinhofer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3806–3917.

[3] [3a] E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 34–35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 56–57. — [3b] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 415–425. — [3c] U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, *Monatsh. Chem.* **1976**, *107*, 939–943. — [3d] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1976**, *31*, 142–143.

[4] [4a] E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 758–759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 692. — [4b] E. Niecke, R. Kröher, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1979**, *34*, 837–842.

[5] O. J. Scherer, H. Conrad, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1981**, *36*, 515–517.

[6] B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, Bd. 13/3c, S. 403–405.

[7] Analog zur Darstellung von **7a** erhält man aus $\text{H}_2\text{C}(\text{BBr}_2)_2$ und **1** die entsprechende Br-substituierte Verbindung. Deren NMR-Daten unterscheiden sich nur wenig von jenen von **7a**. $\delta^{11}\text{B}$ (Hexan): 52.3, –3.1 [d, $^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 109 \text{ Hz}$], $\sigma^{31}\text{P}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 114 (part. relax. Quartett). Wird dagegen $t\text{Bu}-\text{N}=\text{P}-\text{N}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$ anstelle des Iminophosphans **1** mit $\text{H}_2\text{C}(\text{BCl}_2)_2$ umgesetzt, entsteht gemäß dem ^{11}B -NMR-Spektrum $\delta^{11}\text{B} = 58.7$ und 37.4 kein intramolekulares P–B-Addukt. Nach Rühren bei Raum-

temperatur (2 h) findet man im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Signale bei $\delta = 47.8$ und 45.4. Das läßt darauf schließen, daß eine Cyclisierung zu Diazaphosphadiborinanen eingetreten ist, wobei vermutlich sowohl Me_3SiCl aus auch $t\text{BuCl}$ abgespalten wurden.

[8] A. H. Cowley, M. C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6815–6821.

[9] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 305–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 309.

[10] J. Mason in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, New York, London, **1987**, Kap. 12.

[11] Obwohl formal *erythro*- und *threo*-Isomere auftreten können, wird in den NMR-Spektren hierauf keinerlei Hinweis gefunden.

[12] G. Mavel, *NMR Studies of Phosphorus Compounds*, Bd. 5b der Reihe *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Hrsg.: E. F. Mooney), Academic Press, London, New York, **1973**.

[13] *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Bd. 8 der Reihe *Methods in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH-Publishers, Inc., Deerfield Beach, Florida, **1987**.

[14] Dies belegt das ^1H -NMR-Spektrum von **7b**, denn die Kopplung $^4J(\text{P}-\text{N}-\text{B}-\text{C}-\text{H})$ besitzt nur einen geringen Betrag.

[15] Die Spektrensimulation wurde mit dem Programm Davin 2 am Leibnitz-Rechenzentrum, München, durchgeführt: D. S. Stephenson, G. Binsch, *QCPE* **1979**, *11*, 378; T. Dürst, D. S. Stephenson, G. Binsch in *The Program Library*, Science and Engineering Research Council, Daresbury, Warrington, **1981**, Bulletin No. 13.

[16] B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, Band 13/3c, S. 526.

[17] H. Hess, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1969**, *25*, 2342–2349.

[18] U. Wannagat, *Chem.-Ztg.* **1973**, *97*, 105–110.

[19] K. Barlos, H. Nöth, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1980**, *35*, 415–420.

[20] [20a] K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, Kapitel F. — [20b] *CRC Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data* (Hrsg.: J. C. Tebb), CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, **1991**.

[21] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.

[22] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Spektroskopie of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR-Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, **1978**; H. Nöth, E. Striedl, *Datenbank B-Base, Software-Entwicklungen Chemie* **1989**, *2*, 101.

[23] O. J. Scherer, H. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123–2125.

[24] W. Siebert, U. Ender, R. Schütze, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1985**, *43*, 996–997.

[25] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 608.

[26] B. Ederer, Dissertation, Universität München, **1991**.

[27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56425, der Namen der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.

[224/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 50732-21-3 / **6a**: 40710-68-7 / **6b**: 142294-90-4 / **6c**: 142294-91-5 / **6d**: 142294-92-6 / **7a**: 142294-94-8 / **7b**: 142294-95-9 / **9a**: 142295-01-0 / **9a** (Boran): 142294-98-2 / **9b**: 142295-02-1 / **9b** (Boran): 142294-99-3 / **9c**: 142319-24-2 / **9c** (Boran): 142295-00-9 / **9d**: 142295-03-2 / **9d** (Boran): 142319-23-1 / **10**: 142294-93-7 / **12**: 142295-05-4 / **15**: 142295-06-5 / **16**: 142294-96-0 / **17**: 142294-97-1 / **S₈**: 10544-50-0 / **BBr₃**: 10294-33-4 / **Me₂BBr**: 5158-50-9