

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ÜBER DIE UMSETZUNG VON *N,N,N'*-TRIMETHYLN-HALOGENPHOSPHINO-ETHYLENDIAMINEN MIT NATRIUMTETRAPHENYLBORAT UND ALUMINIUMCHLORID: DARSTELLUNG VON INTRAMOLEKULAREN KOMPLEXEN MIT λ^3 -PHOSPHOR(III)

Wilfried Becker^a; Dietmar Schomburg^b; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30 ^b Gesellschaft für Biotechnologische Forschung m.b.H.,

To cite this Article Becker, Wilfried , Schomburg, Dietmar and Schmutzler, Reinhard(1989) 'ÜBER DIE UMSETZUNG VON *N,N,N'*-TRIMETHYLN-HALOGENPHOSPHINO-ETHYLENDIAMINEN MIT NATRIUMTETRAPHENYLBORAT UND ALUMINIUMCHLORID: DARSTELLUNG VON INTRAMOLEKULAREN KOMPLEXEN MIT λ^3 -PHOSPHOR(III)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 42: 1, 21 — 35

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908054872

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908054872>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ÜBER DIE UMSETZUNG VON N,N,N'-TRIMETHYL-N'-HALOGENPHOSPHINO- ETHYLENDIAMINEN MIT NATRIUMTETRAPHENYLBORAT UND ALUMINIUMCHLORID: DARSTELLUNG VON INTRAMOLEKULAREN KOMPLEXEN MIT λ^3 -PHOSPHOR(III)

WILFRIED BECKER,^a DIETMAR SCHOMBURG^b und
 REINHARD SCHMUTZLER^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

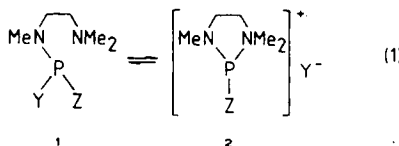
^b Gesellschaft für Biotechnologische Forschung m.b.H., Mascheroder Weg 1,
 D-3300 Braunschweig-Stöckheim

(Received June 20, 1988)

The reaction of $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ with Cl_3PCl_2 , CH_3OPCl_2 , and F_3CPCl_2 was found to proceed with formation of Me_3SiCl , and of the phosphorus-nitrogen bonded compounds, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CCl}_3)\text{Cl}$, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{OMe})]^+ \text{Cl}^-$ and $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CF}_3)\text{Cl}$. When the trimethylethylenediamino-substituted phosphines, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Me})\text{Cl}$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Bu}^t)\text{Cl}$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CCl}_3)\text{Cl}$, and the phospholidinium salts, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{OMe})]^+ \text{Cl}^-$, and $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{NEt}_2)]^+ \text{Cl}^-$ were allowed to react with sodium tetraphenylborate the ionic, intramolecularly coordinated compounds, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Me})]^+ [\text{BPh}_4]^-$, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})]^+ [\text{BPh}_4]^-$, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Bu}^t)]^+ [\text{BPh}_4]^-$, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CCl}_3)]^+ [\text{BPh}_4]^-$, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{OMe})]^+ [\text{BPh}_4]^-$, and $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{NEt}_2)]^+ [\text{BPh}_4]^-$ were formed. A more complex interaction was observed when $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CCl}_3)\text{Cl}$ was treated with AlCl_3 . The low-temperature ^1H -n.m.r. spectra of some of these compounds indicate two sets of doublets for the methylprotons of the diastereotopic NMe_2 groups. The x-ray determination of $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})]^+ [\text{BPh}_4]^-$ proves that the dimethylamino group in δ position, relative to phosphorus, forms a coordinative bond with the P(III) atom ($\text{P}-\text{N}$ 188.2 pm).

EINLEITUNG

In früheren Arbeiten^{1,2} wurde über intramolekulare Komplexe des Typs

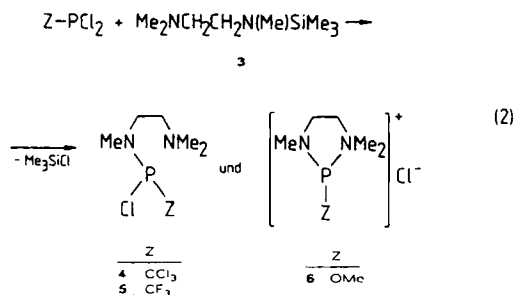


berichtet. Die Lage des Gleichgewichtes war dabei stark von den Liganden Z am Phosphor abhängig. Während mit $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Z} = \text{Me}$, Ph und ^tBu keine Wechsel-

wirkung erkennbar war, konnte für die Verbindungen mit $Z = \text{Cl}$, $Y = \text{Cl}$; $Z = \text{Br}$, $Y = \text{Br}$ und $Z = \text{NEt}_2$, $Y = \text{Cl}$ oder Br eine intramolekulare Donator-Akzeptorwechselwirkung nachgewiesen werden. Für die Verbindung mit $Y = Z = \text{Cl}$ ¹ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt die ebenfalls den salzartigen Charakter dieser Verbindung bestätigte. In einzelnen Fällen gelang es, die offenkettigen Halogenphosphino-trimethylethylendiamine durch Umsetzung mit Aluminiumchlorid zum Ringschluß entsprechend (1) zu veranlassen. So konnten von den Verbindungen mit $Z = \text{Me}$ und $Z = \text{Ph}$ die entsprechenden Tetrachloraluminat isoliert werden.² Diese ließen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, wie die Chloride bzw. Bromide mit $Z = \text{Cl}$, Br und NEt_2 , ein Dublett ($^3J(\text{HP})$ -Kopplung) für die Resonanz der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen erkennen. Die Umsetzung von Halogenphosphino-trimethylethylendiaminen **1** mit AlCl_3 kann aber auch zur Bildung von $\text{Me}_2\text{N-AlCl}_3$ -Addukten führen, so daß nicht zwangsläufig Salze des Typs **2** (mit $Y = [\text{AlCl}_4]$) gebildet werden müssen. Daher wurde nach einer möglichst allgemeinen Methode gesucht, um die kovalenten Verbindungen des Typs **1** in die entsprechenden Salze des Typs **2** zu überführen. Mit nichtkoordinierenden Anionen sollte die Rückreaktion $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{1}$ entsprechend Gl. (1) verhindert werden. Die beiden $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Methylgruppen müßten dann aufgrund ihres diastereotopen³ Charakters im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheidbar sein.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Analog zum bereits bewährten Syntheseweg^{1,4} konnten entsprechend Gl. (2) durch Umsetzung des silylierten Amins **3** mit den entsprechenden Dichlorphosphinen die offenkettigen Halogenphosphino-trimethylethylendiamine **4** und **5** bzw. die salzartige, intramolekular komplexierte Verbindung **6** erhalten werden.



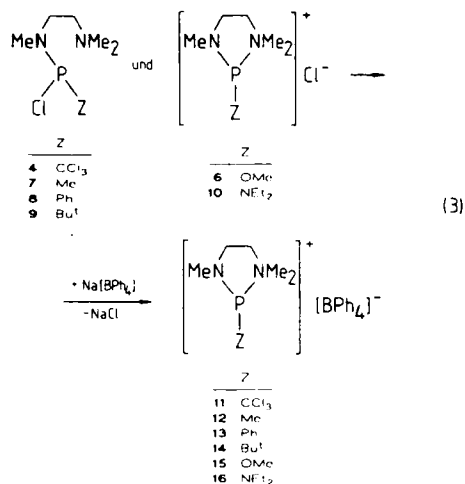
Verbindung **4** ($Z = \text{CCl}_3$) konnte als destillierbarer, niedrig schmelzender Feststoff isoliert werden. Verbindung **5** ($Z = \text{CF}_3$) fiel als destillierbare, extrem luftempfindliche, auch in abgeschmolzenen Ampullen nicht unzersetzt lagerfähige Flüssigkeit an. Die Methoxy-Verbindung **6** konnte als salzartiger, sich in Lösung allmählich zersetzender Feststoff erhalten werden. Während **4** und **5** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Singulett für die Protonen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe erkennen ließen, wurden die gleichen Protonen in **6** zum Dublett ($^3J(\text{HP})$ -Kopplung) aufgespalten (Tabelle I). Der kovalente Charakter von **4** und **5** wird

weiter durch das Löslichkeitsverhalten unterstrichen. Diese Verbindungen sind auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich, während sich **6** nur in polaren Solventien löst.

Beim Vergleich aller bisher synthetisierten Halogenphosphinotrimethylethylen-diamine fällt auf, daß nur dann eine intramolekulare Wechselwirkung entsprechend Gl. (1) im ^1H -NMR-Spektrum nachweisbar ist, wenn der Ligand Z mindestens ein nichtbindendes Elektronenpaar am direkt mit Phosphor verknüpften Atom aufweist ($Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{NEt}_2$). Diese Substituenten können durch Mesomerie (als (+M)-Substituenten) einen Teil der positiven Ladung des entsprechenden intramolekularen Komplexes aufnehmen, wodurch dieser stabilisiert wird. Eine Aktivierung des Akzeptorphosphoratoms durch stark elektronegative (−I)-Substituenten allein genügt offenbar nicht, wie das Vorliegen von **5** ($Z = \text{CF}_3$) als kovalente Verbindung zeigt. Für die CF_3 -Gruppe wird eine Elektronegativität (EN) von mindestens 3.3⁵ angegeben, während die analoge Verbindung mit $Z = \text{Cl}^1$, (EN = 3.2⁶), trotz geringerer Elektronegativität des Liganden, als salzartige Verbindung vorliegt.

In allen Halogenidsalzen vom Typ **2** wird im ^1H -NMR-Spektrum für die Resonanz der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen bei Raumtemperatur nur ein Dublett gefunden. Dieses Signal ließe sich als Mittelwertsignal der beiden zu erwartenden Dubletts der Protonen der diastereotopen Methylgruppen interpretieren. Demnach ist die Gleichgewichtsreaktion entsprechend Gl. (1) ein langsamer Prozeß gegenüber der Inversion an der tertiären NMe_2 -Gruppe und der Rotation um die $\text{CH}_2\text{—NMe}_2$ -Achse. Bei genügend langer Lebensdauer von Form **1**, Gl. (1) können durch Inversion am NMe_2 -Stickstoff, anschließende Rotation um die $\text{CH}_2\text{—NMe}_2$ -Achse und erneute Verdrängung von Cl^- die beiden Methylgruppen am Donatorstickstoffatom ihre Positionen austauschen, so daß im ^1H -NMR-Spektrum das beobachtete Mittelwertsignal resultiert.

Entsprechend (3) konnten die offenkettigen Verbindungen **4**, **7**, **8** und **9** in die Tetraphenylborate **11**, **12**, **13** und **14** überführt werden. Ebenso konnten durch



Austausch von Cl^- gegen $[\text{BPh}_4]^-$ in **6** und **10** die Salze **15** und **16** erhalten werden. Alle Tetraphenylborate fielen als gut kristallisierende, an trockener Luft

TABELLE I

¹H-, ³¹P-, ¹⁹F- und einige ¹³C-NMR-Daten der Chlorphosphinotrimethylethylendiamine Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(Z)Cl, **4** (Z = CCl₃) und **5** (Z = CF₃) und der komplexen Verbindungen [Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(OMe)]⁺ Cl⁻, **6** und [Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(Z)]⁺ [BPh₄]⁻, **11** (Z = CCl₃), **12** (Z = Me), **13** (Z = Ph), **14** (Z = Bu¹), **15** (Z = OMe), **16** (Z = NEt₂) und des Tetrachloraluminats [Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(CCl₃)⁺ [AlCl₄]⁻, **17**

Nummer	Formel	¹ H-NMR	³¹ P-NMR	Andere NMR-Daten
4 (Z = CCl ₃)		60 MHz (CH ₂ Cl ₂): 2.28, s, N(CH ₃) ₂ ; 2.5 m und 3.3 m, CH ₂ CH ₂ ; 2.93, d, ³ J(HP) = 6.6 Hz, NCH ₃ ,	24.3 MHz (CH ₂ Cl ₂): + 118.5.	
5 (Z = CF ₃)		400 MHz (CDCl ₃ /TMS int): 2.25, s, N(CH ₃) ₂ ; 2.37, m, 2.45, m, 3.12, m und 3.20, m, CH ₂ CH ₂ ; 2.83, d, ³ J(HP) = 6.9 Hz, NCH ₃ ,	81 MHz (CDCl ₃): 99.1, breites q, ² J(PF) <u>ca.</u> 98 Hz.	¹⁹ F-NMR, 188 MHz (CDCl ₃): -67.21, d, ² J(FP) = 81 Hz. ¹³ C-NMR, 101 MHz (CDCl ₃): 36.6, NCH ₃ ; 45.4, N(CH ₃) ₂ ; 53.7, d, ² J(CP) = 28.8 Hz, PN(Me)CH ₂ ; 57.1, d, ² J(CP) = 4.1 Hz, PNMe ₂ CH ₂ ; 127.2, dq, J(CP) = 52.4 Hz, J(CF) = 325.6 Hz, PCF ₃
6 (Z = OMe, X = Cl)		60 MHz (CH ₂ Cl ₂): 2.65, d, ³ J(HP) = 12 Hz, NCH ₃ ; 2.92, d, ³ J(HP) = 8 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 3.53, d, ³ J(HP) = 12 Hz, OCH ₃ ; 3.2-3.6, m, CH ₂ CH ₂ . 200 MHz (CD ₂ Cl ₂), bei -70°C: 2.81, d, ³ J(HP) = 12.3 Hz, NCH ₃ ; 3.09, d, ³ J(HP) = 11.4 Hz und 3.19, d, ³ J(HP) = 6.6 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 3.46, m, CH ₂ CH ₂ ; 3.72, d, ³ J(HP) = 12.6 Hz, OCH ₃ .	24.3 MHz (CH ₂ Cl ₂ , TMP ext.): + 160.1.	

11 (Z = CCl ₃ , X = [BPh ₄])	200 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): 3.03, d, ³ J(HP) = 11.9 Hz, NCH ₃ ; 3.05, d, ³ J(HP) = 13.9 Hz und 3.29, d, ³ J(HP) = 4.7 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 3.42, m, 3.67, m, 3.83, m und 4.22, m, CH ₂ CH ₂ .	81 MHz (CD ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.): + 130.2, "t", J(P) ¹⁴ N = 32 Hz.	¹³ C-NMR, 101 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): 37.6, d, ² J(CP) = 27.5 Hz, 49.5, d, ² J(CP) = 4.6 Hz und 53.4, d, ² J(CP) = 19.7 Hz, NCH ₃ , N(CH ₃) ₂ ; 52.9, d, ² J(CP) = 10.3 Hz, PN(Me)CH ₂ ; 62.3, PN(Me) ₂ CH ₂ ; 101.1, d, ² J(CP) = 126.0 Hz, CCl ₃ .
12 (Z = Me, X = [BPh ₄])	200 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): 1.46, ² J(HP) = 7.2 Hz, PCH ₃ ; 2.88, d, ³ J(HP) = 15.0 Hz, NCH ₃ ; 2.93, d, 8.4 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 3.8, m (1H), 3.5, m (2H) und 3.3, m (1H), CH ₂ CH ₂ . 200 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): -40°C: 1.42, d, ² J(HP) = 6.9 Hz, PCH ₃ ; 2.83, d, ³ J(HP) = 13.8 Hz, NCH ₃ ; 2.86, d, ³ J(HP) = 12.5 Hz und 2.91, d, ³ J(HP) = 5.4 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 3.8, m (1H) 3.5, m (2H) und 3.3, m (1H), CH ₂ CH ₂ .	81 MHz (CD ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.): + 184.8.	
13 (Z = Ph, X = [BPh ₄])	200 MHz (CD ₃ CN, TMS int.), bei -35°C: 2.54, d, ³ J(HP) = 5.8 Hz und 2.93, d, ³ J(HP) = 11.7 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 2.95, d, ³ J(HP) = 13.1 Hz, NCH ₃ ; 3.09, m (1H), 3.25, m (1H), 3.34, m (1H) und 3.96, m (1H), CH ₂ CH ₂ ; 7.59, m, C ₆ H ₅ .	162 MHz (CD ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.): + 162.4.	

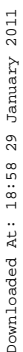
TABELLE I (Fortsetzung)

Nummer	Formel	¹ H-NMR	³¹ P-NMR	Andere NMR-Daten
14 (Z = Bu', X = [BPh ₄])		400 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): 1.10, d, ³ J(HP) = 14.07 Hz, C(CH ₃) ₃ ; 2.78, d, ³ J(HP) = 12.1 Hz und 2.97, d, ³ J(HP) = 4.4 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 2.82, d, ³ J(HP) = 12.2 Hz, NCH ₃ ; 3.09, m (1H), 3.42, m (1H), 3.54, m (1H) und 3.72, m (1H), CH ₂ CH ₂ .	162 MHz (CD ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.): + 190.9.	¹³ C-NMR, 75 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): 25.52, d, ² J(CP) = 18.5 Hz, C(CH ₃) ₃ ; 42.31, d, ² J(CP) = 42.3 Hz, C(CH ₃) ₃ ; 40.65, d, ² J(CP) = 31.2 Hz; 48.26, d, ² J(CP) = 5.5 Hz und 53.30, d, ² J(CP) = 19.2 Hz, N(CH ₃) ₂ , NCH ₃ ; 53.94, d, ² J(CP) = 8.9 Hz, PN(Me)CH ₂ ; 63.4, PN(Me) ₂ CH ₂ .
15 (Z = OMe, X = [BPh ₄])		200 MHz (CD ₃ CN, TMS int.), bei -30°C: 2.66, d, ³ J(HP) = 11.3 Hz und 2.81, d, ³ J(HP) = 6.5 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 2.80, d, ³ J(HP) = 12.0 Hz, NCH ₃ ; 3.23, m (1H) und 3.44, m (3H), CH ₂ CH ₂ ; 3.71, d, ³ J(HP) = 12.3 Hz, OCH ₃ .	81 MHz (CD ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.): + 160.6.	
16 (Z = NEt ₂ , X = [BPh ₄])		400 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): 1.06, t, ³ J(HH) = 7.1 Hz und 1.14, t, ³ J(HH) = 7.0 Hz, N(CH ₂ CH ₃) ₂ ; 2.57, d, ³ J(HP) = 11.8 Hz und 2.62, d, ³ J(HP) = 4.7 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 2.69, d, ³ J(HP) = 11.8 Hz, NCH ₃ ; 2.97, m (2H), 3.20, m, (5H) und 3.52, m, (1H), (CH ₂ CH ₃) ₂ , CH ₂ CH ₂ .	162 MHz (CD ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.): + 153.8.	

17 (Z = CCl ₃ , X = [AlCl ₄])	200 MHz (CD ₃ CN, TMS int.): 3.10, d, ³ J(HP) = 11.8 Hz, NCH ₃ ; 3.21, d, ³ J(HP) = 13.9 Hz und 3.42, d, ³ J(HP) = 4.7 Hz, N(CH ₃) ₂ ; 3.56, m, (1H), 3.92, m, (2H) und 4.37, m, (1H), CH ₂ CH ₂ ; und wenig intensives breites s, bei 2.74, und d, ³ J(HP) = 7.5 Hz, bei 2.91.	81 MHz (CD ₃ CN, H ₃ PO ₄ ext.): + 130.2, "t", J(P) ¹⁴ N = 33 Hz; und weniger intensives Signal bei + 118.5.	¹³ C-NMR (CD ₃ CN, TMS int.): 37.6, d, ² J(CP) = 27.2 Hz, 49.6, d, ² J(CP) = 4.8 Hz und 53.5, d, ² J(CP) = 19.5 Hz, N(CH ₃) ₂ , NCH ₃ ; 52.8, ² J(CP) = 10.4 Hz, N(Me)CH ₂ ; 62.2, N(Me) ₂ CH ₂ ; 101.1, J(CP) = 126.5 Hz, CCl ₃ ; und we- nig intensive Signale bei 44.9, CH ₃ und 55.9, CH ₂ , ohne erkennbare CP- Kopplung.
--	--	---	--

Verwendete Lösungsmittel und Standards: in Klammern hinter der Meßfrequenz; wenn kein Standard angegeben wurde, diente das Protonensignal des undeuterten Anteils des Lösungsmittels als Referenzsignal. ¹H-NMR-Resonanzen des Anions, [BPh₄]⁻, 400 MHz (CD₃CN, TMS int.): 6.85, m, p-H, (1H); 7.00, m, m-H, (2H); 7.28, m, o-H, (2H). ¹³C-NMR-Resonanzen des Anions, [BPh₄]⁻, 75 MHz (CD₃CN, TMS int.): 165, 1:1:1:1 q, J(CB) = 49.4 Hz, i-C; 126.7, 1:1:1:1 q, ²J(CB) = 2.3 Hz, o-C; 122.9 und 137.0, m-C, p-C; gemessen auf Bruker AM-300, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, D-3300 Braunschweig-Stöckheim. Multiplizität der Signale: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multiplett).

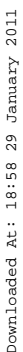
Downloaded At: 18:58 29 January 2011



Downloaded At: 18:58 29 January 2011

Downloaded At: 18:58 29 January 2011

Downloaded At: 18:58 29 January 2011



Downloaded At: 18:58 29 January 2011

ten Halogenide des Typs **2**, Gl. (1), mit $Y = \text{Cl, Br}$; $Z = \text{Cl, Br, OMe und NEt}_2$. Demnach sollte die Gleichgewichtsreaktion zwischen **18a**, **19a** und **18b**, **19b** für diese Verbindungen bestimmend sein. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren² lieferten keine Hinweise auf das Vorliegen der Formen **18c** oder **19c**.

Für das Tetrachloraluminat **17** ($Z = \text{CCl}_3$) läßt sich ein Gleichgewicht zwischen den Formen **17b** und **17c** diskutieren. Im ^1H -NMR-Spektrum waren die beiden diastereotopen Methylgruppen am Donatorstickstoffatom schon bei Raumtemperatur unterscheidbar, so daß eine Gleichgewichtsreaktion zwischen **17a** und **17b** im ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtbar war. Die $^3J(\text{HP})$ -Kopplungskonstanten der drei CH_3 -Gruppen stimmen gut mit den entsprechenden Werten im analogen Tetraphenylborat **11** überein (Tabelle I). Neben diesen Resonanzen für die Methylprotonen finden sich im ^1H -NMR-Spektrum weitere Linien, die einem zweiten Satz von Methylprotonen zugeordnet werden könnten: $\delta(\text{N}(\text{CH}_3))$, 2.91, d, $^3J(\text{HP}) = 7.5$; $\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$, 2.74, s, breit. Die Peakfläche dieser Resonanzlinien steht zu der Peakfläche der drei intensiven Methylprotonenresonanzen im Verhältnis 15 zu 85. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **17** wurde neben dem Signal bei $\delta(\text{P}) + 130.2$ (vgl. analoges Tetraphenylborat **11**: $\delta(\text{P}) + 130.2$) ein weiteres Signal bei $+118.5$ ppm beobachtet. Dieses zweite Signal hat einen Anteil von etwa 11% an der Gesamtpeakfläche. Da im ^1H -NMR-Spektrum kein Edukt **4** nachgewiesen werden konnte, der $\delta(\text{P})$ -Wert dieses zweiten Signals aber mit dem von **4** identisch ist, könnte es sich um das $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{AlCl}_3$ -Addukt **17c** handeln. In **17c** hat das Phosphoratom nahezu die gleiche chemische Umgebung wie in **4**, so daß die $\delta(\text{P})$ -Werte identisch sein sollten. Das Vorliegen einer zweiten Form von **17** wird weiter durch das ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt, in dem ebenfalls ein zweiter Satz von Resonanzen gefunden wurde, der vermutlich Verbindung **17c** zuzuordnen ist; vgl. Tabelle I.

Das ^{31}P -NMR-Signal bei $+130.2$ ppm ließ für das Tetrachloraluminat **17** und für das Tetraphenylborat **11** ($Z = \text{CCl}_3$) eine triplettartige Feinstruktur mit einem Linienabstand von 32 bis 33 Hz erkennen. Diese Aufspaltung deutet auf eine direkte $^{31}\text{P}-^{14}\text{N}$ -Kopplung hin (Kernspin I von $^{14}\text{N} = 1$). Die häufiger berichteten $^{31}\text{P}-^{15}\text{N}$ -Kopplungen^{9,10,11} lassen sich nach einer in Lit.¹² angegebenen Formel in die entsprechenden $^{31}\text{P}-^{14}\text{N}$ -Kopplungskonstanten umrechnen. Die so erhaltenen Werte aus Lit.^{9,10} liegen in der Größenordnung der für **11** und **17** beobachteten Werte.

*Tiefemperatur- ^1H -NMR-Spektren von **12**, **13** und **15***

Die Tetraphenylborate **12** ($Z = \text{Me}$), **13** ($Z = \text{Ph}$) und **15** ($Z = \text{OMe}$) wiesen bei Raumtemperatur keine einfachen Protonenresonanzspektren auf. Im Gegensatz zu **11** ($Z = \text{CCl}_3$), **14** ($Z = \text{Bu}^t$) und **16** ($Z = \text{NEt}_2$) ließen sich die diastereotopen Methylgruppen am Donatorstickstoffatom im ^1H -NMR-Spektrum erst bei tiefen Temperaturen unterscheiden. Bei Raumtemperatur waren in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **13** und **15** für die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen lediglich breite, unstrukturierte "Berge" zu erkennen, während ab -15°C bei **13** und ab $+12^\circ\text{C}$ bei **15** jeweils zwei Dubletts erkennbar wurden (Tabelle I). Das Methyltetraphenylborat **12** zeigt hingegen einen klar erkennbaren Übergang von einem Dublett (Raumtemperatur) zu zwei Dubletts (ab -20°C) für die Resonanzen der

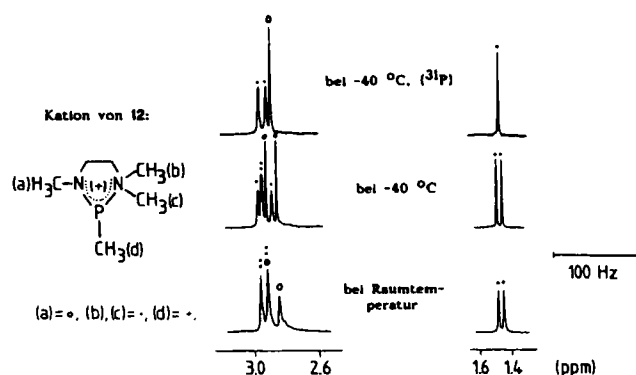
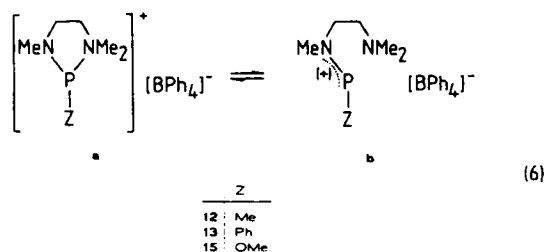


ABBILDUNG 1 Raum- und Tieftemp.- ^1H -NMR-Spektren der Methylprotonen des Kations von 12.

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen (Abbildung 1). Die getroffenen Zuordnungen wurden durch Aufnahme von ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektren bestätigt.

Während durch eine Röntgenstrukturanalyse von 13 (siehe unten) im Kristall eindeutig das Vorliegen eines intramolekularen Komplexes bestätigt werden konnte, ist das Verhalten von 12, 13 und 15 in Lösung komplex. Da in Lösung bei Raumtemperatur die Protonen der beiden Methylgruppen am Donatorstickstoffatom offenbar magnetisch äquivalent sind, müssen die Methylgruppen am betreffenden N-Atom durch Ringöffnung, Inversion und Rotation um die CH_2-NMe_2 -Achse und erneuten Ringschluß ihre Plätze tauschen können. Entsprechend Gl. (6) sollten dabei im Gleichgewicht mit den komplexen Strukturen 12a, 13a und 15a die Phospheniumkationen 12b, 13b und 15b vorliegen.



Über die Existenz von Phospheniumkationen, die durch am Phosphor gebundene N-Atome stabilisiert werden, wurde berichtet; vgl. Lit.¹³

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 13

Die Geometrie um das Phosphoratom kann als im wesentlichen tetragonal beschrieben werden, mit einem etwas kleineren mittleren X-P-X Winkel (98.3°) als in der analogen Chlorverbindung, $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{PCl}]^+ \text{Cl}^-$.

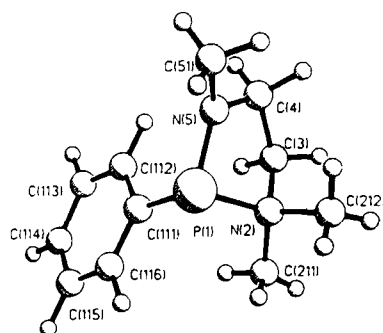


ABBILDUNG 2 Struktur des Kations der Verbindung 13 im festen Zustand.

Die koordinative Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff ist mit 188.2 pm um ca. 4 pm länger als in der analogen Chlorverbindung, ist allerdings für eine koordinative P(III)-N Bindung recht kurz. Dies unterstreicht die geringere Lewis-Acidität der P-Ph- gegenüber der P-Cl-Gruppierung, die wohl auf die geringere Elektronegativität des Phenylrings, im Vergleich zum Chloratom, zurückzuführen ist. Auch die Verlängerung der Bindung des Phosphoratoms zum Amin-Stickstoffatom (165.5 pm), im Vergleich zur Chlorverbindung (162.0 pm), findet ihre Erklärung in der verminderten ($d-p$) π Rückbindungsmöglichkeit des Phosphoratoms, verursacht durch die geringere Elektronegativität des Phenylrings.

TABELLE II

Bindungslängen (pm) in 13

C(111)-P(1)	180.2(14)	N(2)-P(1)	188.2(12)
N(5)-P(1)	165.5(12)	C(112)-C(111)	140.3(21)
C(116)-C(111)	134.7(23)	C(113)-C(112)	139.1(23)
C(114)-C(113)	138.6(28)	C(115)-C(114)	138.8(28)
C(116)-C(115)	134.5(27)	C(211)-N(2)	149.3(19)
C(212)-N(2)	152.3(19)	C(3)-N(2)	150.0(19)
C(4)-C(3)	155.6(21)	N(5)-C(4)	146.2(19)
C(51)-N(5)	146.7(21)	C(11)-B(1)	167.4(21)
C(21)-B(1)	163.5(25)	C(31)-B(1)	167.8(24)
C(41)-B(1)	163.8(25)	C(12)-C(11)	139.4(22)
C(16)-C(11)	137.6(19)	C(13)-C(12)	141.0(22)
C(14)-C(13)	137.4(25)	C(15)-C(14)	138.0(25)
C(16)-C(15)	139.5(21)	C(22)-C(21)	137.3(23)
C(26)-C(21)	141.0(21)	C(23)-C(22)	138.1(23)
C(24)-C(23)	141.4(24)	C(25)-C(24)	138.5(24)
C(26)-C(25)	138.4(24)	C(32)-C(31)	141.6(24)
C(36)-C(31)	139.9(22)	C(33)-C(32)	137.1(25)
C(34)-C(33)	134.8(34)	C(35)-C(34)	137.9(33)
C(36)-C(35)	137.7(27)	C(42)-C(41)	137.5(22)
C(46)-C(41)	139.1(22)	C(43)-C(42)	140.0(22)
C(44)-C(43)	138.6(30)	C(45)-C(44)	136.9(33)
C(46)-C(45)	140.4(32)		

TABELLE III
 Bindungswinkel (°) in 13

N(2)–P(1) –C(111)	97.1(6)	N(5)–P(1) –C(111)	107.5(7)
N(5)–P(1) –N(2)	90.4(6)	C(112)–C(111)–P(1)	124.1(2)
C(116)–C(111)–P(1)	117.4(11)	C(116)–C(111)–C(112)	118.4(14)
C(113)–C(112)–C(111)	119.9(15)	C(114)–C(113)–C(112)	118.5(16)
C(115)–C(114)–C(113)	121.0(17)	C(116)–C(115)–C(114)	118.2(17)
C(115)–C(116)–C(111)	123.8(16)	C(211)–N(2) –P(1)	116.2(9)
C(212)–N(2) –P(1)	106.6(9)	C(212)–N(2) –C(211)	109.1(11)
C(3)–N(2) –P(1)	103.8(9)	C(3)–N(2) –C(211)	110.5(11)
C(3)–N(2) –C(212)	110.3(11)	C(4)–C(3) –N(2)	106.4(11)
N(5)–C(4) –C(3)	107.9(11)	C(4)–N(5) –P(1)	116.3(9)
C(51)–N(5) –P(1)	119.9(10)	C(51)–N(5) –C(4)	118.8(12)
C(21)–B(1) –C(11)	109.5(12)	C(31)–B(1) –C(11)	102.0(13)
C(31)–B(1) –C(21)	114.6(14)	C(41)–B(1) –C(11)	110.4(13)
C(41)–B(1) –C(21)	106.5(13)	C(41)–B(1) –C(31)	113.8(12)
C(12)–C(11) –B(1)	121.9(13)	C(16)–C(11) –B(1)	122.0(13)
C(16)–C(11) –C(12)	115.2(13)	C(13)–C(12) –C(11)	121.9(14)
C(14)–C(13) –C(12)	120.3(16)	C(15)–C(14) –C(13)	119.0(15)
C(16)–C(15) –C(14)	119.2(15)	C(15)–C(16) –C(11)	124.0(14)
C(22)–C(21) –B(1)	129.0(14)	C(26)–C(21) –B(1)	116.2(13)
C(26)–C(21) –C(22)	114.4(14)	C(23)–C(22) –C(21)	125.5(15)
C(24)–C(23) –C(22)	118.7(15)	C(25)–C(24) –C(23)	117.6(14)
C(26)–C(25) –C(24)	121.4(15)	C(25)–C(26) –C(21)	122.3(14)
C(32)–C(31) –B(1)	118.2(14)	C(36)–C(31) –B(1)	125.2(15)
C(36)–C(31) –C(32)	116.6(15)	C(33)–C(32) –C(31)	116.0(16)
C(24)–C(33) –C(32)	130.7(19)	C(35)–C(34) –C(33)	111.1(20)
C(36)–C(35) –C(34)	124.3(20)	C(35)–C(36) –C(31)	121.3(17)
C(42)–C(41) –B(1)	121.7(13)	C(46)–C(41) –B(1)	121.2(14)
C(46)–C(41) –C(42)	116.6(15)	C(43)–C(42) –C(41)	122.8(15)
C(44)–C(43) –C(42)	117.9(17)	C(45)–C(44) –C(43)	122.1(20)
C(46)–C(45) –C(44)	117.7(19)	C(45)–C(46) –C(41)	122.8(18)

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator; BASF) als Schutzgas durchgeführt. Sofern nicht anders bemerkt, wurde magnetisch gerührt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.¹⁴ NMR-Spektren: Spektrometer JEOL JNMC 60 HL (³¹P bei 24.3 MHz); Perkin Elmer R 24 B (¹H bei 60 MHz); Bruker AC-200, AM 300 und WM-400 (¹H bei 200 MHz, ³¹P bei 81 MHz, ¹⁹F bei 188 MHz, ¹³C bei 50 MHz; ¹³C bei 75 MHz und ¹H bei 400 MHz, ³¹P bei 162 MHz, ¹³C bei 101 MHz). Als Referenzsubstanzen dienten SiMe₄, TMS, int. und ext. (¹H, ¹³C); CFC₃, ext. (¹⁹F) und 85% H₃PO₄, ext. (³¹P). Als weitere Standards wurden CH₂Cl₂ (δ + 5.35) für ¹H und P(OMe)₃, TMP (δ + 141.0) für ³¹P verwendet. Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen angegeben. Massenspektren: Spektrometer Finnigan MAT 8430, EI bei 70 eV.

Ausgangsverbindungen: Das silylierte Amin Me₂NCH₂CH₂N(Me)SiMe₃, 3,¹⁵ und die Dichlorphosphorverbindungen Cl₃PCl₂¹⁶ und MeOPCl₂¹⁷ wurden nach Literaturangaben dargestellt. Trifluormethylchlorphosphin wurde aus (Et₂N)₂PCF₃¹⁸ durch Spaltung mit Salzsäuregas dargestellt. Die N-(Z-chlorphosphino)-N,N'-trimethylethylen-diamine, Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(Z)Cl, 7 (Z = Me), 8 (Z = Ph), 9 (Z = Bu') und die salzartige Verbindung [Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(NEt₂)]⁺ Cl[–], 10 wurden nach Lit.² dargestellt.

Umsetzung von Me₂NCH₂CH₂N(Me)SiMe₃, 3 mit CCl₃PCl₂: Darstellung von Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(CCl₃)Cl, 4. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 13.86 g (63 mmol) Cl₃PCl₂ in 80 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 30 min. 10.98 g (63 mmol) silyliertes Amin 3 getropft. Das Kühlbad wurde entfernt, anschließend wurde noch 1 h weitergerührt. Durch fraktionierende Destillation (10 cm Vigreux-Kolonnen, Kühlwasser auf 40°C gehalten) wurde 4 als farbloser Feststoff vom Kp. 76°C/0.1 mm erhalten; Ausbeute: 11.50 g (64%). Unter Einwirkung von Tageslicht wurde innerhalb weniger Tage Braunfärbung der Verbindung beobachtet.

$C_6H_{13}Cl_4N_2P$ (285.96) Anal. Gef. C 25.18, H 4.53, Cl 49.52; Ber. C 25.20, H 4.58, Cl 49.59.
 MS: 283/285/287/289 ($M^+ - H$, 2%); 249/251/253 ($Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(CCl_3)^+$, 18%); 183/185/187/189 (CCL_3PCl^+ , 22%); 167/169 ($Me_2NCH_2CH_2N(Me)PCl^+$, 100%); 148/150/152 ($PCCl_3^+$, 19%); 124/126 ($ClPNMe_2CH_2^+$, 63%); 72 ($Me_2NCH_2CH_2^+$, 39%).

Umsetzung von 3 mit CF_3PCl_2 : Darstellung von $Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(CF_3)Cl$, 5. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 9.77 g (57 mmol) CF_3PCl_2 in 20 ml Petrolether (Siedebereich 30–40°C) wurden innerhalb von 25 min. 9.87 g (57 mmol) 3 getropft. Das Kühlbad wurde entfernt, anschließend wurde weitere 15 h gerührt. Durch fraktionierende Destillation (10 cm Vigreux-Kolonnen) wurde 5 als farblose, an der Luft stark rauchende, in feiner Verteilung selbstentzündliche Flüssigkeit vom Kp. 34°C/0.8 mm erhalten; Ausbeute 9.22 g (69%). Selbst in abgeschmolzenen Ampullen zersetzte sich die Verbindung innerhalb weniger Tage.

Umsetzung von 3 mit $MeOPCl_2$: Darstellung von $[Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(OMe)]^+ Cl^-$, 6. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 18.01 g (135 mmol) $MeOPCl_2$ in 50 ml Petrolether (Siedebereich 30 bis 40°C) wurden innerhalb von 1.5 h 23.23 g (133 mmol) 3 getropft. Dabei fiel ein feiner, weißer Niederschlag aus. Es wurde noch 1 h ohne Kühlung nachgerührt. Dabei wurde anfangs eine merkliche Erwärmung der Reaktionsmischung über die Temperatur der Umgebung hinaus beobachtet. Das ausgefallene Produkt wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt, zweimal mit 25 ml Petrolether gewaschen und dann trocken gesaugt (5 h/0.1 mm). Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Umfällen mit Petrolether aus einer Dichlormethanolösung, Abtrennung über eine Umkehrfritte und erneutes Trocknen (5 h/0.1 mm) weiter gereinigt. Die extrem luft- und feuchtigkeits-empfindliche Verbindung ließ sich nicht längere Zeit unzersetzt in Lösung aufbewahren, so daß 6 nicht umkristallisiert werden konnte. Ausbeute: 18.3 g (69%) Rohprodukt. Die Elementaranalyse wurde für das Rohprodukt durchgeführt.

$C_6H_{16}ClN_2OP$ (198.63) Anal. Gef. C 35.48, H 8.03, P 15.07; Ber. C 36.28, H 8.12, P 15.59.
 MS: 198/200 (M^+ , 10%); 163 ($Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(OMe)^+$, 100%); 71 ($MeNCH_2CH_2N^+$, 38%); 57 ($MeNCH_2CH_2^+$, 10%).

Umsetzung von 4 mit $Na[BPh_4]$: Darstellung von $[Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(CCl_3)]^+ [BPh_4]^-$, 11. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 2.02 g (7.1 mmol) 4 in 15 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 30 min. 2.42 g (7.1 mmol) $Na[BPh_4]$, gelöst in einem Gemisch von 5 ml Dichlormethan und 10 ml Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung wurde zentrifugiert und aus dem Filtrat wurde umkristallisiert. Dabei wurde das Filtrat soweit eingengt, bis ein dicker Kristallbrei entstand. Dieser wurde unter kräftigem Rühren solange erwärmt, bis eine klare Lösung vorlag. Beim Abkühlen (zuletzt in Eiswasser) fiel 11 in gut ausgebildeten Kristallen aus. Nach Abtrennen der Mutterlauge, Waschen mit wenig Dichlormethan und Trockensaugen der Kristalle (3 h/0.1 mm) wurden 2.64 g (65%) Produkt gewonnen. Unter Einwirkung von Tageslicht zersetzte sich 11 allmählich.

$C_{30}H_{33}BCl_3N_2P$ (569.74) Anal. Gef. C 62.77, H 5.88, N 4.96; Ber. C 63.24, H 5.84, N 4.92.

Umsetzung von $Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(Me)Cl$, 7 mit $Na[BPh_4]$: Darstellung von $[Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(Me)]^+ [BPh_4]^-$, 12. Analog zur Darstellung von 11 wurden 5.52 g (30.2 mmol) 7 in 20 ml Acetonitril mit 10.34 g (30.2 mmol) $Na[BPh_4]$, gelöst in 15 ml Acetonitril umgesetzt. Da das Produkt zum großen Teil zusammen mit dem Kochsalz ausfiel, wurde mit kleinen Portionen heißen Acetonitrils über eine feinporöse Umkehrfritte extrahiert. Es wurden, bis zur völligen Auswaschung von 12 etwa 500 ml Lösungsmittel benötigt. Aus dem eingengten Filtrat wurden 9.98 g (70%) Produkt isoliert.

$C_{30}H_{36}BN_2P$ (466.42) Anal. Gef. C 76.68, H 7.72, N 5.96; Ber. C 77.25, H 7.78, N 6.01.

Umsetzung von $Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(Ph)Cl$, 8 mit $Na[BPh_4]$: Darstellung von $[Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(Ph)]^+ [BPh_4]^-$, 13. Wie für die Darstellung von 11 beschrieben, wurden 6.40 g (26.2 mmol) 8 in 14 ml Dichlormethan und 10 ml Acetonitril mit 8.94 g (26.1 mmol) $Na[BPh_4]$, gelöst in 10 ml Acetonitril und 10 ml Dichlormethan umgesetzt. Das schwerlösliche Produkt wurde durch Extraktion mit fünf Portionen (insgesamt 100 ml) eines Gemisches aus 50 ml Dichlormethan und 50 ml Acetonitril vom Kochsalz abgetrennt. Nach Einengen und Umkristallisieren wurden aus dem Filtrat 4.81 g (35%) der Verbindung 13 erhalten.

$C_{35}H_{38}BN_2P$ (528.49) Anal. Gef. C 79.45, H 7.23, N 5.31; Ber. C 79.54, H 7.25, N 5.30.

Röntgenstrukturanalyse: Verbindung 13 kristallisiert aus Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 1021.5(4)$, $b = 1909.9(4)$, $c = 1537.4(5)$ pm, $91.51(3)^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.17 \text{ g/cm}^3$. Die Beugungsintensitäten wurden bei 293 K auf einem Syntex Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) unter Verwendung von monochromatischer Cu—K α Strahlung ($\lambda = 154.18 \text{ pm}$) im $\Theta - 2\Theta$ Betrieb ($3^\circ \leq$

$2\theta \leq 135^\circ$) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min.

Bei der Datenreduktion wurden Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 0.912 \text{ mm}^{-1}$) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1592 der gemessenen 4916 Reflexe mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoffatom-Positionen wurden zum größten Teil geometrisch berechnet und gemeinsam mit den direkt gebundenen Atomen isotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.127$. Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1.0%. Eine abschließende Differenz-Fourier Synthese ergab für die größten Elektronendichtemaxima Werte von $0.42 \cdot 10^6 \text{ e/pm}^3$. Der sehr schlechte R-Wert findet seine Erklärung darin, daß nur sehr kleine Kristalle erhalten werden konnten und das Verhältnis Reflex/Untergrund für die meisten Reflexe sehr ungünstig war. Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76¹⁹ verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren²⁰ benutzt. Die Bindungsparameter sind in den Tabellen II und III mit dem in Abbildung 2 verwendeten Nummerierungsschema wiedergegeben.

Umsetzung von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Bu}')\text{Cl}$, 9 mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$: Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Bu}')]^+ [\text{BPh}_4]^-$, 14. Wie für die Darstellung von 11 beschrieben, wurden 11.84 g (52.7 mmol) 9 in 50 ml Dichlormethan mit 16.34 g (47.7 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, gelöst in 20 ml Dichlormethan und 20 ml Acetonitril, umgesetzt. Es wurde auf die gleiche Weise wie für Verbindung 11 beschrieben umkristallisiert. Ausbeute 15.60 g (64%) 14.

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{P}$ (508.50) Anal. Gef. C 77.77, H 8.39, P 5.97; Ber. C 77.95, H 8.32, P 6.09.

Umsetzung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{OMe})]^+ \text{Cl}^-$, 6 mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$: Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{OMe})]^+ [\text{BPh}_4]^-$, 15. Analog zur Darstellung von 11 wurden 1.27 g (6.4 mmol) 6 in 10 ml Dichlormethan mit 2.19 g (6.4 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, gelöst in 10 ml Dichlormethan und 10 ml Acetonitril, umgesetzt. Es wurde auf die gleiche Weise wie für Verbindung 11 beschrieben umkristallisiert. Ausbeute 1.34 g (44%) Produkt 15.

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{OP}$ (482.42) Anal. Gef. C 74.40, H 7.50, N 5.84; Ber. C 74.69, H 7.52, N 5.81.

Umsetzung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{NEt}_2)]^+ \text{Cl}^-$, 10 mit $\text{Na}[\text{BPh}_4]$: Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{NEt}_2)]^+ [\text{BPh}_4]^-$, 16. Analog zur Darstellung von 11 wurden 2.83 g (11.8 mmol) 10 in 20 ml Dichlormethan mit 4.04 g (11.8 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, gelöst in 10 ml Dichlormethan und 10 ml Acetonitril, umgesetzt. Es wurde auf die gleiche Weise wie für Verbindung 11 beschrieben umkristallisiert. Ausbeute an 16: 4.42 g (72%).

$\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{BN}_3\text{P}$ (523.52) Anal. Gef. C 75.48, H 8.25, N 7.93; Ber. C 75.71, H 8.28, N 8.03.

Umsetzung von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CCl}_3)\text{Cl}$, 4 mit AlCl_3 : Darstellung von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CCl}_3)]^+ [\text{AlCl}_4]^-$, 17. Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 2.55 g (8.9 mmol) frisch destillierter Verbindung 4 in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde innerhalb von 15 min. eine Lösung von 1.19 g (8.9 mmol) Aluminiumchlorid in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff und 10 ml Diethylether getropft. Dabei fiel 17 als farbloser, fein verteilter Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abgetrennt und zweimal mit je 7 ml Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und dann trocken gesaugt (5 h/0.1 mm). Es wurden 3.24 g (87%) Rohprodukt als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, farbloser Feststoff erhalten. Es gelang nicht, das Rohprodukt umzukristallisieren, da in Lösung merkliche Zersetzung stattfand. Die Elementaranalyse wurde daher für das Rohprodukt durchgeführt.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AlCl}_7\text{N}_2\text{P}$ (419.29) Anal. Gef. C 16.91, H 3.29, Cl 57.71; Ber. C 17.19, H 3.13, Cl 59.18.

MS: 249/251/253 ($[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{CCl}_3)]^+$, 4%); 183/185/187 ($[\text{CIPCCl}_3]$, 32%); 167/169 ($[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{PCl}_2]^+$, 100%); 101 ($[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})]^+$, 15%).

DANK

Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BASF AG, der Bayer AG und der Hoechst AG sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. H. M. Schiebel (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig) für die Aufnahme der Massenspektren und Dr. V. Wray (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim) für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Bettermann, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **28**, 327 (1986).
2. W. Becker und R. Schmutzler, *ibid.*, **36**, im Druck (1988).
3. zum Begriff "diastereotop": K. Mislow und M. Raban in "Topics in Stereochemistry", Vol. 1, N. L. Allinger und E. L. Eliel, Herausg., Interscience Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 19 ff, (1967).
4. H. D. Block, in Methoden der organischen Chemie, Bd. E1 (Houben-Weyl), G. Thieme Verlag, Stuttgart (1982), S. 364.
5. J. E. Huheey, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3073 (1964).
6. G. H. Aylward und T. J. V. Findlay, Datensammlung Chemie in SI-Einheiten, 2. Aufl., S. 127, Verlag Chemie (1981); Übersetzung von: SI Chemical Data, 2. Edn., J. Wiley & Sons (1974).
7. P. Vierling und J. G. Riess, *Organomet.*, **5**, 2543 (1986).
8. O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **108**, 2478 (1975).
9. S. Poignat, J. R. Gauvreat und G. J. Martin, *Can. J. Chem.*, **58**, 946 (1980).
10. G. W. Buchanan, F. G. Morin und R. R. Fraser, *ibid.*, **58**, 2442 (1980).
11. D. W. H. Rankin und J. G. Wright, *J. Fluorine Chem.*, **17**, 469 (1981).
12. M. Witanowski, L. Stefaniak und G. A. Webb, in Annual Reports on NMR-Spectroscopy, **11B**, S. 111, Academic Press, London (1981).
13. M.-R. Marre, M. Sanchez und R. Wolf, *Chem. Comm.*, 566 (1984).
14. Organikum (Autorenkollektiv), 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1977), S. 783 ff.
15. R. Krebs, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Z. Naturf.*, **40b**, 285 (1985).
16. R. Schmutzler und M. Fild, *Inorg. Synth.*, **12**, 290 (1970).
17. F. G. Malowan, D. R. Martin und P. J. Pizzolato, *Inorg. Synth.*, **4**, 63 (1953).
18. W. Volbach und I. Ruppert, *Tetrahedron Letters*, 5509 (1983).
19. G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
20. D. T. Cromer und J. T. Waber, in International Tables for Crystallography, Vol. IV, S. 99 ff. und S. 149, Kynoch Press, Birmingham (1974).