

Beiträge zur Chemie des Bors, LXII¹⁾

***N*-Funktionelle Aminoborane: (Thiophosphorylamino)- und (Thiophosphinylamino)-diorganylborane ***

Heinrich Nöth*, Dieter Reiner und Wolfgang Storch

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

Eingegangen am 27. Dezember 1972

Verbindungen des Typs $R_2P(S)-NR'-BR_2''$ ($R = CH_3, C_6H_5, (CH_3)_2N, -CH_2(CH_3)N$; $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) erhält man a) durch Silazanspaltung von $R_2P(S)-NR'-Si(CH_3)_3$ und b) durch Umsetzung *N*-metallierter Thiophosphoryl- oder Thiophosphinylamine mit Diorganylborhalogeniden sowie c) durch Schwefeladdition an $R_2P-NR'-BR_2''$. Die Si-N-Spaltung von Silylaminoboranen durch $R_2P(S)Cl$ führt hingegen bevorzugt zu Borazinen. Wie die NMR-Spektren zeigen, senkt die Einführung der $R_2P(S)$ -Gruppe am N-Atom eines Aminoborans die Höhe der Rotationsbarriere um die B-N-Bindung in Übereinstimmung mit dem beobachteten Abschirmungsverlust des B-Atoms. Dies zeigt eine Schwächung der B-N-Bindung an.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXII¹⁾

***N*-Functional Substituted Aminoboranes: (Thiophosphorylamino)- and (Thiophosphinylamino)-diorganylboranes**

Compounds of the type $R_2P(S)-NR'-BR_2''$ ($R = CH_3, C_6H_5, (CH_3)_2N, -CH_2(CH_3)N$; $R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) are obtained a) by Si-N bond cleavage of $R_2P(S)-NR'-Si(CH_3)_3$, b) by reaction of *N*-metallated thiophosphoryl- or thiophosphinylamines with diorganylboron halides, or c) by addition of sulfur to $R_2P-NR'-BR_2''$. Si-N cleavage of silylaminoboranes by $R_2P(S)Cl$ predominantly yields borazines. As shown by n.m.r. investigations the barrier of rotation of the B-N bond decreased by introducing the $R_2P(S)$ group at the N atom of a monoaminoborane in accordance with the observed deshielding of the boron nucleus. This indicates a weakening at the B-N bond.

Die bislang vorliegenden Untersuchungen an Aminoboranen $X_{3-n}B(NR_2)_n$ konzentrierten sich a) auf die Ermittlung der B-N-Bindungsordnung, b) auf die Höhe der Rotationsschwelle für diese Bindung und damit verbunden auf die Iso-

¹⁾ LXI. Mitteil.: H. Nöth, R. Ullmann und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 1165 (1973).

* Teil der Staatsexamensarbeit D. Reiner, Univ. München 1972, und Teil der einzureichenden Dissertation W. Storch, Univ. München.

²⁾ K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Berlin 1964.

³⁾ M. Graßberger, Organische Borverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1971.

⁴⁾ H. J. Becher und H. T. Baechle, Chem. Ber. 98, 2159 (1965).

⁵⁾ D. Imbery, A. Jäschke und H. Friebolin, Org. Magn. Resonance 2, 271 (1970).

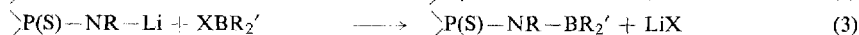
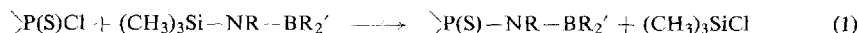
⁶⁾ H. Nöth, Progress in Boron Chemistry, Bd. 3, Herausgeber H. Steinberg und R. J. Brotherton, Pergamon Press, London 1970.

lierung von *cis-trans*-Isomeren und c) auf Assoziations- und Substituentenaustauschgleichgewichte²⁻⁶). Im Vordergrund stand dabei der Einfluß von X (z. B. H, F, Cl, OR, SR, NR₂, PR₂, Alkyl, Aryl) auf diese Eigenschaften. Die Abwandlung von R beschränkte sich auf H, Alkyl und Aryl. Erst in jüngster Zeit finden *N*-funktionelle Aminoborane verstärktes Interesse: hierzu zählen die (Silylamino)-⁶), (Stannylamino)-⁷), (Sulfonylamino)-^{8,9}), (Difluorphosphorylamino)-¹⁰), Hydrazino-⁶) und (Hydroxylamino)borane⁶) und Diborylamine¹¹). Neben präparativen Aspekten eröffnen diese Verbindungen die Möglichkeit zu weiteren Einblicken in die Natur der B-N-Bindung, denn durch geeignete Wahl von X und R sollte diese Bindung gestärkt oder geschwächt werden. Ein Beispiel hierfür ist Cl₂BN(SiCl₃)₂¹²), ein Aminoboran mit der bislang schwächsten BN-Bindung¹³). *N*-Funktionelle Aminoborane führen außerdem zu Modellverbindungen, an denen sich 1,2-, 1,3- und 1,4-Verschiebungen studieren lassen, etwa Gleichgewichte der Art R₂P(O)-NR--BR₂ ⇌ R₂P(NR)--O--BR₂. Weiterhin liefern sie Beiträge zum Verhalten elektronenreicher Systeme gegenüber Lewis-Säuren.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Synthese und physikalische Eigenschaften von (Thiophosphorylamino)- und (Thiophosphinylamino)boranen.

Zum Aufbau des S=P—N—B-Gerüsts

Der Aufbau eines S=P—N—B-Gerüsts kann von Aminoboranen oder von Thiophosphorylaminen ausgehen. Für jede Verbindung stehen also mindestens zwei Alternativen zur Wahl. Folgende Reaktionen, die nach (1)–(4) verlaufen sollten, wurden untersucht.



Die Si-N-Spaltung von Silylaminen hat sich wegen des meist übersichtlichen Reaktionsverlaufs, der schonenden Reaktionsbedingungen und der Reaktionsführung in homogener Phase sowie wegen ihrer enormen Variationsfähigkeit einen festen Platz im Arsenal der präparativen Methoden erobert¹⁴). Thiophosphinylhalogenide könnten (Silylamino)borane nach (1) spalten. Da aber die Borylgruppe R₂B'— als Abgangsgruppe mit (CH₃)₃Si-Gruppen konkurrieren kann, konnte man als Reaktionsprodukt von Umsetzungen nach (1) auch (Thiophosphinylamino)silane erwarten.

Die bei Raumtemperatur mit (C₆H₅)₂P(S)Cl nicht mischbaren Silylaminoborane (CH₃)₃Si-NH--B(C₂H₅)₂ und (CH₃)₃Si-NCH₃--B(C₂H₅)₂ lieferten bei 100°C eine

⁷) I. Geisler, Dissertation, Univ. Marburg 1969.

⁸) B. Wrackmeyer, Dissertation, Univ. München 1973.

⁹) A. Roland und W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. **27b**, 1102 (1972).

¹⁰) H. W. Roesky, Chem. Ber. **105**, 1725 (1972).

¹¹) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).

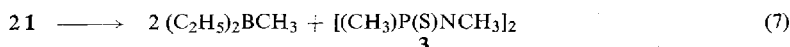
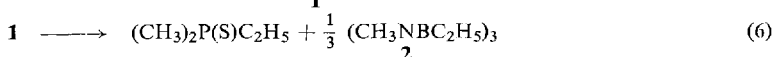
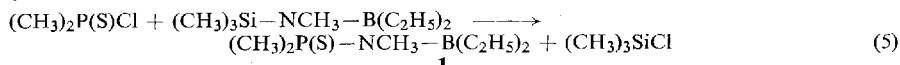
¹²) U. Wannagat und P. Schmidt, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 355 (1968); U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt und M. Schulze, Z. Anorg. Allg. Chem. **381**, 288 (1971).

¹³) H. Bürger und F. Höfler, Spectrochim. Acta A **26**, 31 (1970); H. Bürger, zit. in ¹²).

¹⁴) O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. A **3**, 281 (1968).

homogene, flüssige Phase. Selbst jedoch bei 180°C bildete sich in 30 Stunden nur sehr wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Neben den unveränderten Komponenten ließ sich B, B', B'' -Triäthylborazin bzw. B, B', B'' -Triäthyl- N, N', N'' -trimethylborazin kernresonanzspektroskopisch (^1H , ^{11}B) an der Grenze des Erfassungsbereichs nachweisen.

Im Gegensatz zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)Cl}$ reagierte jedoch $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)Cl}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Bei 180°C erfolgte in 3 Tagen eine 70 proz. Umsetzung. Die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte bestanden aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und Alkylboranen im Molverhältnis 1:0.42. Unter den schwerer flüchtigen Anteilen fanden sich neben Ausgangsmaterial B, B', B'' -Triäthyl- N, N', N'' -trimethylborazin (**2**), Äthyl-dimethylphosphinsulfid, dimeres Methyl(methylimino)phosphinsulfid (**3**) sowie Diäthyl[N -(dimethylthiophosphinyl)methylamino]boran (**1**). Die Bildung dieser Produkte läßt sich durch die Gleichungen (5)–(7) beschreiben. Eine Auftrennung der Produkte gelang nicht.



Die höhere Reaktivität von $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)Cl}$ im Vergleich zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)Cl}$ dürfte vor allem auf den Einfluß sterischer Faktoren zurückgehen. Verglichen mit anderen Si–N-Spaltungsreaktionen durch P(V)-Halogenide¹⁵⁾ benötigen die Silylamino-borane härtere Reaktionsbedingungen. Dies ist eine Folge der sinkenden Basizität in der Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NR}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NR}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NR}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁶⁾. Den hier untersuchten Reaktionen gemeinsam ist die Bildung von Borazinderivaten. Sie können entweder in einer Nebenreaktion oder als Folgeprodukt der $\text{R}_2\text{P(S)}-\text{NR}'-\text{BR}_2''$ -Zersetzung entstehen. So ist bekannt, daß (Silylamino)-borane des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NR}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zum Diborylamin und Disilazan symmetrisieren¹⁷⁾ und sich Diborylamine in BR_3 und Borazinderivate zersetzen¹¹⁾. Obschon $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei 180°C mindestens 2 h stabil ist, könnte es unter den Reaktionsbedingungen dennoch der Symmetrisierungsreaktion unterliegen. Da aber unumgesetztes Ausgangsmaterial isoliert werden konnte, kann die Borazinsbildung bestenfalls in untergeordnetem Maße auf diesem Weg erfolgen. Somit ist sie auf die Zersetzung nach (6) zurückzuführen, da nur auf diesem Weg die Bildung des Phosphinsulfids zwanglos erklärt werden kann. Außerdem wurde festgestellt, daß bei der Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ quantitativ Hexamethylborazin und Trimethylphosphinsulfid entstehen. Damit ist Reaktion (6) experimentell gesichert.

Die Versuchsergebnisse belegen somit, daß Thiophosphinylchloride bevorzugt die Si–N-Bindung von (Silylamino)boranen spalten. Hierfür ist offensichtlich die im

¹⁵⁾ I. Irvine und R. Keat, J. C. S. Dalton **1972**, 17.

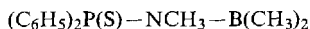
¹⁶⁾ Eine ähnliche Abnahme der Reaktivität fanden Irvine und Keat¹⁵⁾ für die Reihe $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NP(O)Cl}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}_2\text{P(O)}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

¹⁷⁾ C. Jonas, H. Nöth und W. Storch, unveröffentlichte Untersuchungen (1971).

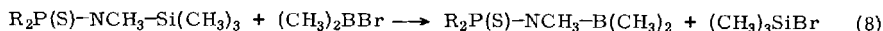
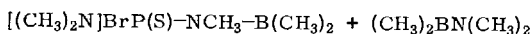
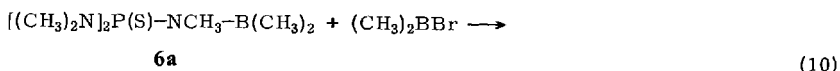
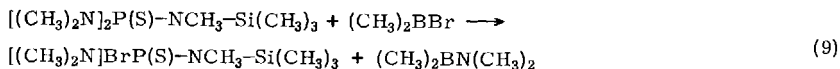
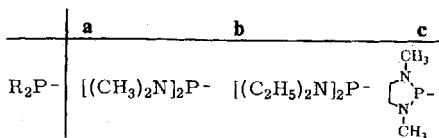
Vergleich zur Si—N- stärkere B—N-Bindung verantwortlich, die zu einer Verminderung der Lewis-Acidität auf der Bor-Seite des (Silylamino)boran-Moleküls führt.

(Thiophosphorylamino)- und (Thiophosphinylamino)borane aus (Thiophosphorylamino)- bzw. (Thiophosphinylamino)silanen

Umsetzungen nach (2) eröffnen einen bequemen Weg zu Verbindungen mit einem S=P—N—B-Gerüst. Die Verbindungen **4** und **5** entstanden in praktisch quantitativer Ausbeute aus $R_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ und $(CH_3)_2BBr$, vorausgesetzt, daß die Stöchiometrie exakt eingehalten oder mit einem kleinen $R_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ -Überschuß gearbeitet wurde.

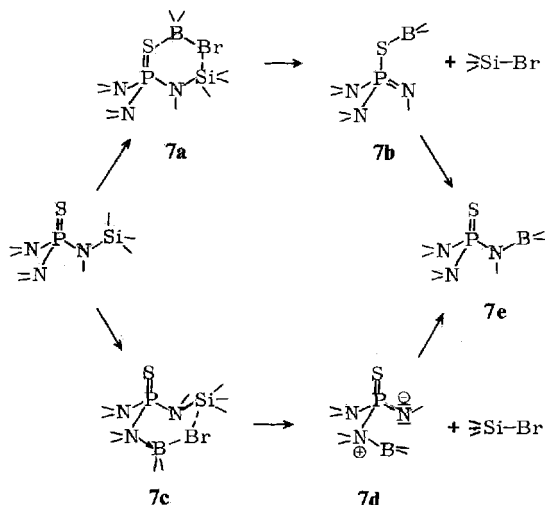
**4****5**

Nach (2) reagierten auch [Bis(amino)thiophosphorylamino]trimethylsilane [Amino = $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, Bis(amino) = $-N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)-$] mit Dimethylborbromid. Dies ist insofern erstaunlich, als diese elektronenreichen Verbindungen zahlreiche Angriffsmöglichkeiten für die Lewis-Säure $(CH_3)_2BBr$ bieten. Bei Umsetzungen nach (8) unterblieb die in (9) formulierte ebenfalls mögliche Ablösung einer Dimethylaminogruppe. Lag jedoch ein $(CH_3)_2BBr$ -Überschuß vor, dann entstanden neben **6a** noch $(CH_3)_2NB(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3BNCH_3$, Produkte, die auch bei der Reaktion von $(CH_3)_2BBr$ mit **6a** anfielen. Wir werten dies als Beweis dafür, daß sich die Geschwindigkeiten der Reaktionen (8) und (9) so beträchtlich voneinander unterscheiden, daß zunächst nur (8) zum Zuge kommt. Die Geschwindigkeit der Reaktion (10) muß ebenfalls beträchtlich langsamer als jene von (8) sein,

**6a-c**

wie die nahezu quantitative Ausbeute an **6a** belegt. Sie kommt erst bei $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ -Überschuß zum Tragen, wobei sie im Vergleich zur Reaktion (11) dominiert.

Die bevorzugte Bildung von **6a** erklären wir wie folgt. Unter der Annahme, daß die P–N- bzw. N–Si-Spaltung eine Zweistufenreaktion ist und über Additions-Eliminierungsschritte erfolgt, müßte die Basizität der an der Reaktion beteiligten N-Atome einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsprodukte nehmen. Da Silylamine schwächere Basen als Amine sind, sollte der Stickstoff der P–N–Si-Gruppierung weniger basisch als der Stickstoff der Dialkylaminogruppe sein. Ein Angriff von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ auf diese Gruppe ist auch aus statistischen Gründen begünstigt. Von der Zwischenstufe des Addukts **7c** ausgehend bietet sich über ein Sechsringsystem die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe als günstige Abgangsgruppe an, wobei sich das Fragment **7d** durch 1,3-Verschiebung¹⁸⁾ der Borylgruppe zu **6a** (im Schema **7e**) stabilisiert. Als Alternative ist ein Angriff von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ an das Schwefelatom in **6a** zu **7a** bzw. **b** zu diskutieren, der gegenüber einer Attacke an der Dimethylaminogruppe aus sterischen Gründen bevorzugt sein könnte.



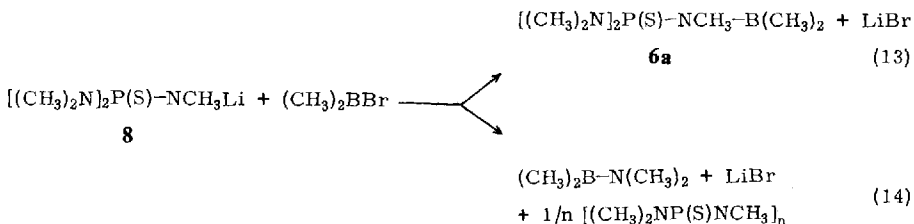
Im Gegensatz zu den [Bis(dialkylamino)thiophosphorylamino]trimethylsilanen¹⁹⁾, die thermisch bis 150°C stabil sind, zersetzen sich **6a** und **b**, nicht jedoch **6c** langsam bei Raumtemperatur. Proben dieser Verbindungen enthielten nach dreimonatiger Lagerung sowohl im ¹H- wie ¹¹B-NMR-Spektrum Signale des Hexamethylborazins. Die Zersetzung im Sinne von Gleichung (12) ist eine zu (6) analoge Reaktion.

¹⁸⁾ Eine 1,3-Verschiebung, die wir hier für die Thioverbindungen postulieren, konnten wir bei Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ feststellen, die im Gleichgewicht mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{NCH}_3)-\text{O}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ vorliegen. Im Fall der Thioanalogen sollte das Gleichgewicht aus thermodynamischen Gründen auf der Seite der Amino-borankomponente liegen.

¹⁹⁾ Diese Verbindungen erhielten wir durch Umsetzung der entsprechenden Amino-thiophosphorylchloride mit Methylamin zu den Methylamiden²⁰⁾, gefolgt von N-Metallierung mit LiC_4H_9 und Reaktion mit Trimethylchlorosilan.

(Thiophosphorylamino)- und (Thiophosphinylamino)borane aus Lithiumthiophosphoryl- bzw. -thiophosphinylamiden

(Thiophosphorylamino)borane sollten dann bevorzugt entstehen, wenn die Borverbindung an einem stark basischen N-Atom angreifen kann. Daher untersuchten wir die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ mit *N*-Lithiothiophosphorylaminen. Erwartet wurde eine Umsetzung nach (3). Die Einwirkung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ auf $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHLi}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ erbrachte $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**5**) in Ausbeuten von 97 bzw. 86%. Im Gegensatz dazu lieferten **8** und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ nur 51% **6a**. Daneben isolierte man $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in 40proz. Ausbeute neben Hexamethylborazin, das sich allerdings erst beim Erhitzen bildete. Somit konkurriert Reaktion (13) etwa gleichberechtigt mit Reaktion (14).



Die Reaktion nach (14) verlor an Gewicht beim Ersatz der Dimethylaminogruppe in **8** gegen Diäthylaminogruppen. Nun beobachtete man die beiden Konkurrenzreaktionen im Verhältnis 9:1. Verantwortlich für die Zurückdrängung der Aminoboranbildung sind sterische Effekte. Unter der Annahme, daß die Aminoborane über einen Addition-Eliminierungsprozeß entstehen, wird der Angriff der Lewis-Säure an einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe im Vergleich mit der Attacke an einer $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen begünstigt, obschon durch die Eliminierung des Aminoborans im Falle von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ eine stärkere sterische Entlastung der Phosphorverbindung erreicht würde als im Falle der $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ -Bildung. Hinzu kommt, daß durch die Metallierung des Thiophosphorylamids die negative Ladung nicht nur an der CH_3N -Gruppe lokalisiert sein wird, sondern daß von ihr die R_2N -Gruppen profitieren, die somit für eine Säure-Base-Reaktion mit dem Boran $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ aktiviert werden.

(Thiophosphorylamino)borane aus (Phosphinoamino)boranen

Für Phosphor der Oxidationsstufe +3 ist die Addition von Schwefel zu Thiophosphor-Verbindungen der Oxidationsstufe +5 charakteristisch. Dementsprechend konnten gemäß (4) die (Phosphinoamino)borane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{BR}_2$ ²¹⁾ quantitativ in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BR}_2$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (**4**), C_2H_5 , C_6H_5] übergeführt werden. Da (Phosphinoamino)borane aber relativ schwer zugänglich sind, empfiehlt sich dieser Weg für präparative Zwecke nicht.

²⁰⁾ G. Boden, W. Großkreutz, G. Keßler und H. Scheler, Z. Chem. **8**, 299 (1972).

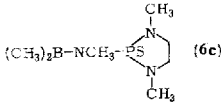
²¹⁾ Diese Verbindungen erhielten wir durch Reaktion von R_2BCl mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; Publikation in Vorbereitung.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren

Die Substituentenverschiebungen $\Delta^{11}\text{B}$ und $\Delta^{31}\text{P}$ in Tab. 1 beziehen sich auf die entsprechenden unsubstituierten Aminodimethylborane $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}_2$ und $\text{R}_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ sowie im Falle der ^{31}P -NMR-Spektren auf die entsprechenden Thiophosphorylamide.

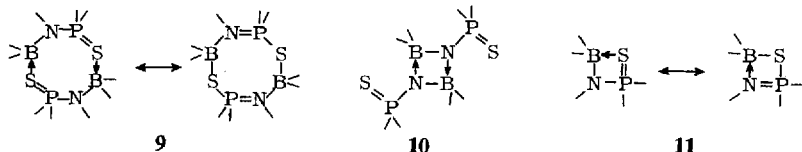
Tab. 1. ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten von (Thiophosphorylamino)- und (Thiophosphinylamino)diorganylboranen^{a)}

| Verbindung | Lösungsmittel | $\delta^{11}\text{B}$ (ppm) | $\Delta^{11}\text{B}^b$ (ppm) | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | $\Delta^{31}\text{P}^b$ (ppm) |
|--|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ | CH_2Cl_2 | -52.5 | -5.4 | -53.8 | -1.6 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ (5) | CH_2Cl_2 | -55.0 | -9.3 | -66.5 | -5.1 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (4) | C_6H_6 | -56.8 | -10.1 | -69.3 | -7.8 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{S})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (6a) | C_6H_6 | -55.0 | -9.3 | -82.5 | -4.1 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{S})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (6b) | C_6H_6 | -54.8 | -9.1 | -78.7 | -2.9 |
|  (6c) | C_6H_6 | -54.0 | -8.6 | -82.3 | -12.8 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | CDCl_3 | -55.7 | -8.9 | -65.0 | -3.5 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | CH_2Cl_2 | -47.3 | -6.5 | -61.6 | -0.1 |

a) $\delta^{11}\text{B}$: $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$: -47.1 ppm, $(\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3$: -45.7 ppm, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BNHCH}_3$: -46.8 ppm, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNHCH}_3$: -40.8 ppm.
 $\delta^{31}\text{P}$: $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$: -52.2 ppm, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -61.4 ppm, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -61.5 ppm, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -78.6 ppm, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -75.8 ppm, $[-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -69.5 ppm.

b) Die Substituentenverschiebungen $\Delta^{11}\text{B}$ sind chemische Verschiebungen, bezogen auf die unter a) aufgeführten und als Standard dienenden Verbindungen ($\Delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2] - \delta^{11}\text{B}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'\text{H}]$). Analog gilt $\Delta^{31}\text{P} = \delta^{31}\text{P}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2] - \delta^{31}\text{P}[\text{HN}\text{R}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2]$.

Die ^{11}B -Daten belegen die Koordinationszahl 3 für das Boratom in den untersuchten Verbindungen. Assoziate im Sinne der Strukturformeln **9–11** kommen somit sicher nicht in Betracht. Dimere gemäß **9** und **10** ließen sich auch durch Molekülmasse-Bestimmungen ausschließen.



Der Ersatz des Wasserstoffatoms in der CH_3NH -Gruppe des Dialkylaminoborans verschiebt das ^{11}B -NMR-Signal um 9–10 ppm zu niedriger Feldstärke. Der Abschirmungsverlust ist nur dann geringer, wenn am B-Atom Phenylgruppen stehen oder die Dimethylthiophosphinylgruppe in eine NH_2 -Gruppe eingeführt wird. Den Abschirmungsverlust werten wir als Indiz dafür, daß dem Boratom Elektronendichte entzogen wird. Dies ist verständlich, da die $\text{X}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe elektronegativer als ein

H-Atom ist. Den geringeren Abschirmungsverlust des B-Atoms in $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ (5) interpretieren wir im Sinne einer stärkeren Verdrillung der B(CNP)-Ebene gegen die C_2BN -Ebene, verglichen mit der NH-Verbindung. Aus den ^{11}B -Daten folgt außerdem, daß der Abschirmungsverlust weitgehend unabhängig davon ist, ob am P-Atom Methyl-, Phenyl- oder Dialkylamino-Gruppen gebunden sind. Der Ersatz einer B-ständigen Methylgruppe durch Phenyl hat einen geringeren Abschirmungsverlust für das Boratom zur Folge, wenn der $\text{R}_2\text{P}(\text{S})$ -Rest in das Aminophenylboran eingeführt wird. Man beobachtet somit auch hier wieder die „puffernde“ Wirkung der Phenylgruppe, die den Elektronenabzug durch die $\text{R}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe teilweise kompensiert.

Die negative Substituentenverschiebung $\Delta^{31}\text{P}$ geht mit $\Delta^{11}\text{B}$ parallel. Sie zeigt an, daß die Einführung einer R_2B -Gruppe in ein Thiophosphorylamid die Abschirmung des P-Kerns erniedrigt. Allerdings ist der Gang der Werte in Abhängigkeit von den Substituenten R nicht unmittelbar einsichtig. Dies trifft insbesondere für das Diazaphospholidinderivat 6c zu. Auffallend ist aber, daß die Einführung einer $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ -Gruppe zu einem geringen Abschirmungsverlust auch am P-Kern führt, und zwar parallel zur ^{11}B -Verschiebung, ein weiterer Hinweis auf die oben erwähnte Wirkung der Phenylgruppe.

Protonenresonanzspektren

Die Zuordnung der Signale bietet keine Schwierigkeiten, da die Multiplizitäten und Kopplungskonstanten keine Anomalien aufweisen (Tab. 2).

Die ^1H -NMR-Daten der (Thiophosphorylamino)borane zeigen an, daß die beiden Methylgruppen magnetisch äquivalent sind. Somit ist die Rotation um die B-N-Bindung bei $\sim 30^\circ\text{C}$ nicht gehemmt. Im Falle gehinderter Rotation müßte man die bei zahlreichen Aminoboranen des Typs $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{R}$ oder $(\text{CH}_3)\text{XB}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{R}$ beobachtete Nichtäquivalenz der CH_3 -Gruppen finden.

Als Beispiel diene $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, dessen CH_3 -Signale erst bei $+95^\circ\text{C}$ koaleszieren²⁾. Somit erniedrigt die Einführung der $\text{R}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe die Rotationsbarriere.

Tab. 3 enthält die Koaleszenztemperatur für drei (Thiophosphorylamino)borane sowie die nach der Methode von Gutowsky und Holm²²⁾ ermittelten Aktivierungsparameter.

Die Koaleszenztemperaturen liegen im Vergleich zu der Bezugsverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$ drastisch, d.h. um etwa 100°C , niedriger. Der Ersatz von NCH_3 gegen NH bringt eine sterische Entlastung mit sich, erkenntlich an der im Vergleich zur N-Methylverbindung um 40°C höheren Koaleszenztemperatur und dem damit verbundenen Anstieg der Aktivierungsenthalpie um 2.6 kcal/mol.

Bringt man ΔH^\ddagger mit $\delta^{11}\text{B}$ in Beziehung, so ergibt sich eine umgekehrte Proportionalität. Es liegen jedoch noch zu wenig Daten vor, um diese Beziehung hinreichend zu sichern.

²²⁾ R. Gutowsky und R. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der untersuchten Thiophosphorylamide, Trimethyl(thiophosphorylamino)silane und (Thiophosphorylamino)borane (interner Standard TMS, DQ = Dublett von Quartetts)

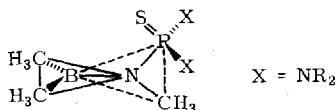
| Verbindung | δR_3P (ppm) | J_{PCH} (Hz) | $\delta(R_2N)_2P$ (ppm) | J_{PNCH} (Hz) | δNCH_3 (ppm) | J_{PNCH} (Hz) | δNH (ppm) | J_{PNH} (Hz) | $\delta Si(CH_3)_3$ (ppm) | $\delta B(CH_3)_3$ (ppm) | Lösungs- mittel |
|---|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| $(CH_3)_2P(S)NH_2$ | -1.82 D | 13.0 | | | | | | | | | CH ₂ Cl ₂ |
| $(CH_3)_2P(S)NHCH_3$ | -1.75 D | 13.3 | | | -2.60 D | 14.5 | -2.40 M | | | | CH ₂ Cl ₂ |
| $(C_6H_5)_2P(S)NHCH_3$ | -7.43 M -8.60 M | | | | -2.45 D | 15.5 | | | | | CDCl ₃ |
| $[(CH_3)_2N]_2P(S)NHCH_3$ | | | -2.57 D | 12.0 | -2.54 D | 12.7 | -2.37 D | 12.4 | | | CH ₂ Cl ₂ |
| $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)NHCH_3$ | | | -3.10 DQ -1.00 T ^{a)} | 12.0 | -2.48 D | 13.0 | -2.45 D | 13.6 | | | C ₆ H ₆ |
| $[-CH_2N(CH_3)]_2P(S)NHCH_3$ ³⁾ | | | -2.53 D -3.20 M | 12.0 | -2.45 D | 16.0 | | | | | C ₆ H ₆ |
| $(CH_3)_2P(S)NH-Si(CH_3)_2$ ²⁾ | -1.79 D | 13.0 | | | | | -6.25 M | | -0.24 S | | CH ₂ Cl ₂ |
| $(CH_3)_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ | -1.75 D | 12.8 | | | 2.65 D | 14.4 | | | -0.31 S | | CH ₂ Cl ₂ |
| $(C_6H_5)_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ^{1,5)} | 7.35 M 7.80 M | | | | -2.54 D | 15.2 | | | -0.28 S | | CDCl ₃ |
| $[(CH_3)_2N]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ | | | -2.48 D | 11.9 | -2.44 D | 12.9 | | | -0.30 S | | C ₆ H ₆ |
| $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ | | | -3.10 DQ -1.10 T ^{a)} | 12.0 | -2.57 D | 12.5 | | | -0.31 S | | C ₇ H ₈ |
| $[-CH_2N(CH_3)]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ³⁾ | | | -2.03 D -2.85 | 12.2 | -2.05 D | 14.5 | | | -0.04 S | | C ₆ H ₆ |
| $(CH_3)_2P(S)-NH-B(CH_3)_2$ | -1.94 D | 13.5 | | | | | -5.25 M | | | | CH ₂ Cl ₂ |
| $(CH_3)_2P(S)NCH_3-B(CH_3)_2$ (5) | -1.97 D | 12.8 | | | -2.95 D | 12.3 | | | | -0.44 S | CH ₂ Cl ₂ |
| $(C_6H_5)_2P(S)-NCH_3-B(CH_3)_2$ (4) | -7.40 M -7.90 M | | | | -2.80 D | 12.6 | | | | -0.44 S | CDCl ₃ |
| $(C_6H_5)_2P(S)-NCH_3-B(C_2H_5)_2$ ^{b)} | -7.17 M -7.80 M | | | | -2.56 D | 12.9 | | | | | CDCl ₃ |
| $(C_6H_5)_2P(S)-NCH_3-B(C_6H_5)_2$ ^{c)} | -7.40 M -7.83 M | | | | -2.65 D | 15.0 | | | | | CH ₂ Cl ₂ |
| $[(CH_3)_2N]_2P(S)NCH_3-B(CH_3)_2$ (6a) | -2.44 D | | -2.44 D | 11.0 | -2.75 D | 12.5 | | | | -0.30 S | C ₆ H ₆ |
| $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)-NCH_3-B(CH_3)_2$ (6b) | -3.04 DQ -1.15 T ^{a)} | | -3.04 DQ -1.15 T ^{a)} | 12.0 | -2.77 D | 11.8 | | | | -0.64 S | C ₆ H ₆ |
| $[-CH_2N(CH_3)]_2P(S)-NCH_3-B(CH_3)_2$ (6c) | -2.11 D -2.85 M | | -2.11 D -2.85 M | 12.5 | -2.70 D | 14.0 | | | | -0.30 S | C ₆ H ₆ |

 a) J_{HCCH} 6.5 Hz. b) $\delta B(C_2H_5)_2$ -0.70 ppm M. c) $\delta B(C_6H_5)_2$ -7.49 ppm M; -8.10 M.

Tab. 3. Koaleszenztemperatur und Aktivierungsparameter einiger (Thiophosphinylamino)-dimethylborane

| Verbindung | $T_{\text{Koal.}} (^{\circ}\text{C})$ | H^{\ddagger} (kcal/mol) |
|---|---------------------------------------|---------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (5) | -37.5 | 5.7 ± 0.5 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ | +7.3 | 8.3 ± 0.5 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (4) | -29.0 | 7.5 ± 1.0 |
| $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ | +95.0 | 18.9 ²⁾ |

$\delta^{11}\text{B}$ wird bekanntlich von verschiedenen Faktoren bestimmt, die selbst innerhalb eng begrenzter Verbindungsreihen nicht immer gleichsinnig wirken müssen. Dies gilt offenbar auch bei den [Bis(dialkylamino)thiophosphorylamino]boranen, deren $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von gleicher Größenordnung wie die der (Thiophosphinylamino)borane sind. Dennoch beobachteten wir bei ersteren Verbindungstypen keine Aufspaltung der Protonensignale der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe bei Temperaturen bis zu -85°C . Die Äquivalenz der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Protonen läßt sich wie folgt begründen: Die Sperrigkeit der $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe führt dazu, daß die PNCB-Ebene stark verdrillt zur C_2BN -Ebene steht. Nichtbindende Wechselwirkungen verhindern eine freie Rotation um die B-N-Bindung. Somit erreicht das Molekül auch bei tiefer Temperatur keine Planarität des C_2BNCP -Gerüsts. Eine Einstellung der C_2BN -Ebene nahezu senkrecht zur BNCP-Ebene würde die beobachteten Phänomene, Abschirmungsverlust des B-Atoms und Nichtaufspaltung der Protonensignale, erklären.



Infrarotspektren

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung der Verbindungen läßt, obwohl noch nicht alle im IR-Spektrum beobachteten Banden zweifelsfrei zugeordnet werden konnten und die Aufnahme der Raman-Spektren noch aussteht, eine Reihe interessanter Zusammenhänge erkennen. Zum Vergleich ziehen wir die Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ sowie $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (5) heran. Bei der Zuordnung orientierten wir uns an den von Goubeau et al.^{23, 24)} eingehend diskutierten Schwingungsspektren von Verbindungen mit der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{PS}$.

Die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen ließen sich meist zweifelsfrei erkennen, da sie sich bezüglich ihrer Lage und Intensität von den Gerüstschwingungen bzw. den Schwingungen der NH -Gruppe abheben: $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ 2970–2990, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ 2830–2910, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ 1390–1475, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ 1270–1340, ρCH_3 800–960 cm^{-1} .

Beim $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ weisen drei unter einer sehr breiten Bande hervortretende Maxima auf starke H-Brückenbindungen in festem Zustand hin. Zwar ist die νNH -Bande in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ ebenfalls noch breit, aber ihre Halbwertsbreite ist nur mehr halb so groß wie in der NH_2 -Verbindung. Die Lage bei 3200 cm^{-1} zeigt ebenfalls noch

²³⁾ D. Köttgen, H. Stoll, R. Pantzer, A. Lentz und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **389**, 269 (1972).

²⁴⁾ J. Goubeau und D. Köttgen, Z. Anorg. Allg. Chem. **360**, 182 (1968).

Assoziation an. Dies wird auch dadurch deutlich, daß in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ zwei recht scharfe νNH -Banden bei 3285 und 3230 cm^{-1} auftreten, die auf Rotamere (um die PN-Achse) hinweisen.

Der Ersatz von Cl in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ gegen eine NH_2 - bzw. NHCH_3 -Gruppe führt zu einer Verschiebung von νPS von 616 über 570 nach 560 cm^{-1} . Die in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}^{23)}$ beobachtete zufällige Entartung von $\nu_s\text{PC}_2$ mit $\nu_{as}\text{PC}_2$ ist in den beiden Amino-Verbindungen aufgehoben. Offenbar stört die P–N-Bindung die Kopplung von νPS mit $\nu_s\text{PC}_2$. Durch die Einführung des Dimethylborylrestes erhöht sich νPS in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**5**) auf 623 cm^{-1} , in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ auf 598 cm^{-1} . Dementsprechend verschiebt sich $\nu_{as}\text{PC}_2$ auf 788 bzw. 750 cm^{-1} .

Der PN-Valenzschwingung in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ ordnen wir eine starke Bande bei 750 cm^{-1} zu, die in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ bei 758 cm^{-1} liegt. Die Belastung des Stickstoffs mit einer $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe erniedrigt die PN-Schwingung auf 730 bzw. 732 cm^{-1} , führt also in erster Näherung zu einer Schwächung der PN-Bindung. Dementsprechend niedrig liegen die BN-Valenzschwingungen. In $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ wird eine starke Bande bei 1317 cm^{-1} von einer Bande geringerer Intensität bei 1330 cm^{-1} begleitet, die wir einer Schwingung zuordnen, die im wesentlichen vom BN-Charakter geprägt ist. Diese ^{10}B -Isotopenaufspaltung fanden wir allerdings in der starken, relativ breiten Bande bei 1312 cm^{-1} in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ nicht mehr, da sie mit $\delta_s\text{CH}_3$ überlagert zu sein scheint. Für Monoaminoborane liegen diese BN-Valenzschwingungen bei relativ kleinen Wellenzahlen²⁵⁾. Hierin drückt sich eine Schwächung dieser Bindung durch den induktiven Effekt der $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe aus, in Übereinstimmung mit den kernresonanzspektroskopischen Befunden.

Tab. 4. Infrarotspektroskopische Daten ausgewählter Verbindungen^{a)}

| | |
|--|---|
| $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$: | 2980 m, 2902 m, 1412 m, 1403 m, 1395 m, 1295 m, 1287 st, 951 sst, 912 sst, 857 mst, 748 sst, 616 sst, 480 sh, 463 st. |
| $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2^*$: | 3300 st, br, 3255 st, br, 3228 st, br, 2990 m, 2985 m, 2905 m, 1550 st, br, 1427 st, 1409 m, 1400 st, 1311 mst, 1288 mst, 1130 w, 1032 st, 960 sst, 950 sst, 868 m, 837 mst, 765 st, 750 st, 705 s, 570 st, 460 m, 332 m, 295 m. |
| $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3^*$: | 3200 st, br, 3110 sh, 2990 m, 2985 m, 2972 m, 2900 m, 2890 st, 2805 m, 1620 m, br, 1475 m, 1417 st, 1409 st, 1300 mst, 1292 st, 1123 sh, 1095 st, 1040 s, 955 st, 932 st, br, 876 st, 868 st, 798 m, 758 st, 722 sst, 600 st, 560 st, 408 w, 342 m, 290 w. |
| $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (5): | 2980 st, 2940 sst, 2910 st, 2830 m, 1465 m, 1438 st, 1410 m, 1312 sst, br, 1278 st, 1188 m, 1172 st, 1128 st, 1112 st, 1038 m, 943 st, 922 sst, 858 m, 788 m, 732 sst, 623 sst, 562 w, 555 m, 442 w. |
| $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHB}(\text{CH}_3)_2^*$: | 3285 st, 3230 st, 2990 w, 2975 m, 2905 sst, 2890 m, 1545 w, 1420 m, 1405 m, 1380 sst, 1330 st, 1317 sst, 1300 st, 1288 m, 1265 w, 1248 st, 1138 w, 1110 sst, 1030 w, 955 st, 942 sst, 925 m, 870 w, 858 w, 838 w, 812 w, 750 m, 730 st, 682 m, 598 w, 578 st, 448 w, 335 w. |

^{a)} Mit * bezeichnete Verbindungen wurden in KBr aufgenommen, alle übrigen als Film.

²⁵⁾ A. Meller, Organomet. Chem. Rev. 2, 1 (1967).

Für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Eine wesentliche Unterstützung bedeuteten großzügige Chemikalien-spenden der *Knapsack AG* und der *Bayer-Werke* (Leverkusen). Herrn Dr. *A. Harnisch* und Herrn Prof. *H. Jonas* sind wir hierfür zu besonderem Dank verbunden. Weiterhin gilt unser Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten, D. R. dankt insbesondere für ein Stipendium der *Stiftung Stipendiumfonds der Chemischen Industrie*. Nicht zuletzt danken wir Frau *G. Hanatschek* für die Anfertigung von IR-Spektren, Herrn *B. Wrackmeyer*, Herrn *G. Tuerk* sowie Fräulein *A. Bienlein* für die der NMR-Spektren und Herrn *G. Schönauer* für die elementaranalytischen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit nahezu aller Verbindungen erforderte das Arbeiten unter trockenem N_2 oder in einer Vakuumapparatur. Die frisch ausgeheizten Apparaturen wurden daher unter Reinststickstoff zusammengesetzt.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen dienten folgende ohne weitere Reinigung eingesetzten Handelspräparate: NH_3 , CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, LiC_4H_9 in n-Hexan, CH_3Br , $(CH_3)_3SiCl$, $P(S)Cl_3$, $(C_6H_5)_2PCl$ und $Sn(C_6H_5)_4$. Nach Literaturvorschriften erhielten wir $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ ²⁶, $[(CH_3)_3Si]_2NH$ ²⁷, $(CH_3)_3SiNHCH_3$ ²⁸, $(CH_3)_3Si-NCH_3-B(C_2H_5)_2$ ²⁹, $(CH_3)_3Si-NH-B(C_2H_5)_2$ ³⁰, $(C_6H_5)_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ³¹, $(C_6H_5)_2P(S)NHCH_3$ ³², $(-CH_2NCH_3)_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ³³, $(CH_3)_2P(S)NH_2$ ³⁴ und analog $(CH_3)_2P(S)NHCH_3$ und $(C_6H_5)_2P(S)Cl$ ³⁵.

¹¹B- und ³¹P-Kernresonanzspektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer Varian HA 100 aufgenommen, Protonenresonanzspektren mit einem Varian A 60-A-Gerät. Als Standards dienten $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (ext.), 85proz. Phosphorsäure (ext.) und TMS (int.).

1) *N*-(Dimethylthiophosphinyl)-*N*-(trimethylsilyl)methylamin

a) 16.6 g $(CH_3)_2P(S)NHCH_3$ (135 mmol) wurden in 50 ml Benzol unter kräftigem Rühren mit 86 ml einer 1.57 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. In exothermer Reaktion entstand unter Entwicklung von Butan eine Suspension, zu der 14.7 g $(CH_3)_3SiCl$ (135 mmol) so getropft wurden, daß sich eine Reaktionstemp. von 40–50°C einstellte. Anschließend kondensierte man die Lösungsmittel i. Hochvak. ab. Bei der Destillation des Rückstandes ging $(CH_3)_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ als farblose, viskose Flüssigkeit bei Sdp. 78–84°C/0.01 Torr über, die zu farblosen Blättchen vom Schmp. 43°C erstarrte. Ausb. 14.6 g (55.5%).

$C_6H_{18}NPSSi$ (195.1) Ber. C 36.88 H 9.23 N 7.17

Gef. C 36.37 H 9.23 N 7.07 Mol.-Masse 191 (kryoskop. in Benzol)

²⁶ C. A. Brown, Inorg. Synth. **5**, 58 (1957).

²⁷ S. Haskman und C. A. Brown, Inorg. Synth. **5**, 56 (1957).

²⁸ R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).

²⁹ H. Nöth und H. Gahm, unveröffentlichte Versuche, vgl. H. Gahm, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1966.

³⁰ H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 618 (1961).

³¹ R. Keat, J. Chem. Soc. A **1970**, 1795.

³² Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 12/1, S. 286, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

³³ O. J. Scherer und J. Wokular, Z. Anorg. Allg. Chem. **361**, 296 (1968).

³⁴ K. Ebeling, Dissertation, Univ. München 1968.

³⁵ L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital. **77**, 517 (1947).

b) Ein Gemisch von 20.8 ml (16.7 g) Heptamethyldisilazan (95.4 mmol) und 10.0 ml (12.2 g) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (95.4 mmol) wurde 4 h auf 160°C erhitzt. Dabei sank die Siedetemp. von 145°C ($[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$) auf 57°C ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) ab. Nach Abdestillieren von 9.7 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (94%) lieferte die fraktionierte Destillation 17.5 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (94%), Sdp. 78–80°C/0.01 Torr, Schmp. 44°C, sowie 0.9 g $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})]_2\text{NCH}_3$, Sdp. 128–131°C/0.01 Torr, in Schmp., ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer authent. Probe übereinstimmend.

2) *N*-[*Bis*(dimethylamino)thiophosphoryl]methylamin: Zu 30 ml flüssigem CH_3NH_2 wurden unter kräftigem Rühren bei –40°C in 1 h 29.7 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (0.16 mol) getropft. Der in exothermer Reaktion gebildete Niederschlag färbte sich beim Abdampfen von überschüss. Methylamin rötlich. Der Rückstand wurde mit 40 ml Ligroin (Sdp. 90–100°C) zum Rückfluß erhitzt, wobei weiteres Amin freigesetzt wurde. Nach 45 min dekantierte man heiß vom farblosen Kristallbrei. Nach zweimaliger Extraktion lieferte die auf 30–40 ml eingeeingte Lösung beim Abkühlen 22.4 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ (78%) in langen Nadeln vom Schmp. 78.5°C. Die Verbindung ließ sich auch durch Destillation, Sdp. 94°C/0.01 Torr, isolieren.

$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PS}$ (181.0) Ber. C 33.10 H 8.84 N 23.20 Gef. C 33.62 H 9.93 N 23.22

3) *N*-[*Bis*(dimethylamino)thiophosphoryl]-*N*-(trimethylsilyl)methylamin: Zu einer Lösung von 5.0 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ (27.6 mmol) tropfte man unter Rühren 18.4 ml einer 1.57 M LiC_4H_9 -Lösung (28.8 mmol). Die gebildete milchige Suspension reagierte bei Zugabe von 2.99 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ exotherm (Temperaturanstieg auf ~45°C) und lieferte zunächst eine klare Lösung, aus der erst beim Erhitzen zum Rückfluß langsam LiCl ausfiel. Nach 2 h wurde vom gut absitzenden Niederschlag dekantiert. Verjagen der Lösungsmittel lieferte farblose Nadeln von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Schmp. 23°C; Ausb. 6.4 g (88%). — ^{31}P -NMR (ext. 85proz. Phosphorsäure): δ –78.8 ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_3\text{PSSi}$ (253.1) Ber. C 37.89 H 9.48 N 16.59 Gef. C 37.61 H 9.30 N 16.01

4) *N*-[*Bis*(diäthylamino)thiophosphoryl]methylamin: Wie vorstehend wurden 25.6 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, Sdp. 93°C/0.5 Torr (dargestellt durch Schwefelung von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$), in 20 ml fl. CH_3NH_2 aminolysiert. Bei der Aufarbeitung resultierten 22.4 g (90%) einer viskosen Flüssigkeit, die wegen der Gefahr von Kondensationsreaktionen nicht destilliert wurde, zumal sie sich nach den ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren als frei von Verunreinigungen erwies.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_3\text{PS}$ (237.3) Ber. C 45.77 H 10.11 N 17.68 Gef. C 45.28 H 10.12 N 16.18

5) *N*-[*Bis*(diäthylamino)thiophosphoryl]-*N*-(trimethylsilyl)methylamin: Wie unter 3) löste man 11.14 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ in 150 ml Toluol, metallierte mit 30.7 ml einer 1.57 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan und setzte anschließend mit 5.3 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (48.2 mmol) um. Die Aufarbeitung lieferte 11.4 g (76.7%) einer leicht viskosen klaren Flüssigkeit. — ^{31}P -NMR (ext. 85proz. Phosphorsäure): δ –74.8 ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{PSSi}$ (309.4) Ber. C 46.60 H 10.37 N 13.58 Gef. C 47.00 H 10.84 N 13.35

6) *Reaktion von* $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ *mit* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$: 5 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^{30}$ (3.88 g, 24.6 mmol) versetzte man mit 6.2 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (24.6 mmol); die Verbindungen mischten sich nicht. Bei 100°C erfolgte Homogenisierung. Bei 80°C destillierte kein $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Sdp. 57°C) ab; während 4stdg. Erhitzen auf 130°C sammelten sich wenige Tropfen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in der Vorlage an; bei der weiteren Destillation bei 10^{-2} Torr kondensierten diese einschließlich von sehr wenig *B, B', B''*-Triäthylborazin, identifiziert durch

$\delta^{11}\text{B}$ -36.5 ppm³⁶⁾, in einer auf -196°C gekühlten Vorlage. Neben dem Silylaminoboran, Sdp. $54^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $\delta^{11}\text{B}$ -52.5 ppm, gingen bei Sdp. $120^\circ\text{C}/0.001$ Torr 5.7 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ über.

7) *Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$* : Wie unter 6) erhitzte man 4.04 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (23.6 mmol) mit 5.87 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$. Nach 30 stdg. Erhitzen auf 180°C trennte sich das Gemisch bei Raumtemp. wieder in zwei flüssige Phasen. Die leichtere enthielt wenig ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifiziertes $\text{B}, \text{B}', \text{B}''$ -Triäthyl- $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -trimethylborazin ($\delta^{11}\text{B}$ -36.2 ppm, Lit.³⁶⁾: -36.6 ppm) neben dem Silylaminoboran ($\delta^{11}\text{B}$ -53.3 ppm). Die schwerere Phase bestand vorwiegend aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$. Trimethylchlorsilan ließ sich nicht nachweisen.

8) *Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ [Gl. (5) (7)]*: Eine Mischung von 4.85 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 2.19 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (je 28.3 mmol) wurden im Bombenrohr 48 h auf 170°C erhitzt. Aus der bräunlichen Reaktionsmischung bildeten sich beim Abkühlen geringe Mengen fiederförmiger Kristalle. Die destillative Aufarbeitung führte zu 4 Fraktionen, die kernresonanzspektroskopisch untersucht wurden. Eine Auftrennung in reine Verbindungen war nicht möglich.

Fraktion 1: Bei Raumtemp. i. Hochvak. flüchtig und bei -196°C kondensiert. Ausb. 3.5 g. $-\delta^{11}\text{B}^*)$: a) -86.7 , b) -53.8 , c) -35.5 ppm; $\delta^1\text{H}$: d) -0.35 , a), b), c) -0.87 (breit), b) -0.03 , -2.62 , c) -2.72 ppm. Das Verhältnis $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}:\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ betrug $\sim 3:1$.

Fraktion 2: Sdp. $40-64^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Hauptteil bei 43°C , Ausb. ~ 1.2 g. $-\delta^{11}\text{B}$: b) -52.6 , c) -35.8 ppm; $\delta^{31}\text{P}$: e) -85.2 , f) -37.8 , ?) -56.3 ppm; $\delta^1\text{H}$: b) -0.25 , -0.90 , -2.70 , c) -1.0 , -2.9 , e) -2.3 (D, J_{PCH} 13.0 Hz), f) -2.0 ppm (D, J_{PCH} 12.8 Hz); (Multiplett um -1.6 ppm).

Fraktion 3: Sdp. $65-95^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Hauptteil bei 82°C , Ausb. 0.6 g. $-\delta^{11}\text{B}$: g) -53.1 , c) -35.5 ; ?) 0 ppm; $\delta^{31}\text{P}$: g) -66.5 , f) -58.0 ppm; $\delta^1\text{H}$: g) -1.00 (M), -1.96 (D, J_{PCH} 13.0 Hz), -3.00 (D, J_{PNCH} 12.5 Hz), e) 1.05 (M), -2.9 , f) -2.0 (D, J_{PCH} 12.8 Hz), -1.6 ppm) (M).

Fraktion 4: Sdp. $96-125^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Hauptteil 122°C , Ausb. 1.1 g. $-\delta^{11}\text{B}$: g) -53.3 , c) -36.3 , ?) ± 0 ppm; $\delta^{31}\text{P}$: g) -66.3 , f) -58.7 ppm; $\delta^1\text{H}$: g) -1.0 , -1.92 D, -3.9 D, f) -2.0 , um -1.6 M, c) -1.05 , -2.9 ppm. Rückstand gelöst in CH_2Cl_2 : h) $\delta^{31}\text{P}$ -83 ppm³⁷⁾.

9) *[N-(Diphenylthiophosphinyl)methylamino]dimethylboran (4)*: 5.75 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (18 mmol) wurden langsam tropfenweise und unter Rühren mit 1.93 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (18 mmol) versetzt. Dabei erwärmte sich das Gemisch auf ca. 80°C . Anschließend hielt man 2 h bei 100°C unter Rückfluß. Entstandenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (2.6 g) wurde i. Hochvak. in eine mit fl. N_2 gekühlte Falle kondensiert; der Rückstand lieferte 5.0 g (96%) **4** vom Sdp. $175-177^\circ\text{C}/0.001$ Torr. Abkühlen auf -10°C induzierte die Kristallisation zu farblosen Nadeln, Schmp. 62°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BNPS}$ (286.8) Ber. C 62.70 H 6.63 B 3.76 N 4.88
Gef. C 61.95 H 6.37 B 3.63 N 4.61
Mol.-Masse 283 (kryoskop. in Benzol)

*1) Es bedeuten a) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$, b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, c) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$ (**2**), d) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, e) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, f) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{C}_2\text{H}_5$, g) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**1**), h) $[(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3]_2$ (**3**).

³⁶⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1054 (1966).

³⁷⁾ $\delta^{31}\text{P}$ einer authentischen Probe von $[(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3]_2$ (**3**): -84.0 ppm, unveröffentlichte Untersuchung, W. Tinhofer, Univ. München 1972.

10) [*N*-(Dimethylthiophosphinyl)methylamino]dimethylboran (**5**)

a) Zu einer Lösung von 0.90 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (4.6 mmol) ließ man unter Rühren eine Lösung von 0.51 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (4.6 mmol) in 8 ml Benzol tropfen. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf 40°C. Nach Zugabe von etwa der Hälfte des Borbromids bildete sich ein farbloser, feinkörniger Niederschlag, der sich beim Erhitzen zum Rückfluß auflöste. Nach Abdestillieren von Benzol und gebildetem $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ destillierten bei 10^{-2} Torr zwischen 77 und 89°C ~0.7 g einer farblosen Flüssigkeit, die auf Grund der $^1\text{H-NMR}$ -Daten zu 80% aus **5** und 20% aus dem Ausgangs-Silylamin bestand.

Die Zugabe von 0.2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ zu dem Reaktionsprodukt ergab etwas $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ als leichtestflüchtige Verbindung. Der Rückstand wurde wegen seiner geringen Menge nur mehr spektroskopisch untersucht. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (Benzol) fanden sich zwei Signale bei $\delta -56$ und -35.5 ppm, die **5** und Hexamethylborazin³⁶⁾ zuzuordnen sind. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigten Signale bei $\delta -67.5$, -63.5 und -61 ppm die Verbindungen **5**, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$ ³⁸⁾ an.

b) Zu 2.53 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (12.9 mmol), gelöst in 10 ml Benzol, ließ man unter Rühren bei Raumtemp. 1.3 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1.57 g, 12.1 mmol), verdünnt mit 5 ml Benzol, tropfen. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurden Benzol und entstandenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ abdestilliert und der viskose Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Bei Sdp. 82°C/0.01 Torr gingen 1.8 g **5** (86%) als wasserklare, viskose Flüssigkeit über, identisch mit dem nach 10c) isolierten Produkt. In der vorgeschalteten Kühlfalle fanden sich einige Flüssigkeitstropfen, die sich NMR-spektroskopisch als $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\delta^{11}\text{B}$: -53.5 ppm (Lit.²⁹⁾; -52.9 ppm), und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$, $\delta^{31}\text{P}$: -87.5 ppm (Lit.³⁷⁾; -86.6 ppm), identifizieren ließen.

c) 1.95 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ (15.8 mmol) in 5 ml Benzol wurden bei 5°C mit 10.1 ml einer 1.57 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. Dabei bildete sich unter Gasentwicklung ein weißer Niederschlag. Er wurde tropfenweise unter kräftigem Rühren mit 1.41 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (15.8 mmol), verdünnt mit 2 ml Benzol, versetzt. Nach 30 min Rühren wurde vom Unlöslichen abgetrennt sowie Waschlösung und Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand destillierten 2.2 g **5** (86%) bei Sdp. 118–120°C/1 Torr, Schmp. 30–32°C.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BNPS}$ (162.8) Ber. C 37.10 H 9.22 B 6.63 N 8.61

Gef. C 37.51 H 9.23 B 6.47 N 8.83

Mol.-Masse 159 (kryoskop. in Benzol)

11) Diäthyl[*N*-(diphenylthiophosphinyl)methylamino]boran [**4**, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ statt $\text{B}(\text{CH}_3)_2$]

a) Beim Zutropfen von 0.85 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ (7.2 mmol) zu 2.3 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (7.2 mmol) erwärmte sich die gerührte Mischung auf ~50°C. Nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß ließen sich 0.75 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (96%) bei Sdp. 56–59°C/720 Torr abdestillieren. Das zurückbleibende gelbe Öl ging bei 174–177°C/0.01 Torr über. Ausb. 1.9 g (84%).

b) Unter Rühren versetzte man 1.54 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ²¹⁾ (5.4 mmol) mit 174 mg Schwefelblüte. In exothermer Reaktion (Temperaturanstieg bis 70°C) löste sich der Schwefel auf. Nach 1stdg. Erwärmen auf 80°C wurden 1.6 g (94%), Sdp. 178–180°C/0.01 Torr, isoliert.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BNPS}$ (315.2) Ber. C 64.60 H 7.28 B 3.42 N 4.43

Gef. C 63.92 H 7.09 B 3.28 N 4.45

Mol.-Masse 289 (kryoskop. in Benzol)

³⁸⁾ Topics Phosphorus Chemistry **5**, 362 (1967).

Analog wurden erhalten: $\{N\text{-}(Diphenylthiophosphinyl)methylamino\}dimethylboran$ (**4**) [aus 2.4 g $(C_6H_5)_2P-NCH_3-B(CH_3)_2^{21}$ (9.3 mmol) und 300 mg Schwefel], Sdp. 175 bis $177^\circ C/0.001$ Torr, Ausb. 2.5 g (93%), sowie $\{N\text{-}(Diphenylthiophosphinyl)methylamino\}diphenylboran$ (**4**, $B(C_6H_5)_2$ statt $B(CH_3)_2$) [1.4 g $(C_6H_5)_2P-NCH_3-B(C_6H_5)_2^{21}$ in 10 ml CH_2Cl_2 und 119 mg Schwefel], Ausb. 0.9 g (59%), Schmp. $104^\circ C$.

12) $\{N\text{-}[Bis(dimethylamino)thiophosphoryl]methylamino\}\text{-}dimethylboran$ (**6a**)

a) Zu 5.08 g $[(CH_3)_2N]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (20.1 mmol) in 20 ml Benzol ließ man unter magnetischem Rühren und unter Kühlung mit Wasser in 30 min 1.94 ml $(CH_3)_2BBr$ (2.42 g, 20.1 mmol) tropfen. Das exotherm reagierende Gemisch färbte sich bei 2stdg. Rühren über gelb nach braun. Danach verjagte man die leichtflüchtigen Produkte (Benzol, $(CH_3)_3SiBr$) bei 1 Torr. Der hellbraune, viskose Rückstand (4.3 g) lieferte bei Sdp. $78^\circ C/0.01$ Torr 4.0 g (91%) **6a** als farblose, viskose Flüssigkeit.

$C_7H_{21}BN_3PS$ (220.9) Ber. C 38.10 H 9.53 B 4.89 N 19.05

Gef. C 37.64 H 9.33 B 4.32 N 18.62

Mol.-Masse 211 (kryoskop. in Benzol)

6a zersetzte sich langsam beim Aufbewahren. Nach 5 Monaten bei $5^\circ C$ waren im 1H - und ^{11}B -Kernresonanzspektrum die Signale von Hexamethylborazin erkennbar.

b) Zu 5.0 g $[(CH_3)_2N]_2P(S)NHCH_3$ (27.7 mmol) in 40 ml Toluol wurden 31.6 ml einer 0.878 M $LiCH_3$ -Lösung in Äther getropft. In exothermer Reaktion entstanden 27.3 mmol CH_4 und eine hellbeige Suspension von **8**. Diese kühlte man auf $-40^\circ C$ und versetzte in 30 min mit 2.66 ml $(CH_3)_2BBr$ (27.7 mmol). Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde 1 h gerührt und Leichtflüchtiges bei $0^\circ C$ abkondensiert. Das bei $-196^\circ C$ aufgefangene Kondensat zeigte zwei ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta -45.1$ und -78.8 ppm im Flächenverhältnis 7:1, die $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2BBr$ zuzuordnen sind³⁶). Den bei $20^\circ C$ nichtflüchtigen braunen Brei digerierte man mit 30 ml Benzol. Die Filtration lieferte ein gelbes Filtrat, das im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta -44.8$ für $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ und -55.0 ppm für **6a** im Flächenverhältnis 1:2 aufwies. Nach Rückflüßkochen wurden folgende ^{11}B -NMR-Signale beobachtet: $\delta -32.2$ ppm für $[(CH_3)_2NBNCH_3]_3$, -35.5 für $(CH_3)BNCH_3)_3$, -45.1 für $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ und -54.0 für **6a**, die zueinander im Flächenverhältnis von 1:1:2:0.5 standen. Das Filtrat lieferte nach Entfernen von Benzol, $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ und $(CH_3)BNCH_3)_3$ 3.1 g **6a** (51%) vom Sdp. $78^\circ C/0.01$ Torr. Das Produkt war identisch (1H -, ^{31}P - und ^{11}B -NMR sowie IR) mit dem nach 12a) erhaltenen.

13) $\{N\text{-}[Bis(diäthylamino)thiophosphoryl]methylamino\}dimethylboran$ (**6b**)

a) Wie unter 12a) setzte man 2.48 ml $(CH_3)_2BBr$ (2.09 g, 25.6 mmol) bei Raumtemp. mit 7.9 g $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (25.6 mmol) in 10 ml Benzol um. Nach 1stdg. Erhitzen (Trockeneiskühler!) im Ölbad auf $80^\circ C$ entfernte man alles Flüchtige bei 10 Torr. Der Rückstand erwies sich 1H -NMR-spektroskopisch als reines **6b**, Sdp. $104^\circ C/0.01$ Torr, Ausb. 6.7 g (94%). Das Produkt war mit dem aus 13b) erhaltenen identisch.

b) Wie unter 10c) beschrieben, brachte man 10.0 g mit LiC_4H_9 metalliertes $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)NHCH_3$ (42.2 mmol) mit 4.08 ml $(CH_3)_2BBr$ (42.2 mmol) bei $5^\circ C$ zur Reaktion. Danach zeigte die Lösung im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta -44.7$ ppm für $(CH_3)_2BN(C_2H_5)_2$ und -54.5 für **6b** im Flächenverhältnis 1:10. Die Aufarbeitung lieferte 9.5 g **6b** (81%) vom Sdp. $101-103^\circ C/0.01$ Torr.

$C_{11}H_{29}BN_3PS$ (277.0) Ber. C 47.65 H 10.46 B 3.91 N 15.16

Gef. C 46.74 H 10.06 B 3.73 N 14.45

Mol.-Masse 264 (kryoskop. in Benzol)

14) 2-[*N*-(Dimethylboryl)methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-*P*-sulfid (**6c**): Wie unter 12a) wurden 2.2 g ($-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^{33}$) (8.8 mmol) in 10 ml Benzol mit 0.85 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (8.8 mmol) bei 20°C umgesetzt. Nach 30 min Erhitzen auf 80°C isolierte man neben Benzol und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ 1.3 g **6c** (67.5%) vom Sdp. 88–89°C/0.01 Torr als schwach gelbliche, viskose Flüssigkeit.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BN}_3\text{PS}$ (218.9) Ber. C 38.35 H 8.66 B 4.95 N 19.16
Gef. C 38.44 H 8.60 B 4.73 N 19.39

15) (Dimethylthiophosphinylamino)dimethylboran: Das nach 10c) in 20 ml Benzol metallierte $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ (5.7 g, 52.3 mmol) wurde unter kräftigem Rühren bei 0°C mit 5.05 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (52.3 mmol) umgesetzt. Nach 12 h filtrierte man vom Unlöslichen ab. Das Filtrat lieferte nach Entfernen der Lösungsmittel 8.3 g (97%) vom Sdp. 74–78°C/0.01 Torr, Schmp. 42°C. Das reine Produkt sublimierte bei 45–50°C/10⁻² Torr.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{BNPS}$ (148.8) Ber. C 32.25 H 8.73 B 7.25 N 9.42
Gef. C 30.96 H 8.42 B 7.08 N 9.10
Mol.-Masse 146 (kryoskop. in Benzol)

[467/72]