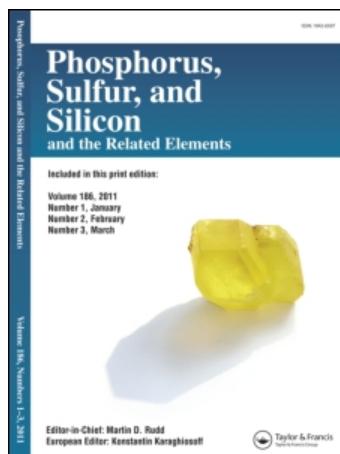


This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## 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>

### UMSETZUNGEN VON 4-CHLOR-1,3,5,7-TETRAMETHYL-1,3,5,7-TETRAAZA-4 $\lambda^5$ - PHOSPHASPIRO[3,3]HEPTAN-2,6-DION, BIS(TRIMETHYLSILYL)- TRIMETHYLBURET UND BIS(2-CHLORETHYL)- AMINOPHOSPHORSÄUREDICHLORID MIT Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)SiMe<sub>3</sub>; STUDIUM INTRAMOLEKULARER P-N-WECHSELWIRKUNGEN

Ion Neda<sup>a</sup>; Thomas Kaukorat<sup>a</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

**To cite this Article** Neda, Ion , Kaukorat, Thomas and Schmutzler, Reinhard(1993) 'UMSETZUNGEN VON 4-CHLOR-1,3,5,7-TETRAMETHYL-1,3,5,7-TETRAAZA-4 $\lambda^5$ - PHOSPHASPIRO[3,3]HEPTAN-2,6-DION, BIS(TRIMETHYLSILYL)-TRIMETHYLBURET UND BIS(2-CHLORETHYL)- AMINOPHOSPHORSÄUREDICHLORID MIT Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)SiMe<sub>3</sub>; STUDIUM INTRAMOLEKULARER P-N-WECHSELWIRKUNGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 80: 1, 173 — 179

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308036891

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036891>

## 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.

# UMSETZUNGEN VON 4-CHLOR-1,3,5,7-TETRAMETHYL-1,3,5,7-TETRAAZA-4 $\lambda^5$ -PHOSPHASPIRO[3,3]HEPTAN-2,6-DION, BIS(TRIMETHYLSILYL)-TRIMETHYLBIOURET UND BIS(2-CHLORETHYL)-AMINOPHOSPHORSÄUREDICHLORID MIT Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)SiMe<sub>3</sub>; STUDIUM INTRAMOLEKULARER P-N-WECHSELWIRKUNGEN

ION NEDA, THOMAS KAUKORAT und REINHARD SCHMUTZLER\*

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

(Received January 19, 1993)

A study of possible donor-acceptor interactions in *N,N',N'*-trimethylethylenediamine-substituted phosphorus compounds has been conducted. Neither the trimethylethylenediamine-substituted  $\lambda^5$ P-spirophorane **3** nor compound **6**, a  $\lambda^3$ P-trimethylethylenediamine-substituted derivative of trimethylbiuret, showed any evidence for intramolecular interaction (<sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy). In the case of the bis(2-chloroethyl)amino-substituted compounds **9** and **10** dynamic behaviour was observed by n.m.r. spectroscopy. By <sup>31</sup>P n.m.r. spectroscopy three isomers (**a–c**) were established. The dimerization of isomer **a** with formation of two dioxaphosphetidine structures (**b** and **c**) is suggested to occur, as are cis and trans isomers, **b** and **c**. No reaction occurred between *N,N'*-dimethylanthranilic acid amide and bis(2-chloroethyl)aminophosphoric acid dichloride, in contrast to the analogous reaction with methylphosphonic acid dichloride. Electronic reasons are thought to be responsible for the lack of reactivity of bis(2-chloroethyl)aminophosphoric acid dichloride.

**Key words:** *N,N',N'*-trimethylethylenediamine; P-N-interaction; cis/trans-Isomerization; Bis(2-chloroethyl)amino substituent.

## EINLEITUNG

Seit längerem ist der Einfluß der Einbeziehung von pentakoordiniertem Phosphor in Ringsysteme bekannt, wobei charakteristische Effekte der Ringgröße evident sind.<sup>1–3</sup> Eine größere Anzahl von mono- und spirocyclischen Verbindungen mit  $\lambda^5$ -Phosphor als Ringatom sind bekannt.

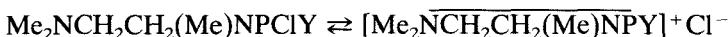
Das intramolekulare Donator-Akzeptor-Verhalten in *N,N',N'*-trimethylethylenediaminsubstituierten Derivaten des Phosphors in mono- und spirocyclischen Verbindungen wird seit kurzem eingehend untersucht,<sup>4–6</sup> wobei die Auswirkung von Art und Größe des Phosphor-Heterocyclus auf das Akzeptorverhalten des Phosphoratoms geprüft wird.

Bei den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden einige *N,N',N'*-trimethylethylenediaminsubstituierte Verbindungen mit Phosphor in unterschiedlichen Oxidations- und/oder Koordinationszahlen dargestellt. Eine mögliche intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und dem

Stickstoffatom der Dimethylaminogruppierung in diesen Verbindungen sollte untersucht werden.

Die Abhängigkeit des Lewis-Säure/Base Verhaltens der beschriebenen Derivate von der Elektronegativität der Substituenten wurde geprüft. Dabei war das Studium der Phosphor-Stickstoff-Wechselwirkung in Trimethylethylendiaminderivaten von  $\lambda^4\text{P(V)}$ -Verbindungen das hauptsächliche Anliegen dieser Arbeit.

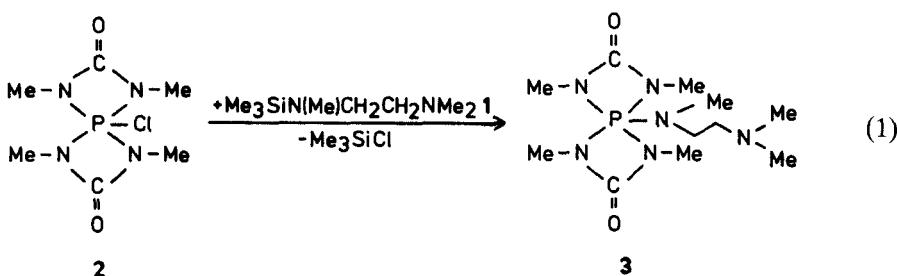
Die Lage des Gleichgewichts in ( $\lambda^3\text{P}$ )-Chlorphosphin-Derivaten des  $N,N',N'$ -Trimethylethylendiamins



in Abhängigkeit vom Substituenten Y am  $\lambda^3\text{P(III)}$ -Atom wurde schon früher untersucht.<sup>7-9</sup> Über das Akzeptorverhalten von kationischen  $\lambda^5\text{P(V)}$ -Species gegenüber einem Stickstoff-Donator-Atom war bisher wenig bekannt.<sup>5,6,10</sup> Vergleichbare kationische Species mit einer  $\lambda^4\text{P(V)}$ -Gruppierung als Akzeptorzentrum wurden erstmals von Becker<sup>4</sup> beschrieben.

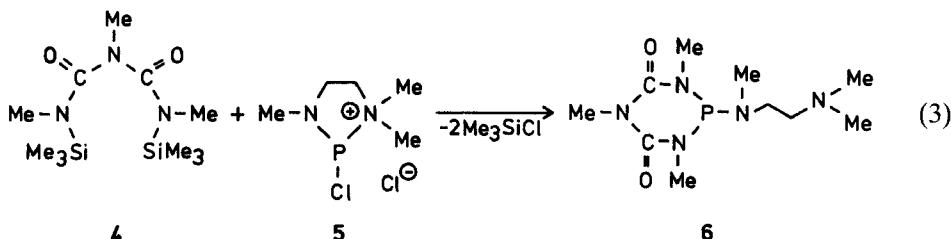
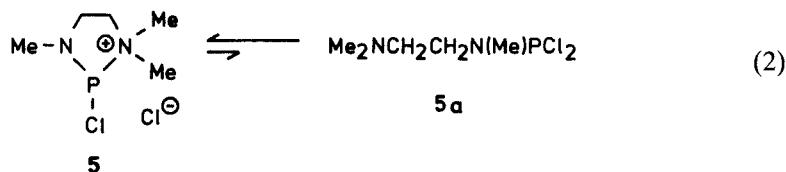
## DISKUSSION

Die ersten Pentaazaphosphorane, in denen ein  $\lambda^5\text{P(V)}$ -Atom fünf Stickstoffatome als unmittelbare Nachbarn hat, sind seit 1983 bekannt.<sup>11,12</sup> Die Darstellung eines Pentaazaphosphorans mit der  $N,N',N'$ -Trimethylethylendiamingruppierung sollte zeigen, ob sich die erwartete Verbindung **3** aufgrund der elektronegativen Stickstoffatome als Bindungspartner durch intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und dem Stickstoffatom der endständigen Dimethylaminogruppierung unter Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors auf sechs stabilisiert:



<sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben keine Anzeichen für eine intramolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung. Das Reaktionsprodukt wurde als  $\lambda^5\text{P}$ -Verbindung **3** charakterisiert.

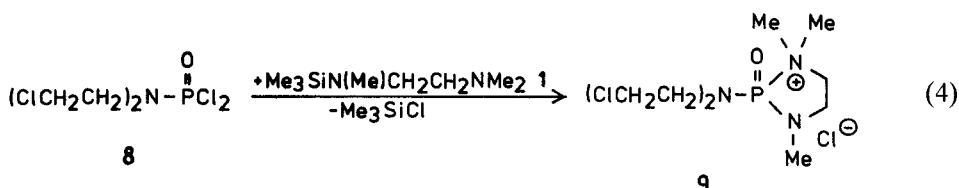
Ähnliche Ergebnisse lieferte die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)trimethylbiuret mit **5** nach den Gleichungen (2) und (3):



Verbindung **5** zeigt in Lösung entsprechend Gleichung (2) dynamisches Verhalten,<sup>7</sup> wobei das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der ionischen Struktur liegt. Die Reaktion mit bis-trimethylsilylierten Verbindungen erfolgt über die kovalente Form **5a**, so daß eine Umsetzung von **4** mit **5** nur langsam stattfindet. Als Reaktionsprodukt wurde Verbindung **6** isoliert. Eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch auch hier nicht beobachtet werden.

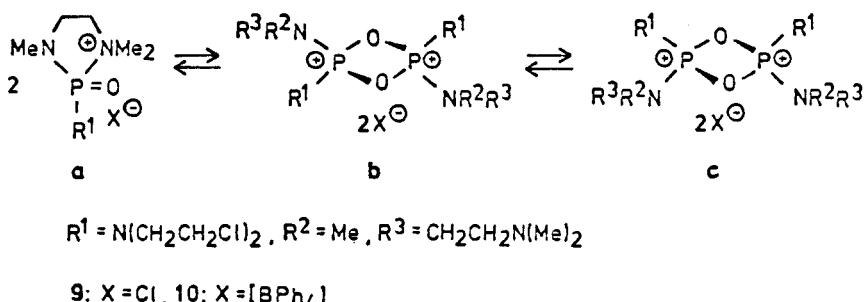
Die Synthese von **6** auf anderem Wege wurde vor kurzem von uns beschrieben.<sup>13</sup> Sie erfolgte durch Umsetzung von 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-4,6-dioxa-1,3,5- $\lambda^3$ -triazaphosphorinan mit *N*-Trimethylsilyl-*N,N',N'*-trimethylethylendiamin **1** in äquimolarem Verhältnis. Ausbeute und Reinheitsgrad des Reaktionsproduktes waren nach der in Lit.<sup>13</sup> beschriebenen Synthese weitaus höher als nach Gleichung (3). Die Synthese von **6** nach Lit.<sup>13</sup> ist deshalb vorzuziehen.

Die Umsetzung von **8** mit **1** in äquimolarem Verhältnis lieferte nach Gleichung (4) Verbindung **9**:



Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung von **9** zeigt dynamisches Verhalten in Lösung und weist damit auf eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung entsprechend Gleichung (2) hin.

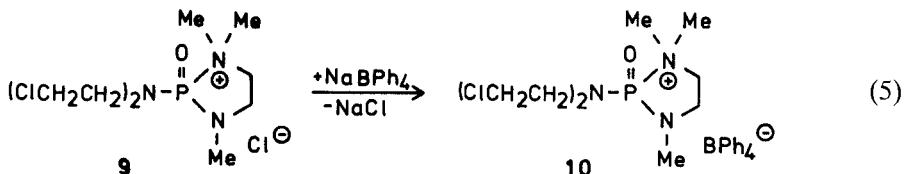
Aufgrund der Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **9** kann auf das Vorliegen von drei Isomeren geschlossen werden, für die die Strukturen **9a** bis **9c** vorgeschlagen werden:



SCHEMA I

Ähnliche Beobachtungen wurden von Becker für analoge Systeme gemacht.<sup>4</sup> Die Resonanzen des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **9** können den vermuteten Isomeren **9a** bis **9c** nicht zugeordnet werden, da sich das koordinationsfähige Chloridion vermutlich an der Wechselwirkung nach Schema I beteiligt und daraus komplexe <sup>1</sup>H-NMR-Spektren resultieren. Die Isomere **9a** bis **9c** werden nur aufgrund ihrer <sup>31</sup>P-NMR-Parameter postuliert.

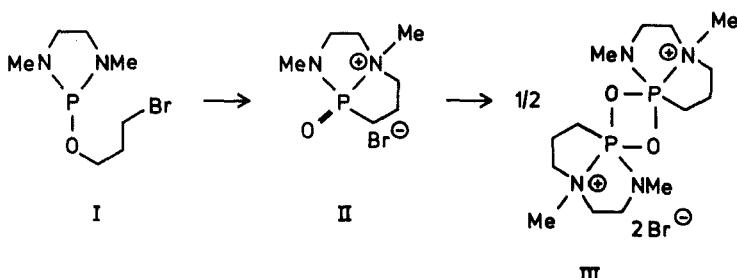
Der Austausch des Chloridions in **9** gegen das nicht koordinationsfähige  $[BPh_4]^-$ -Anion unter Bildung von Verbindung **10** nach Gleichung (5) sollte die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vereinfachen und eine spektroskopische Unterscheidung der drei Isomeren ermöglichen:



Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **10** bestätigen die der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren. Es werden drei Signalsätze gefunden, die sich drei Isomeren **a**, **b** und **c** zuordnen lassen. In Anlehnung an die von Becker<sup>4</sup> gemachten Beobachtungen erscheint eine Isomerisierung nach Schema I plausibel. Dabei dimerisiert das Isomer **a** unter Ausbildung der Dioxaphosphetidinstrukturen **b** und **c**. Diese Reaktion hat Ähnlichkeit mit der Dimerisierung von Phosphinimiden zu Diazadiphosphetidinen bei der Staudinger-Reaktion.<sup>14</sup>

Im Einklang mit den vorgeschlagenen Vierringstrukturen **b** und **c** werden Singulets für die Protonen der  $N(CH_3)_2$ -Gruppierung beobachtet. Der doppelte Signalsatz für die Vierringstruktur kann durch das Auftreten von *cis*- und *trans*-Isomeren, entsprechend **b** und **c**, gedeutet werden. Für die Form **a** ist nur ein Signalsatz zu erwarten, was im Einklang mit den beobachteten NMR-Daten steht (siehe Experimenteller Teil).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** konnten zwar keine eindeutig den Isomeren **b** bzw. **c** (Schema I) zuzuordnenden Signale gefunden werden, die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren weisen jedoch auf Isomere entsprechend **b** und **c** hin (Signale bei  $\delta$  10.32 und 10.73 neben dem Hauptsignal bei  $\delta$  25.49 für **9a**). Ebenso sind die  $\delta(P)$ -Werte von 10.39

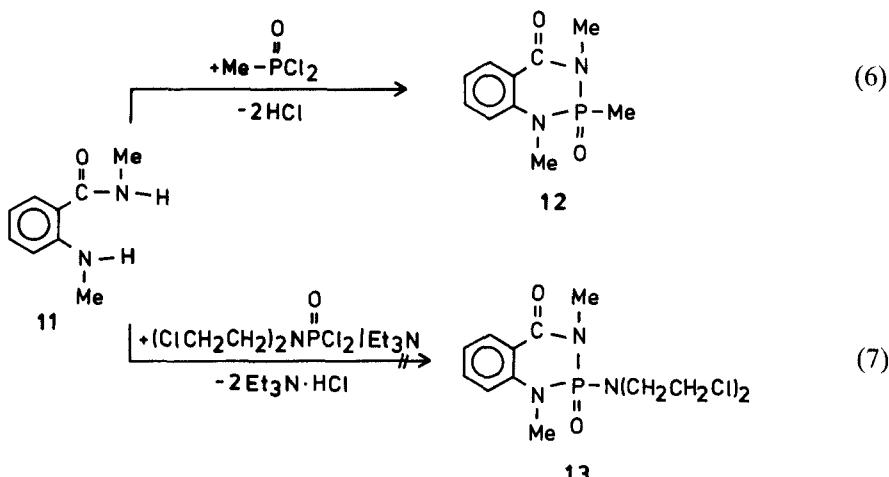


SCHEMA II

und 10.53 den entsprechenden Isomeren **b** und **c** des Tetraphenylborats **10** zuordnen.

Über die ungewöhnliche Bildung eines Dioxadiphosphetidins aus einer Spezies mit  $P=O$ -Doppelbindung wurde kürzlich berichtet.<sup>15</sup> In einer langsamen Reaktion konnte die Bildung von **III** entsprechend Schema II beobachtet werden. Die dabei vorgeschlagene Zwischenstufe **II** ist mit der Form **a** in Schema I vergleichbar. Für die isolierbare Verbindung **III** konnte, in Bezug auf die Ebene des Vierrings, ebenfalls cisoide und transoide Geometrie in Analogie zu den Formen **b** und **c** in Schema I nebeneinander nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von *N,N'*-Dimethylanthranilamid **11** mit Methylphosphonsäuredichlorid wurde 1978 von Coppola<sup>16</sup> beschrieben. Als Reaktionsprodukt wurde in mäßiger Ausbeute nach Gleichung (6) Verbindung **12** erhalten:



Die Umsetzung von *N,N'*-Dimethylanthranilamid mit Bis(2-chlorethyl)aminophosphorsäuredichlorid sollte die zu **12** analoge, bis(2-chlorethyl)amidosubstituierte Verbindung **13** liefern. Das Reaktionsverhalten dieser Verbindung mit sechsgliedrigem Heterocyclus sollte mit dem der Verbindungen **9** und **10** verglichen werden, in denen das Ringsystem aus einem Fünfring mit koordinativer  $\text{Me}_2\text{N}\rightarrow\text{P}$ -Bindung besteht.

Die Umsetzung von **11** mit Bis(2-chlorethyl)aminophosphorsäuredichlorid kann

nur in Gegenwart einer Hilfsbase (Triethylamin) erfolgen (Gleichung (7)), da die HCl-Entwicklung während der Reaktion die labile P—N-Bindung zerstören und eine Protonenanzalagerung an das basische Stickstoffatom des Bis(2-chlorethyl)amidorestes erfolgen würde.

Eine Umsetzung nach Gleichung (7) wurde NMR-spektroskopisch nicht beobachtet. Der Grund liegt vermutlich in den chemischen Eigenschaften des am Phosphor gebundenen Substituenten in Methylphosphonsäuredichlorid und Bis(2-chlorethyl)aminophosphorsäuredichlorid. Der + I-Effekt der an Phosphor gebundenen Methylgruppe von **12** erhöht die Elektronendichte am Phosphoratom und stabilisiert die P—N-Bindungen im Reaktionsprodukt nach Gleichung (6).

Das nach Gleichung (7) erwartete Reaktionsprodukt besäße statt einer Methylgruppe die Bis(2-chlorethyl)aminogruppierung am Phosphoratom. Da das Stickstoffatom die Basizität des Phosphoratoms durch seinen negativen induktiven Effekt erniedrigt, resultiert daraus eine Instabilität der P—N-Bindungen im erwarteten Reaktionsprodukt nach Gleichung (7).

## EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprechen den in Lit.<sup>5</sup> angegebenen.

**Ausgangsverbindungen.** *N*-Trimethylsilyl-*N,N',N'*-trimethylethylenediamine,<sup>17</sup> 4-Chlor-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetraaza-4λ<sup>5</sup>-phosphaspiro[3.3]heptan-2,6-dion,<sup>18</sup> 1,3,5-Trimethyl-1,5-bis(trimethylsilyl)biuret,<sup>19</sup> 2-Chlor-1,1,3-trimethyl-3-azia-1-azonia-2λ<sup>3</sup>-phospholidin-chlorid,<sup>7</sup> Bis(2-chlorethyl)aminophosphorsäuredichlorid,<sup>20</sup> *N,N'*-Dimethylantranilamid.<sup>16</sup>

**Darstellung von 3.** In einem Schlenkrohr wurden 3.31 g (13.91 mmol) **2** in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und binnen 30 min 2.43 g (13.91 mmol) **1** bei 0°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 20 min gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile im Vakuum abkondensiert, der zurückbleibende Feststoff in 10 ml Diethylether aufgeschämmert und über eine Umkehrfritte abfiltriert. Das Produkt wurde zweimal mit 3 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Fp.: 79°C; Ausbeute: 3.12 g (74%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.13 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 2.32 (pt, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>, N(PH) = 12.8 Hz); 2.53 (d, N(CH<sub>3</sub>)P, <sup>3</sup>J(PH) = 13.0 Hz); 2.62 (d, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C(:O), <sup>3</sup>J(PH) = 12.7 Hz); 2.85 (m, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)P). — <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 26.6 (d, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C(:O), <sup>2</sup>J(PC) = 2.2 Hz); 33.5 (d, N(CH<sub>3</sub>)P, <sup>2</sup>J(PC) = 6.5 Hz); 45.3 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 45.8 (d, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)P, <sup>2</sup>J(PC) = 5.2 Hz); 57.3 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 158.1 (d, C(:O), <sup>2</sup>J(PC) = 10.0 Hz). — <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -57.1 (s).

C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P (304.33) Gef. C 43.97 H 8.20 N 28.26  
Ber. C 43.41 H 8.28 N 27.61

**Darstellung von 6.** In einem Schlenkrohr wurden 2.65 g (9.16 mmol) **4** in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und binnen 30 min eine Lösung von 1.86 g (9.16 mmol) **5** in 40 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausbeute: 1.2 g (47.6%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.04 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 2.17 (t, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J(PH) = 6.2 Hz); 2.34 (d, N(CH<sub>3</sub>)P, <sup>3</sup>J(PH) = 5.9 Hz); 2.77 (d, [C(:O)]N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P, <sup>3</sup>J(PH) = 11.9 Hz); 2.88 (m, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)P); 3.07 (s, CH<sub>2</sub>N[C(:O)]<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 30.12 (s, CH<sub>2</sub>N[C(:O)]<sub>2</sub>), 32.85 (d, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)P, <sup>2</sup>J(PC) = 5.9 Hz), 33.39 (d, [C(:O)]N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(PC) = 34.1 Hz), 45.77 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N), 49.59 (d, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)P, <sup>2</sup>J(PC) = 30.1 Hz), 58.75 (d, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(PC) = 2.4 Hz), 154.55 (d, C(:O), <sup>2</sup>J(PC) = 10.7 Hz). — <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 82.98 (s). — EI-MS: m/z (%): 275 (<1) [M]<sup>+</sup>, 174 (44) [M - Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)]<sup>+</sup>, 117 (16) [M - Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me) - N(Me)C(:O)]<sup>+</sup>, 58 (100) [Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (275.29) Ber. C 43.63 H 8.05 N 25.44  
Gef. C 43.30 H 8.23 N 25.83.

**Darstellung von 9.** Zur Lösung von 5.18 g (0.02 mol) **8** in 50 ml Dichlormethan wurden binnen 1 h bei 0°C 3.48 g (0.02 mol) **1** getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Anschließend wurde im Vakuum auf ein Viertel des Volumens eingeengt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether fiel ein weißer Feststoff aus, der unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert, zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Fp.: 50°C; Ausbeute: 3.8 g (58%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 2.95 (s, br, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 2.96–3.49 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.65 (d, N(CH<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(PH) = 13.5 Hz). —<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 10.32 (s); 10.73 (s); 25.49 (s).

C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>OP (324.62) Gef. C 32.89 H 7.11 N 12.55  
Ber. C 33.30 H 6.52 N 12.94

**Darstellung von 10.** In einem Zentrifugenkolben wurde eine Suspension von 3.0 g (9.25 mmol) **9** in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und dazu binnen 30 min eine Lösung von 3.16 g (9.25 mmol) Natrium-tetraphenylborat in 10 ml einer Mischung von Dichlormethan/Acetonitril (Volumenverhältnis 1:4) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zentrifugiert, die klare Lösung vom ausgefallenen Natriumchlorid abpipettiert und von den Lösungsmitteln befreit. Der feste Rückstand wurde aus Dichlormethan/Acetonitril (Volumenverhältnis 6:1) umkristallisiert.

Fp.: 110°C (Zers.); Ausbeute: 4.1 g (70%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN), δ: 2.29 (s, N(CH<sub>3</sub>), **10a**); 2.90 und 2.95 (2 s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **10a**); 2.34 (s, N(CH<sub>3</sub>), **10b**); 2.76 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **10b**); 2.49 (N(CH<sub>3</sub>), **10c**); 2.80 (s, N(Cl)<sub>2</sub>, **10c**); 3.20–3.85 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, **10a–c**); 6.90–8.00 (m, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). —<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>CN), δ: 10.39 (s); 10.53 (s), 27.47 (s).

C<sub>33</sub>H<sub>41</sub>BCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>OP (608.40) Gef. C 64.16 H 6.73 N 6.4  
Ber. C 65.15 H 6.79 N 6.9 .

## DANK

Wir danken dem Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe. I. Neda dankt der Bundesanstalt für Arbeit für eine ABM-Stelle.

## LITERATUR

1. R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
2. W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.*, **73**, 1 (1978).
3. R. R. Holmes, *Penta-coordinated Phosphorus*, Vol. 1; Am. Chem. Soc. Monograph No. 175, Washington 1980.
4. W. Becker, P. G. Jones, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 1759 (1990).
5. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **124**, 1335 (1991) und dort zitierte Literatur.
6. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **47b**, 755 (1992).
7. G. Bettermann, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **28**, 327 (1986).
8. W. Becker und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **37**, 231 (1988).
9. W. Becker, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **42**, 21 (1989).
10. J. C. Clardy, D. S. Milbrath, J. P. Springer und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 623 (1976).
11. A. Schmidpeter, M. Nayibi, P. Mayer und H. Tautz, *Chem. Ber.*, **116**, 1468 (1981).
12. R. O. Day, A. Schmidpeter und R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **22**, 3696 (1983).
13. T. Kaukorat, I. Neda, P. G. Jones, A. Fischer und I. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **126** (1993), im Druck.
14. Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **37**, 437 (1980).
- 14a. Yu. G. Gololobov und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **48**, 1353 (1992).
15. J. Powell, K. S. Ng und J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1131.
16. G. M. Coppola und R. I. Mansukhani, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 1169 (1978).
17. R. Krebs, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 285 (1985).
18. H. P. Latscha, P. B. Hormuth und H. Vollmer, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1237 (1969).
19. J. F. Klebe, J. B. Bush und J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4400 (1964).
20. O. M. Friedman und A. M. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 655 (1954).