

Beiträge zur Chemie des Bors, LXVIII<sup>1)</sup>

## Cyclische Verbindungen mit Bor, Stickstoff und Phosphor als Ringgliedern („Phosphaborazine“)

Heinrich Nöth\* und Wolfgang Tinhofer

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

Eingegangen am 7. Juni 1974

---

*N*-Metalliertes „Triazaboradecalin“ reagiert mit  $(\text{CIRP})_2\text{NR}'$  bzw.  $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{NCH}_3$  unter Ringschluß zu „Phosphaborazinen“ des Typs **14**. Die Heterocyclensynthese zu einem  $\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$ -Ringsystem **17** gelingt auch durch SiN-Spaltung der BNSi-Kettenverbindung **15** mit  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , wobei allerdings die BN-Spaltung dominiert. Die spektroskopischen Daten legen ein nicht planares Ringsystem **17** nahe. Mit Ausnahme von **14a** werden alle Derivate von **14** in geometrisch einheitlicher Form erhalten.

### Contributions to the Chemistry of Boron, LXVIII<sup>1)</sup>

#### Cyclic Compounds with Boron, Nitrogen, and Phosphorus as Ring Members ('Phosphaborazines')

*N*-Metalated 'triazaboradecaline' reacts with  $(\text{CIRP})_2\text{NR}'$  and  $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{NCH}_3$ , respectively, with ring formation yielding 'phosphaborazines' of the type **14**. Ring closure to a  $\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$ -ring system **17** is also achieved by SiN-cleavage from the BNSi-chain compound **15** with  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , but BN-cleavage dominates. Spectroscopic data indicate the ring system **17** not to be planar, furthermore, that with the exception of **14a** all other derivatives of **14** are formed in one geometric form only.

---

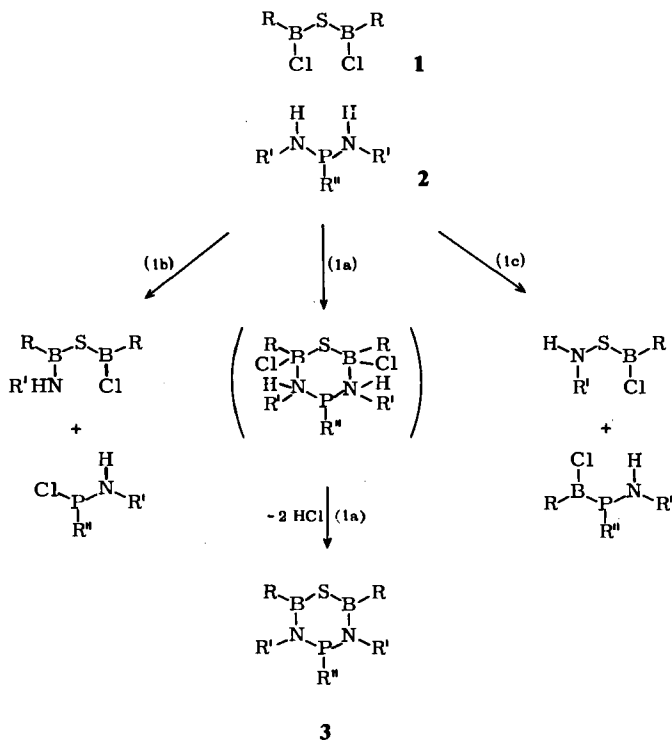
Die beachtliche kinetische oder thermodynamische Stabilität anorganischer Heterocyclen prädestiniert sie zum Studium relativer Reaktivitäten, etwa von Substitutions- oder Additionsreaktionen. Derartige Untersuchungen wurden und werden an zahlreichen Ringsystemen durchgeführt<sup>2)</sup>, jedoch setzen Untersuchungen über den systematischen und gezielten Aufbau anorganischer Homo- und Heterocyclen erst in jüngster Zeit wieder in verstärktem Maße ein. Für den Bereich Si-haltiger Heterocyclen diskutiert Wannagat<sup>3)</sup> eine Reihe von Synthesemethoden, deren Prinzipien verallgemeinert werden können und auf die sich zahlreiche bekannte Verfahren zurückführen lassen. Im Vordergrund stehen dabei Kondensationsreaktionen. Voraussetzung für eine breite Anwendung der Kondensationsmethode ist, daß der gezielte Ringschluß rascher abläuft als Substitutions- oder Austauschreaktionen. Dies sei kurz an Hand

<sup>1)</sup> LXVII. Mittel.: H. Nöth, W. Tinhofer und T. Taeger, Chem. Ber. 107, 3113 (1974).

<sup>2)</sup> I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, J. Wiley-Interscience, New York 1970.

<sup>3)</sup> U. Wannagat, Chem.-Ztg. 97, 105 (1973).

einer einfachen „3 + 3-Kondensation“ erläutert: Um etwa ein „Phosphathiaborazin“ **3** darzustellen, könnte man ein Bis(alkylchlorboryl)sulfid **1** mit einem Bis(alkylamino)alkylphosphin **2** nach (1a) in Gegenwart einer Base umsetzen. In Konkurrenz zur 3-Bildung kann jedoch gemäß (1b) ein Halogen-Alkylaminogruppen-Austausch oder gemäß (1c) ein Boryl-Alkylaminogruppen-Austausch treten. Die Produkte dieser Austauschreaktion können dann ihrerseits zu anderen Ringsystemen als dem angestrebten abreagieren.

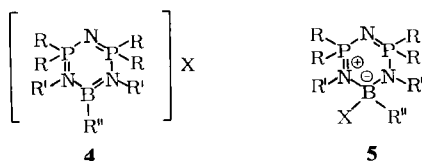


Um den Erfolg einer Ringsynthese nach (1a) abschätzen zu können, benötigt man Informationen über relative Reaktivitäten ähnlicher Systeme, wobei bekanntlich durch Einführung möglichst vieler gleichartiger Gruppen einerseits oder sehr verschiedener andererseits die relativen Reaktivitäten manipuliert werden können. Durch die Bildung thermodynamisch besonders stabiler Produkte wird man insbesondere bei labilen Systemen den Reaktionsverlauf steuern können. Nachstehend berichten wir über Erfahrungen, die wir bei der Synthese von BNP-Ringsystemen sammelten. Diese Systeme interessierten uns zunächst vom präparativen Standpunkt aus, darüber hinaus benötigten wir die Verbindungen aber auch für einen Vergleich mit BNP-Kettenverbindungen<sup>4)</sup>.

Das Ringgerüst der Borazine (RNBX)<sub>3</sub> und Cyclotriphosphazene (NPX<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ist planar<sup>2)</sup>. Für Ringsysteme, die Merkmale dieser beiden Heterocyclen enthalten („Bora-

<sup>4)</sup> H. Nöth, D. Reiner und W. Storch, Chem. Ber. 106, 1514 (1973).

phosphazene“, „Phospha(V)borazine“) darf man ebenfalls ebenen Bau erwarten. Mit dem Ringsystem des „Monoboracyclotriphosphazens“ beschäftigten sich *Sherif* und *Schmulbach*<sup>5)</sup>, *Becke-Goehring* und *Müller*<sup>6)</sup> sowie *Binder*<sup>7)</sup>. Es galt dabei zu klären, ob die Verbindungen im Sinne von **4** oder **5** vorliegen, wobei nur bei **4** eine Delokalisierung des  $p_z$ -Elektronenpaares des Stickstoffs unter Einschluß des Boratoms möglich ist. Während *Sherif* und *Schmulbach*<sup>5)</sup> für die Verbindungen **6** und **8** aus IR-spektroskopischen Daten, nicht aber aus Elektronenspektren, den Strukturtyp **4** ableiteten, erbrachten <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-NMR-Untersuchungen an **10** den Beleg für Strukturtyp **5**. Gemäß Tab. 1 bestätigen die NMR-Daten von **11** den Strukturtyp **5**, der von *Schmidpeter* und *Böhm*<sup>8)</sup> vorgeschlagen worden war. Mit Ausnahme von **8** liegt in den Verbindungen **6–9** Bor der Koordinationszahl 4 vor. Demnach besitzt **6** nicht die Struktur **4** sondern in Analogie zu **10** die Struktur **5**. Mithin genügt der



Tab. 1. NMR-Daten einiger „Monoboracyclotriphosphazene“

	R	R'	R''	X	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] <sup>a)</sup>	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] <sup>b)</sup>
<b>6</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	Cl	-7.5	-29.4
<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	BCl <sub>4</sub>	-6.5	-28.0
<b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	-28.6	-20.2
<b>9</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BCl <sub>3</sub>	-10.5	-27.5
<b>10</b>	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	-6.2	-28.0 <sup>6)</sup> , -26.6 <sup>7)</sup>
<b>11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+0.6	-24.7

a) Standard: BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> extern.

b) Standard: 85proz. Phosphorsäure extern.

Energiegewinn durch cyclische Delokalisation nicht zur Abstoßung eines Chloridions aus **6**. **8** erfüllt jedoch diese Bedingung, denn sein <sup>11</sup>B-NMR-Signal zeigt Bor der Koordinationszahl 3 an. Der Strukturtyp **4** macht sich auch in dem bei höherem Feld liegenden <sup>31</sup>P-NMR-Signal bemerkbar, das dem von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PNH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N<sup>+</sup> ( $\delta^{31}\text{P}$  -20.3 ppm<sup>9)</sup>) entspricht. Die Einführung der Phenylgruppe an das Boratom stabilisiert (BC- $\pi$ -Wechselwirkung?) das 4-analoge Kation und ermöglicht so die Ablösung des Chlors als Chlorid.

5) F. G. *Sherif* und C. *Schmulbach*, Inorg. Chem. **5**, 322 (1966).

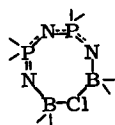
6) M. *Becke-Goehring* und H. J. *Müller*, Z. Anorg. Allg. Chem. **362**, 51 (1968).

7) H. *Binder*, Z. Naturforsch. **26B**, 616 (1971).

8) A. *Schmidpeter* und R. *Böhm*, Angew. Chem. **77**, 1038 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 990 (1965).

9) V. *Mark*, C. H. *Dungan*, M. M. *Crutchfield* und J. R. *van Wazer*, Top. Phosphorus Chem. **5**, 227 (1967); Eigene Messungen ergaben  $\delta^{31}\text{P}$  = -19.2 ppm.

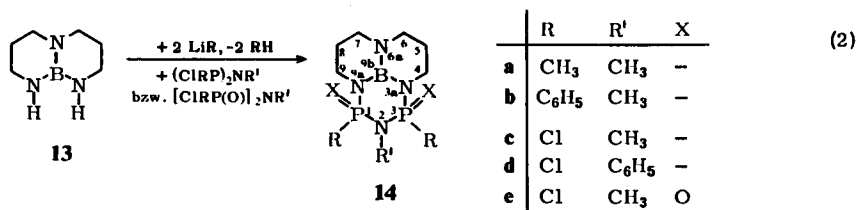
Nach *Becke-Goehring* und *Müller*<sup>6)</sup> lagert **10** 1 Molekül  $\text{POCl}_3$  an, das als Chlorid-Akzeptor wirken und über eine B—Cl—P-Gruppe an  $\text{POCl}_3$  gebunden sein soll. Starke  $\text{Cl}^-$ -Akzeptoren könnten aus **6** folglich entweder  $\text{Cl}^-$  ablösen (Übergang  $5 \rightarrow 4$ ) oder über eine Cl-Brücke an **6** gebunden werden. **6** lagert leicht 1 Molekül  $\text{BCl}_3$  zu **7** an ebenso wie **8** 1 Molekül  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  zu **9**. Die Anlagerung von  $\text{BCl}_3$  an **6** ändert erstaunlicherweise die Lage des  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals kaum. Im Gegensatz zu **8** liegt  $\delta^{11}\text{B}$  von **9** im Bereich des tetrakoordinierten Boratoms, jedoch beobachtet man nur ein einziges  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal<sup>10)</sup>. Somit liegt sicher kein Phenyltrichlorborat vom Typ **4** vor. Dagegen spricht auch das tieffeldverschobene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal. Mit den NMR-Daten vereinbar ist hingegen der Strukturvorschlag **12**, der für **7** in Frage käme. Die im Vergleich zu **8** ungleich bessere Löslichkeit von **9** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist ebenfalls mit diesem Strukturvorschlag vereinbar.



12

### Tetraazadiphosphaboraphenalene und Triazadiboraphosphacyclohexane

Im cyclischen Triaminoboran **13**<sup>11)</sup> liegt eine zum Ringschluß günstige NBN-Gruppierung vor, die sich hervorragend bei der Synthese von „Silaborazinen“, d. h. Sechsringverbindungen mit  $\text{BSi}_2\text{N}_3$ - bzw.  $\text{B}_2\text{SiN}_3$ -Gerüst bewährte<sup>12, 13)</sup>. Sein *N,N'*-Dilithio-Derivat reagiert mit Bis(chlorphosphino)methylaminen  $(\text{RCIP})_2\text{NCH}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}$ ) bzw. Bis(dichlorphosphoryl)methylamin  $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{NCH}_3$  unter Kondensation zum  $\text{BN}_3\text{P}_2$ -Ringsystem gemäß (2). Ausbeuten um 20% belegen, daß „Nebenreaktionen“ stattfinden.



Die „Nebenprodukte“ fallen zusammen mit  $\text{LiCl}$  aus und waren von diesem nicht abtrennbar<sup>14)</sup>. Lithiertes **13** reagiert im Gegensatz zu  $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{NCH}_3$  mit

<sup>10)</sup> Tieftemperaturmessungen waren nicht durchführbar. Somit kann ein rascher Austausch von B-Spezies nicht völlig ausgeschlossen werden. Falls **8** als Phenyltrichlorborat vorläge, sollten zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale zu finden sein.

<sup>11)</sup> *K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson*, *Inorg. Chem.* **3**, 1077 (1964).

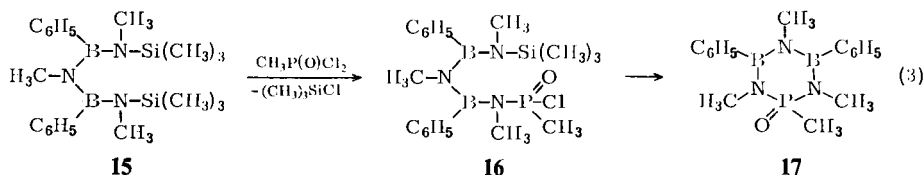
<sup>12)</sup> *I. Geisler und H. Nöth*, *Chem. Ber.* **103**, 2234 (1970).

<sup>13)</sup> *W. Tinhofer*, Dissertation, Univ. München 1974.

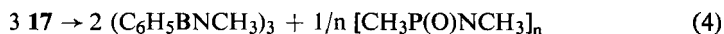
<sup>14)</sup> Möglicherweise wird  $\text{LiCl}$  von den gebildeten Produkten komplex gebunden.

$[\text{CH}_3(\text{Cl})\text{P}(\text{O})]_2\text{NCH}_3$  quantitativ zu einem in Äther, Cyclohexan oder Benzol unlöslichen Produkt, dessen Zusammensetzung zwangsläufig dem Gemisch der Komponenten entspricht<sup>15)</sup>.

Für die Synthese von PNB-Ringen eignet sich somit die Methode (2) weniger gut als für Silaborazine. Wir versuchten daher, über Si–N-Spaltungsreaktionen PNB-Heterocyclen aufzubauen. Hierzu griffen wir auf das Bis[phenyl(*N*-trimethylsilylmethylamino)boryl]methylamin (**15**) zurück<sup>16)</sup>, das einen einfachen Zugang zu unsymmetrisch substituierten Borazinen ermöglichte. Die Umsetzung von **15** mit Methylphosphonsäuredichlorid ergab gemäß (3) in 31proz. Ausbeute das neue heterocyclische System **17**. Das restliche Bor geht in das Borazin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3$ )<sub>3</sub> (65%) über.



**17** dürfte über **16**, das zu erwartende Zwischenprodukt, entstehen. Für dessen Auftreten fanden wir Hinweise aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Das Borazinderivat bildet sich aber sicherlich nicht über **17**, das durch Gruppenaustausch nach



formal entstehen könnte, denn **17** erwies sich bei 150°C als thermisch stabil. Zu erwarten ist vielmehr, daß **15** mit  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  nicht nur unter SiN- sondern auch unter BN-Spaltung reagiert. Danach sollten zunächst  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3(\text{O})\text{PCl}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  entstehen, wobei ersteres unter  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung und weiterer Kondensation letztlich zum *N,N',N''*-Trimethyl-*B,B',B''*-triphenylborazin führt. Die Produktverteilung von **17**:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$  legt nahe, daß die Si–N- und B–N-Spaltungen von **15** durch  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  etwa im Verhältnis 1:2 erfolgen.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die für die neuen Ringverbindungen vorgeschlagenen Strukturen werden durch kernresonanz- und massenspektrometrische Untersuchungen gestützt. Die NMR-Daten finden sich in Tab. 2. Die Abb. 1 und 2 illustrieren den Spektrentyp.

Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von **14a–e** zeigen ein einziges Signal, das im Vergleich zum Ausgangssystem, dem Triazaboradecalin ( $\delta^{11}\text{B} = -22.2 \text{ ppm}^{12}$ ) nur geringfügig hochfeldverschoben ist. Durch den Ringschluß ändert sich somit im Bereich der  $\text{BN}_3$ -Teilstruktur nur wenig. Dies entspricht den Verhältnissen in den entsprechenden „Silaborazinen“<sup>12, 13)</sup>. Die Substitution eines H-Atoms in einem Aminoboran  $\text{R}_2\text{B}-\text{NHR}'$

<sup>15)</sup> Bei der Reaktion von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NCH}_3\text{Li})_2$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}]_2$  mit  $\text{CH}_3\text{N}(\text{PCl}_2)_2$  erhielten wir bisher keine „Diphosphaborazine“  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NRPCl})_2\text{NCH}_3$ .

<sup>16)</sup> H. Nöth und M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. **22**, 11 (1970).

Tab. 2. Kernresonanzspektroskopische Daten der „Diphosphaborazine“ **14a–e**

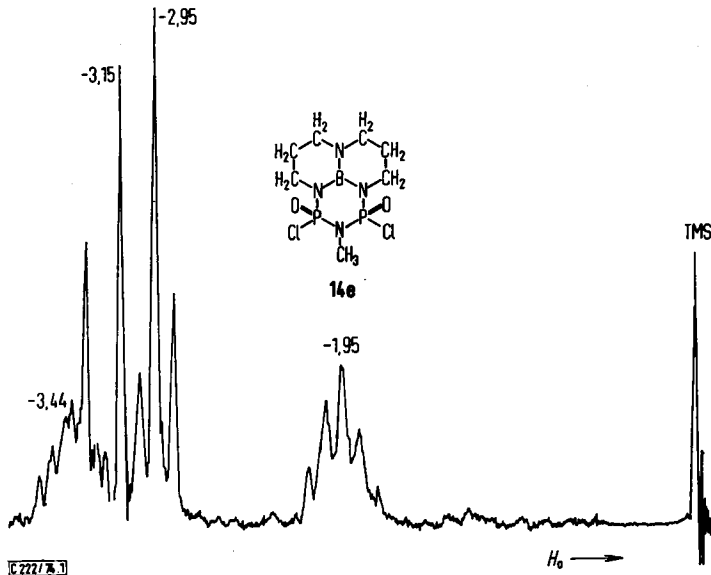
	$\delta^1\text{H a,b)}$ (ppm)	Zuordnung (vgl. <b>18</b> )	Flächenverh. gef. ber.	$^3J_{\text{PNCH}_3}$ (Hz)	$\delta^{11}\text{B a,c)}$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P a,d)}$ (ppm)
<b>14a</b>	-1.16	}D d B m E t A+C m	6.0 6 4.2 4 10.0 11	14.0 ( $J_{\text{PCH}_3} =$ 7.0 Hz)	-21.8	-102.0, -105.8 Flächen- verh. $\approx$ 2:1
	-1.33					
	-1.79					
	-2.64					
	-2.86					
<b>14b</b>	-1.93	}B m A+C m E t D m	4.0 4 11.2 11 10.5 10	16.0	-22.2	-98.5
	-3.1					
	-3.35					
	-6.7					
<b>14c</b>	-1.45 <sup>e)</sup>	}B m A t E t C m	4.0 4 11.2 11	16.5	-20.1	-152
	-2.42					
	-2.78					
	-3.05					
<b>14d</b>	-1.94	}B m A+C m E m	4.1 4 8.0 8 4.3 5		-22.9	-147
	-3.15					
	-7.22					
<b>14e</b>	-1.95	}B quint A t E t C m	4.0 4 11.5 11	12.0	-21.0	-11.9
	-2.95					
	-3.15					
	-3.44					

a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

b) Standard TMS.

c) Standard  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  extern.

d) Standard 85proz. Phosphorsäure extern.

e) In  $\text{C}_6\text{H}_6$ .f) In  $\text{CDCl}_3$ .Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,3-Dichlor-2-methyl-1,3-dioxo-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -diphospha-9b-boraphenalen (**14e**)

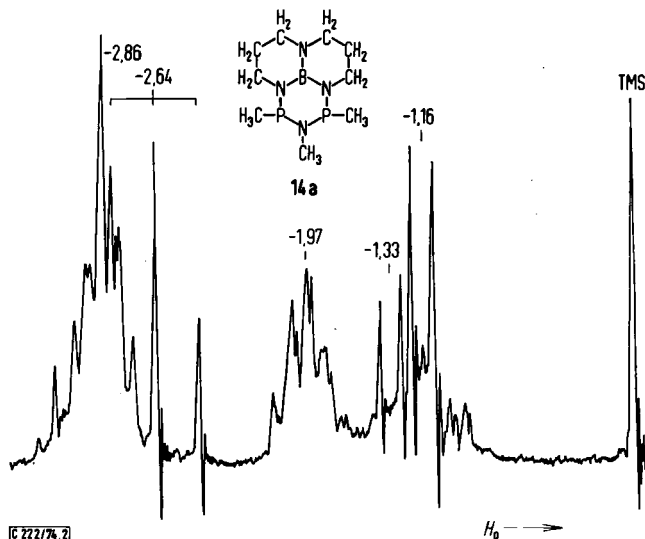


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,2,3-Trimethyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-diphospha-9b-boraphenalen (**14a**)

durch eine  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})$ -<sup>17</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})$ -<sup>4</sup> oder  $\text{R}_2\text{P}$ -Gruppe<sup>17</sup>) zieht jedoch einen Abschirmungsverlust am Boratom nach sich. Das hohe N:B-Verhältnis in den Verbindungen **14a**–**e** ermöglicht somit einen internen Ladungsdichtenausgleich durch verstärkte  $\pi$ -Rückbindung<sup>18</sup>) aus dem nicht im  $\text{BN}_3\text{P}_2$ -Ring stehenden N-Atom.

Während bei den Verbindungen **14b**–**e** ein einziges  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal das Vorliegen nur eines Stereoisomeren anzeigt, finden sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **14a** zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:2). Hier liegen offenbar zwei Isomere mit vermutlich angenäherter  $\text{C}_{2v}$ - bzw.  $\text{C}_s$ -Symmetrie<sup>19</sup>) vor, entsprechend einer *trans*- bzw. *cis*-Stellung der  $\text{PCH}_3$ -Gruppen zueinander.

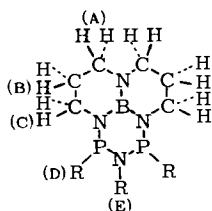
Die Zuordnung der relativ komplexen Signalgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird durch den Substituenteneinfluß der XP-Gruppe und durch Spin-Spin-Kopplung der  $\text{NCH}_2$ -Protonen vom Typ C möglich. Die in Tab. 2 mit A–E bezeichneten Protonen beziehen sich auf Formel **18**. In Benzol zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13** ein Quintett bei  $-1.75$  ppm und ein Triplet bei  $-2.83$  ppm, das den B- bzw. (A + C)-Protonen zuzuordnen ist. A- und C-Protonen sind scheinbar äquivalent. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann man eine Aufspaltung der (A + C)-Signalgruppe erreichen. Dies gilt auch für geschmolzenes **13**. Man beobachtet dann zwei Triplets ( $^3J_{\text{HCCH}}$  6 Hz) bei  $-3.42$  und  $-3.36$  ppm und ein unsymmetrisches Quintett bei  $-2.25$  ppm<sup>20</sup>). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sowohl von **13** als auch der Verbindungen **14** sprechen empfindlich auf Lösungsmittel an, wie am Beispiel **14c** gezeigt wird. Durch den Ringschluß von **13** zu **14** sollten

<sup>17</sup>) W. Storch, Dissertation, Univ. München 1974.

<sup>18</sup>) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1965); J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968).

<sup>19</sup>) Das Ringgerüst des „Triazaboradecalins“ ist nicht völlig planar: G. J. Bullen und N. H. Clark, Chem. Commun. **1967**, 670.

<sup>20</sup>) K. Niedenzu, J. W. Dawson und P. W. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **342**, 297 (1966).



18

die C-Protonen stärker als die A-Protonen beeinflusst werden. Eine Separierung der beiden Signalgruppen war zu erwarten. Dies ist aber nur bei **14c** und **14e** der Fall, d. h. nur dann, wenn stärker Elektronendichte abziehende XP-Gruppen vorliegen. In den Verbindungen **14c** und **14e** treten die A-Protonen nur mehr als „Triplet“ auf, die Kopplung beschränkt sich also im wesentlichen auf die B-Protonen. Hingegen wird das Signal der C-Protonen durch eine  ${}^3J_{\text{PNCH}}$ -Kopplung zu einem komplexen Multipllett. Das Signal der B-Protonen in **14e** weist zwar Quintettcharakter auf, jedoch zeigt die Breite des Signals weitere Wechselwirkungen an. Wegen der Kopplung der C-Protonen mit dem P-Kernspin werden auch die (A + C)-Signale und verbunden damit die der B-Protonen weniger übersichtlich, zumal die Protonen des Typs A, B und C in den Verbindungen **14**, wie **18** zeigt, jeweils in zwei Gruppen äquivalenter Protonen aufspalten sollten.

Das Vorliegen von zwei Isomeren der Zusammensetzung **14a** belegt nicht nur das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sondern auch das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit zwei Dubletts für die  $\text{CH}_3\text{P}$ -Gruppe (Intensitätsverhältnis 1:2). Beobachtbar ist allerdings nur ein Triplet für die  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe mit Protonen des Typs E. Dieses Triplet ist auch in den  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **14b**, **14c** und  ${}^{14}\text{e}$  gut erkennbar. Verglichen mit offenkettigen Bis(phosphino)methylaminen  $(\text{RCIP})_2\text{NCH}_3$  ( ${}^3J_{\text{PNCH}}$  3.5–4 Hz) erhöht der Ringschluß zu **14** den Wert der Kopplungskonstante auf das Vierfache. Dies entspricht einem höheren s-Anteil in der PN-Bindung, der eine NPN-Winkelaufweitung im Vergleich zum CIPN-Winkel nahelegt.  ${}^2J_{\text{PCH}}$  von  $(\text{CH}_3\text{CIP})_2\text{NCH}_3$  und **14a** entsprechen sich hingegen.

Obschon eine vollständige Analyse des komplizierten Kernspin-Systems der Verbindungen **14** nicht durchgeführt wurde, bestätigt die Teilanalyse die vorgeschlagenen Strukturen. Mit Ausnahme von **14a** sind die isolierten Verbindungen **14b–14e** stereochemisch einheitlich.

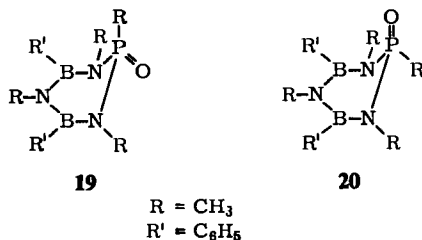
Die IR-Spektren der Heterocyclen **14** sind sehr bandenreich. In ihnen heben sich sehr intensive Banden bei  $1500\text{ cm}^{-1}$  ab, die man auf Grund einer kurzwelligen Schulter als im wesentlichen mit einer  $\text{BN}_2$ -Valenzschwingung assoziiert betrachten kann. Nach *Niedenzu, Dawson und Fritz*<sup>20</sup> liegt  $\nu_{\text{as}} \text{BN}_3$  in **13** bei  $1506\text{ cm}^{-1}$ . Im gleichen Bereich absorbieren auch **14a** ( $1510$ ), **14b** ( $1515$ ), **14c** ( $1520$ ) und **14e** ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ) sehr stark. Diese Banden kann man ebenfalls als von einer  $\text{BN}_3$ -Schwingung herührend betrachten. Die Molekülgröße der Verbindungen **14a–e** wird durch das Molekül-Ion, das sich in dem für die jeweilige Anzahl von Bor- und Chloratomen charakteristischen Isotopenmuster im Massenspektrum präsentiert, bestätigt. Größere Massenbruchstücke wurden nicht beobachtet. Der Basispeak ist jedoch nur bei **14e** das Molekül-Ion, bei **14a** und **14b** ist er das um eine Methylgruppe ärmere Fragment,



während das (M—Cl)-Ion für **14c** den Basispeak stellt. Dies gilt angenähert auch für **14d** mit (M—Cl)<sup>+</sup> 90%; hier ist das intensivste Signal ein Ion der Masse 214, das einer Abspaltung von Cl und von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aus **14d** entspricht. Analoge Abbaumuster beobachtet man bei Stickstoff-Verbindungen des Bors und Phosphors häufig<sup>21)</sup>.

Der Heterocyclus **17** ist aus verschiedenen Gründen von besonderem Interesse: bei gleicher analytischer Zusammensetzung hat das durch Destillation isolierte Produkt (Schmp. 66—70°C) einen anderen Schmelzpunkt als das durch Umschmelzen gewonnene (Schmp. 100—103°C). Dies legt nahe, daß es in zwei Modifikationen kristallisiert.

Im Massenspektrum von **17** sind M<sup>+</sup> und (M—H)<sup>+</sup> die Ionen höchster Intensität; letzteres stellt den Basispeak. Die Fragmente (M—H) und (M—CH<sub>3</sub>) treten auch als doppelt positiv geladene Ionen auf.  $\delta^{11}\text{B}$  liegt als mäßig scharfes, symmetrisches Signal bei -34.8 ppm. Der Übergang **15** → **17** erbringt einen Abschirmungsgewinn von +4.8 ppm. Die Ringbildung erzwingt offenbar eine Einebnung des NBNBN-Systems, ermöglicht dadurch eine stärkere BN- $\pi$ -Wechselwirkung und verursacht so die bessere Abschirmung am Bor-Kern<sup>22)</sup>. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum enthält zwei Signale bei -29.4 und -28.7 ppm. Dementsprechend findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Dubletts für die CH<sub>3</sub>P(O)-Gruppe (-1.61, -1.63 ppm in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PCH</sub> 10.0 Hz), aber auch zwei Dubletts für die PNCH<sub>3</sub>-Gruppen (nur in *o*-Dichlorbenzol). In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung zeigt das Dublett der PNCH<sub>3</sub>-Protonen bei -2.72 ppm (<sup>3</sup>J<sub>PNCH</sub> 10.0 Hz) jeweils Schultern bei höherem Feld, einem Dublett bei -2.68 ppm entsprechend. Das Signal der CH<sub>3</sub>NB<sub>2</sub>-Gruppe liegt bei -2.37 ppm. Die Protonen der Phenylgruppe verursachen ein Multiplett mit einem Maximum bei -7.57 ppm. Die Flächen unter den Signalen der CH<sub>3</sub>P-, CH<sub>3</sub>NP-, CH<sub>3</sub>NB<sub>2</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B-Gruppen entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen dem erwarteten (3:6:3:10). Die Summe der NMR-spektroskopischen Evidenz spricht somit für das Vorliegen von zwei Konformeren in Lösung gemäß **19** und **20**, die im untersuchten Temperaturbereich (bis



160°C) nicht ineinander übergehen. Röntgenstrukturbestimmungen müßten zeigen, daß das B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sup>V</sup>-Ringsystem, wie angenommen, nicht planar ist. Weitere Untersuchungen an „Phosphaborazinen“ sollen die hier aufgeworfenen strukturellen Fragen weiter klären.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*. Bei der Aufnahme der Spektren erfreuten wir uns der tatkräftigen Hilfe durch Frau *G. Hanatschek*, Frau *D. Ewald* und Herrn *U. Türk*. Die elementaranalytischen Arbeiten führten Frau *L. Moser* und Herr *K. Schönauer* aus. Ihnen sei auch an dieser Stelle gedankt.

<sup>21)</sup> M. R. Litzow und T. R. Spalding, *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1973.

<sup>22)</sup> J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **28B**, 416 (1973).

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß i. Vak. oder Reinstickstoffatmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel ausgeführt.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-NMR-Spektrometer (iTMS),  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit einem Varian HA-100-NMR-Gerät aufgenommen. Die Massenspektren registrierte ein Atlas CH7-Massenspektrometer bei 70 eV. Molekülpeaks sind für das  $^{11}\text{B}$ -Isotop und das  $^{35}\text{Cl}$ -Isotop angegeben. Zur Aufnahme der IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer 225-Gerät zur Verfügung. Schmelzpunkte wurden in einem Mel-Temp-Block beobachtet.

Folgende Verbindungen erhielten wir nach Literaturvorschriften: *1,8,10,9-Triazaboradecalin* (**13**)<sup>11</sup>,  $(\text{CH}_3\text{CIP})_2\text{NCH}_3$ <sup>13</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CIP})_2\text{NCH}_3$ <sup>13,23</sup>,  $(\text{Cl}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ <sup>24</sup>,  $(\text{Cl}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5$ <sup>25</sup>,  $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})]_2\text{NCH}_3$ <sup>13</sup> und  $\text{CH}_3\text{N}[\text{BC}_6\text{H}_5-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>16</sup>. **11** stellte Dr. Schmidpeter zur Verfügung. **6**–**9** wurden nach Sherif und Schmulbach bereitet<sup>9</sup>.

*1,2,3-Trimethyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-diphospha-9b-boraphenalen* (**14a**): Zu 2.7 g (19 mmol)  $\text{H}_2\text{TABD}$ <sup>26</sup> (**13**) in 50 ml Benzol wurden unter Rühren bei 0°C 24.6 ml (38.6 mmol)  $\text{Li}_4\text{H}_9$ -Lösung in Hexan getropft. Die gebildete Suspension von  $\text{Li}_2\text{TABD}$  setzte man mit 3.7 g (19 mmol)  $(\text{CH}_3\text{PCl})_2\text{NCH}_3$  in 250 ml Benzol durch langsames Zutropfen um. Unlösliches wurde abgefrittet (4.2 g; ber.  $\text{LiCl}$  1.6 g) und vom Filtrat das Lösungsmittel verjagt. Der ölige, gelbe Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Die Fraktion bei 71–110°C/10<sup>-3</sup> Torr ergab bei der Redestillation (Sdp. 80–85°C/10<sup>-3</sup> Torr) 1.0 g (20%) farbloses, flüssiges **14a**.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BN}_4\text{P}_2$  (258.1) Ber. C 41.89 H 8.20 B 4.19 N 21.71  
Gef. C 42.21 H 8.32 B 4.62 N 20.28 Mol.-Masse 258 (MS)

*2-Methyl-1,3-diphenyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3 diphospha-9b-boraphenalen* (**14b**): 2.2 g (16 mmol) **13** in 100 ml Äther wurden mit 20.4 ml (31.6 mmol)  $\text{Li}_4\text{H}_9$ -Lösung in Hexan bei 0°C unter Rühren metalliert. Das  $\text{Li}_2\text{TABD}$  fügte man dann bei 0°C langsam zu einer Lösung von 5.0 g (16 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl})_2\text{NCH}_3$  in 100 ml Benzol. Nach Auftauen auf Raumtemp. rührte man 2 d. Danach wurde der Niederschlag abgefrittet (1.8 g; ber.  $\text{LiCl}$  1.3 g) und vom gelbgefärbten Filtrat das Lösungsmittel verjagt. Der gelbliche, feste Rückstand bestand aus relativ reinem **14b**. Das Rohprodukt löste sich sehr gut in aromatisierten Kohlenwasserstoffen,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ , sehr schlecht jedoch in Petroläther, Cyclohexan und Äther. **14b** ließ sich aus Benzol mit Pentan fällen. Im Laufe von ca. 3 Wochen kristallisierte **14b** bei –30°C aus einer konz. Lösung in Toluol in farblosen Stäbchen, die in einer Kühlmantelfritte vom Lösungsmittel abgetrennt wurden (2.9 g, 49%)<sup>27</sup>, Schmp. 114.5–117°C. **14b** war i. Vak. nicht sublimierbar.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{BN}_4\text{P}_2$  (382.2) Ber. C 59.71 H 6.59 N 14.66  
Gef. C 59.79 H 6.69 N 13.32 Mol.-Masse 382 (MS)

*1,3-Dichlor-2-methyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-diphospha-9b-boraphenalen* (**14c**): 1.6 g (11 mmol) **13** in 20 ml Benzol wurden unter Rühren mit 14.7 ml (23 mmol)  $\text{Li}_4\text{H}_9$ -Lösung bei 0°C metalliert. Die  $\text{Li}_2\text{TABD}$ -Suspension fügte man bei 0°C tropfenweise zu 2.7 g (11 mmol)  $(\text{Cl}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$  in 25 ml Benzol. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wurde 30 h nachgerührt und anschließend der Niederschlag abgefrittet (2.3 g; ber.  $\text{LiCl}$  1.0 g). Vom Filtrat wurde das

<sup>23</sup>) I. Irvine und R. Keat, J. C. S. Dalton **1972**, 17; R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, ebenda **1973**, 1414.

<sup>24</sup>) J. F. Nixon, J. Chem. Soc. A **1968**, 2689.

<sup>25</sup>) St. Goldschmidt und H. L. Krauss, Liebigs Ann. Chem. **595**, 193 (1955).

<sup>26</sup>)  $\text{H}_2\text{TABD}$  = Triazaboradecalin.

<sup>27</sup>) Die Kristalle lösen sich beim Abfritten ohne Kühlung sehr rasch wieder auf.

Benzol zum größten Teil verjagt und aus der stark konz. Lösung mit wenig Pentan feinkristallines, blaßgelbes **14c** gefällt. Aus dem „LiCl-Niederschlag“ ließ sich mit Benzol weiteres **14c** herauslösen (Gesamtausb. 1.5 g, 42%). **14c** fällt nach mehrwöchigem Stehenlassen aus Benzol in farblosen Kristallen vom Schmp. 117–121°C an.

$C_7H_{15}BCl_2N_4P_2$  (298.9) Ber. C 28.13 H 5.06 B 3.62 Cl 23.72 N 18.75  
Gef. C 27.50 H 5.47 B 3.35 Cl 25.9 N 18.64  
Mol.-Masse 298 (MS)

*1,3-Dichlor-2-phenyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-diphospha-9b-boraphenalen (14d)*: 3.3 g (23 mmol) mit  $LiC_4H_9$ -Lösung bei 0°C metallisiertes **13** in 70 ml Toluol wurden zu einer Lösung von 6.9 g (23 mmol)  $(Cl_2P)_2NC_6H_5$  in 300 ml Toluol/Äther-Gemisch (1:1) bei ca. 40°C getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 90 min unter Rückfluß erhitzt und von der heißen Lösung das Unlösliche abgefrittet (3.85 g; ber. LiCl 1.9 g). Das eingeeengte gelbe Filtrat wurde mit Pentan versetzt. Hierbei schied sich ein gelbes, öliges Produkt ab, das durch Dekantieren abgetrennt und verworfen wurde. Die Öle, die bei weiterer, zweimaliger Pentanzugabe nahezu farblos anfielen, wurden vereinigt und in  $CH_2Cl_2$  gelöst. Zugabe von Pentan lieferte wenig Niederschlag, der verworfen wurde. Die Lösungsmittel des Filtrats wurden nun verjagt und das zurückbleibende farblose **14d** (1.8 g; 21%) i. Hochvak. getrocknet (Erwärmen bis 80°C): Schmp. 113–115°C. Ein Umkristallisieren aus Toluol oder Benzol gelang wegen der zu hohen Löslichkeit von **14d** nicht.

$C_{12}H_{17}BCl_2N_4P_2$  (361.0) Ber. C 39.93 H 4.75 B 2.99 Cl 19.64 N 15.52  
Gef. C 38.65 H 5.06 B 2.66 Cl 17.43 N 13.23  
Mol.-Masse 360 (MS)

Wird die Reaktion von  $Li_2TABD$  mit  $(Cl_2P)NC_6H_5$  bei Raumtemp. in Toluol durchgeführt, so entsteht ein „LiCl“-Niederschlag, der nahezu die gesamte Menge der Reaktanden enthält. Aus dem Niederschlag konnte kein **14d** isoliert werden.

*1,3-Dichlor-2-methyl-1,3-dioxo-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -diphospha-9b-boraphenalen (14e)*: Zu 4.2 g (30 mmol)  $H_2TABD$  in 50 ml Toluol wurden bei 0°C 38.5 ml (60.4 mmol)  $LiC_4H_9$ -Lösung getropft. Die  $Li_2TABD$ -Suspension wurde in einen Tropftrichter mit Kühlmantel übergeführt und unter Rühren zu einer Lösung von 8.0 g (30 mmol)  $[Cl_2P(O)]_2NCH_3$  in 300 ml Toluol getropft. Nach dem Abfritten des Niederschlags (10.1 g; ber. LiCl 2.5 g) wurde das Filtrat eingeeengt. Aus der Lösung kristallisierte unreines **14e**. Weiteres Einengen lieferte erst bei Zugabe von Pentan farbloses kristallines **14e**, das nach Waschen mit wenig Pentan bei 130–135°C schmolz.

$C_7H_{15}BCl_2N_4O_2P_2$  (330.9) Ber. C 25.41 H 4.57 B 3.27 Cl 21.43 N 16.93  
Gef. C 25.81 H 5.05 B 3.22 Cl 22.80 N 16.88  
Mol.-Masse 330 (MS)

Aus dem „LiCl“-Niederschlag (10.1 g) ließ sich mit Toluol im Soxhlet-Extraktor weiteres **14e** gewinnen, das durch Zugabe von Pentan gefällt wurde. Das so isolierte **14e** (gef. C 25.24 H 4.81 B 3.11 Cl 22.0 N 16.59) schmolz bei 200–210°C. Gesamtausb. 3.9 g (39%). Der Rückstand wog nach dem Extrahieren 4.5 g.

*1,2,3,5-Tetramethyl-2-oxo-4,6-diphenyl-1,3,5-triaza-2 $\lambda^5$ -phospha-4,6-diboracyclohexan (17)*: 20 g (49 mmol)  $CH_3N[BC_6H_5-NCH_3-Si(CH_3)_3]_2$  (**15**) in 40 ml Toluol wurden zu 6.5 g (49 mmol)  $CH_3P(O)Cl_2$  in 150 ml Äther getropft. Es wurde 15 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte *N,N',N''*-Trimethyl-*B,B',B''*-triphenylborazin aus der Lösung, das abgefrittet wurde. Vom Filtrat wurde Trimethylchlorsilan zusammen mit dem Lösungsmittel abgezogen. Den festen, braunen Rückstand nahm man in  $CH_2Cl_2$  auf. Beim Einengen der

Lösung kristallisierte weiteres Borazin (Gesamtmenge 7.7 g, 21.8 mmol)<sup>28)</sup>. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der glasartige braune Rückstand i. Hochvak. destilliert. Bei 150–160°C/10<sup>-3</sup> Torr gingen 4.5 g (31 %) farbloses, zähflüssiges **17** über, die in der Vorlage glasartig erstarrten: Schmp. 66–70°C. Das Produkt erstarrt bei etwa 80°C wieder und schmilzt dann erneut und reversibel bei 100–103°C.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>OP (325.0) Ber. C 59.14 H 6.82 B 6.65 N 12.93  
Gef.<sup>29)</sup> C 55.38 H 6.77 B 6.38 N 12.98 Mol.-Masse 325 (MS)

<sup>28)</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch identifiziert; δ<sup>1</sup>H in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: –2.5 ppm NCH<sub>3</sub> (9.0), –7.3 ppm BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (15.6). Ferner durch Vergleich mit einer authentischen Probe.

<sup>29)</sup> Die Anwendung von Zuschlägen bei der Verbrennung lieferte keinen besseren C-Wert.

[222/74]