

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXXV¹⁾

Diorganyl(phosphinoamino)borane: Darstellung, Struktur und Assoziation²⁾

Heinrich Nöth* und Wolfgang Storch

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

Eingegangen am 19. Oktober 1976

Zur Darstellung von (Phosphinoamino)boranen werden verschiedene Verfahren beschrieben, wobei u. a. gezeigt wird, daß (Silylamino)phosphine durch Borhalogenide in Abhängigkeit von den Substituenten am Boratom selektiv gespalten werden. Im Falle des Systems $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3/BCl_3$ wird im 1. Schritt Borchlorid am P-Atom addiert, dann schließt sich eine $(CH_3)_3SiCl$ -Eliminierung an, die einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorcht. Die meisten (Phosphinoamino)borane sind bei Raumtemperatur und in Lösung monomer, jedoch assoziiert z. B. $(CH_3)_2P-NCH_3-B(CH_3)_2$ unter BP-Koordination in der Kälte. Die Rotation um die BN-Bindung ist (hauptsächlich aus sterischen Gründen) stark gehindert. In diesen Fällen beobachtet man eine Fernkopplung $^4J_{PNBCH}$, die mit Hilfe des π -Bindungsmodells interpretiert wird. Die (Phosphinoamino)borane zersetzen sich thermisch in Borazine und Phosphinderivate.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXXV¹⁾

Diorganyl(phosphinoamino)boranes: Synthesis, Structure, and Association

The preparation of (phosphinoamino)boranes by various methods is described, and the selective cleavage of (silylamino)phosphines by boron halides is shown to depend on the substituents at the boron atom. In case of the system $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3/BCl_3$ borontrichloride adds to the P-atom in the first step followed by $(CH_3)_3SiCl$ elimination which obeys a first order rate law. Most of the (phosphinoamino)boranes are monomeric at room temperature and in solution but $(CH_3)_2P-NCH_3-B(CH_3)_2$ associates with BP coordination at low temperature. Rotation at the BN bond is strongly restricted mainly due to steric hindrance. In these cases a long range coupling $^4J_{PNBCH}$ is observed which can be explained by the π -bond model. Thermally the (phosphinoamino)boranes decompose with formation of borazine and phosphine derivatives.

Die Konkurrenz von Phosphin- und Amin-Basen um die Lewis-Säure BH_3 belegt eine größere Basizität der Phosphine. Gegenüber $(CH_3)_3B$ sind jedoch die Amine die stärkeren Basen³⁾. BF_3 koordiniert ebenfalls bevorzugt am Stickstoff⁴⁾. Das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen kann diese Befunde interpretieren. In Amino-phosphinen, sehr elektronenreichen Systemen, sind die beiden Basizitätszentren unmittel-

¹⁾ LXXXIV Mitteil.: H. Nöth, W. Reichenbach und W. Winterstein, Chem. Ber. 110, 2158 (1977).

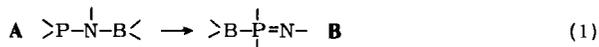
²⁾ Teil der Dissertation W. Storch, Univ. München 1974.

³⁾ T. D. Coyle und F. G. A. Stone, Prog. Boron Chem. 1, 83 (1964), und die dort zitierte Literatur.

⁴⁾ W. A. Graham und F. G. A. Stone, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 164 (1956).

bar benachbart. Auch bei diesen Verbindungen lagert sich BH_3 ausschließlich am P-Atom an⁵⁻⁷), während sich BF_3 an den Stickstoff addiert und die anderen Borhalogenide die P–N-Bindung leicht spalten^{6,8}). Dabei entstehen Phosphorhalogenide und Aminoborane. Es ist daher naheliegend, für die P–N-Spaltung eine B–N-Koordination im ersten Reaktionsschritt anzunehmen^{5,6,9}). Diese Ansicht wird durch die relativ hohe thermische Stabilität der Aminophosphin-P-chlorborane $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P} \cdot \text{BH}_{3-n}\text{Cl}_n$, die man durch Chlorieren von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ erhält, unterstützt¹⁰). Trennt man jedoch den Phosphor vom Stickstoff durch eine Methylenbrücke, z. B. in $\text{P}[\text{CH}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, dann wird der Stickstoff selbst gegenüber BH_3 zum Koordinationszentrum der Borane¹¹).

In der Stoffklasse der (Phosphinoamino)borane A finden wir zwei verschiedene Basenfunktionen und ein acides Boran-Zentrum in einem Molekül vereint. Da man durch Variation der Substituenten Basizität und Acidität steuern kann, sollten Verbindungen dieses Typs über ihr Assoziationsverhalten zusätzliche Information zum angeschnittenen und bei weitem noch nicht voll verstandenen Säure-Base-Problem liefern können. Zudem ist auch die Möglichkeit einer Boryltautomerie (Borotropie) (1) im Sinne einer 1,2-Borylverschiebung in Betracht zu ziehen.



Darstellung

Die drei bisher bekannten (Phosphinoamino)borane $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{NR}-\text{BCl}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_4H_9)¹²) und $\text{F}_2\text{P}-\text{NH}-\text{BF}_2$ ¹³) wurden in Gasphasenreaktionen bzw. Bombenrohrversuchen aus den entsprechenden Borhalogeniden und Aminophosphinen gewonnen. Wir untersuchten vor allem drei andere Wege, nämlich a) die Umsetzung von (Silylamino)boranen mit Organylphosphorchloriden, b) die Reaktion von (Silylamino)phosphinen mit Organylborhalogeniden und c) die Einwirkung N-metallierter Aminophosphine auf Borhalogenide.

Umsetzungen von (Silylamino)boranen $\text{R}_3\text{Si}-\text{NR}-\text{BR}_2$ mit $\text{R}_{3-n}\text{PCL}_n$ sind vom Standpunkt der Selektivität von Interesse. Eine Si–N-Spaltung sollte zu (Phosphinoamino)boranen, die aus energetischen Überlegungen weniger wahrscheinliche B–N-Spaltung zu (Silylamino)phosphinen führen (Umkehr der Reaktion nach b)). $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCL}$ reagierte mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bei 140°C in 5 Stunden nicht, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ lieferte bei 110°C in 2 Stunden jedoch 60% $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in einer unübersichtlichen Reaktion¹⁴). Ebensowenig erfolgte eine glatte B–N-Spaltung von

⁵) A. B. Burg und P. J. Slotajr., J. Am. Chem. Soc. **80**, 2145 (1960).

⁶) H. Nöth und H. J. Vetter, Chem. Ber. **96**, 1298 (1963).

⁷) Th. Reetz und B. Katlaßky, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5036 (1960).

⁸) R. R. Holmes und R. P. Wagner, J. Am. Chem. Soc. **84**, 357 (1962).

⁹) BF_3 lagert sich zunächst an einem N-Atom von 2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2 λ^3 -diazaphospholidin an. Mit BF_3 -Überschuß wird dann allerdings das Fluor als B_2F_7 heterolytisch vom Ring abgelöst, der in das Diazaphospholidinium-Ion mit Phosphor(III) der Koordinationszahl 2 übergeht. S. Fleming, M. K. Lupton und K. J. Jekot, Inorg. Chem. **11**, 2534 (1972).

¹⁰) G. Jugie, J. P. Laussac und J. P. Laurent, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 3455 (1970).

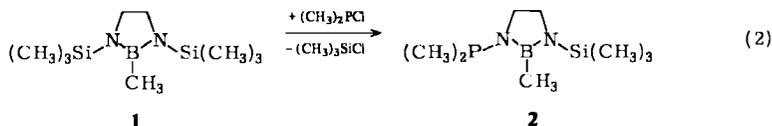
¹¹) C. Jouany, J. P. Laurent und G. Jugie, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1510.

¹²) N. N. Greenwood und B. H. Robinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 226.

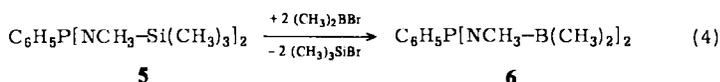
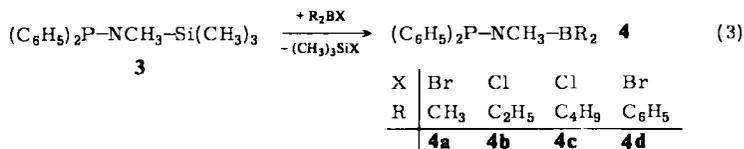
¹³) D. E. J. Arnold, E. A. V. Ebsworth und D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 823.

¹⁴) Beim Mischen der Verbindungen entsteht exotherm ein unlösliches Produkt. NMR-spektroskopisch finden sich Hinweise auf die Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

[[$(C_2H_5)_2B$] $_2$ NH mit $(C_6H_5)_2PCl$ ¹⁵⁾. Wohl aber erhält man das (Phosphinoamino)-boran **2** in 85proz. Ausbeute aus 2-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolidin (**1**) nach (2). Zwischenstufe ist ein Addukt¹⁶⁾, das allerdings nur NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Somit hat die SiN-Spaltung Vorrang vor der BN-Spaltung, wobei sterische Faktoren und die Basizität¹⁷⁾ der Aminofunktion die Reaktivität beeinflussen. Die Aufrechterhaltung des B–N-Systems dürfte auf die hohe BN-Bindungsordnung zurückzuführen sein.



Unterwirft man (Silylamino)phosphine der Einwirkung von Boranen, so sind ebenfalls zwei Spaltungsrichtungen möglich: P–N-Spaltung führt zu (Silylamino)boranen, Si–N-Spaltung zu (Phosphinoamino)boranen. Diorganylborhalogenide überführen **3** gemäß (3) langsam bereits bei Raumtemperatur, rascher bei 70°C, in Diorganyl[(diphenylphosphino)methylamino]borane **4**²⁰⁾. Dies gilt auch trotz gesteigerter sterischer Hinderung für **5**, das bereits bei Raumtemperatur nach (4) mit Dimethylborbromid das Bis(borylamino)phosphin **6** liefert.



Ausgehend von **5** sollte mit $Cl[(CH_3)_2N]B-B[N(CH_3)_2]Cl$ ein 1,3,2,4,5-Diazaphosphadi-borolidin **7** bzw. mit Phenylbordiobromid ein 1,3,2,4-Diazaphosphoboretidin **8**²¹⁾ dargestellt werden. Im ersten Fall beobachtet man aber bevorzugt PN-Spaltung, während im zweiten Fall

¹⁵⁾ Nach 4 Tagen bei 140°C hatten sich $\approx 7\%$ $(C_2H_5)_2BCl$ gebildet; das Diborylamin war praktisch vollständig in $B(C_2H_5)_3$ und $(C_2H_5BNH)_3$ zersetzt worden.

¹⁶⁾ Die ¹H-NMR-Daten des Unlöslichen zeigen mit einem Dublett bei $\delta = -0.5$ ppm (²J_{PCH} 13.0 Hz) tetrakoordinierten Phosphor an. Im ¹¹B-NMR-Spektrum (in CHCl₃) belegt das Dublett bei $\delta = -11.7$ ppm (*J*_{PB} 140 Hz) die Koordination des Phosphors am Boratom. Wahrscheinlich koordiniert daher 1 Molekül $(CH_3)_2PCl$ an das B-Atom von **1**.

¹⁷⁾ Auf den starken Einfluß der Basizität der N-Atome weist auch hin, daß Disilazane im Gegensatz zu (Silylamino)boranen leicht einer SiN-Spaltung durch $(C_6H_5)_2PCl$ ¹⁸⁾ oder andere Phosphorhalogenide¹⁹⁾ unterliegen. (Silylamino)borane sind weniger basisch als Disilazane.

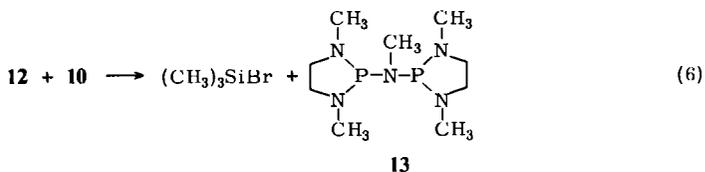
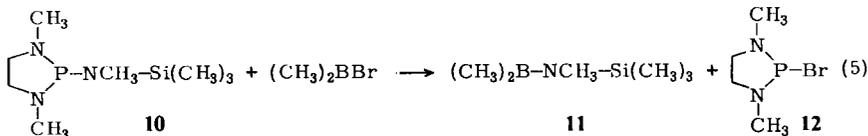
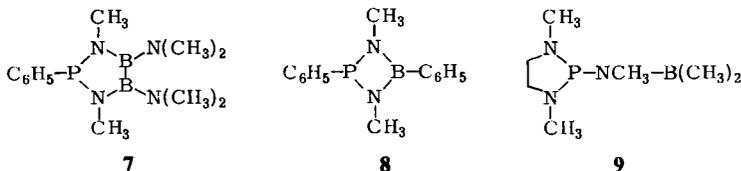
¹⁸⁾ H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967).

¹⁹⁾ R. Keat, J. Chem. Soc. A **1970**, 2732, 1975.

²⁰⁾ Hierbei ist die Stöchiometrie der Reaktion (2) exakt einzuhalten, da sonst die Produkttrennung Schwierigkeiten bereitet.

²¹⁾ Dieses Ringsystem wurde erstmals aus BCl₃ und R₂NP=NR (R = Si(CH₃)₃) erhalten. E. Niecke und W. Bitter, Angew. Chem. **87**, 34 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 56 (1975).

zwar die Si-N-Spaltung ($\approx 90\%$) dominiert, aber außer $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ keine weitere reine Verbindung isoliert werden konnte^{22, 23)}.



Das Diazaphospholidin **10** setzt sich mit Dimethylborbromid bei -30°C quantitativ unter P-N-Spaltung nach (5) um. Bei Raumtemperatur fällt vor allem **13** an, das sich wahrscheinlich nach (6) bildet. Es könnte aber auch durch Disproportionieren von **9**, dem Primärprodukt der Si-N-Spaltung, entstehen.

Jedoch fanden wir keinen eindeutigen Hinweis auf **9** in diesen Reaktionen, desgleichen nicht für $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$, dem anderen zu erwartenden Disproportionierungsprodukt bzw. dessen Folgeverbindungen $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_2$ ²⁴⁾. Auch die nach (5) verlaufende Umsetzung von **10** mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**24**) belegt die bevorzugte P-N-Spaltung.

Obschon die hier vorgestellten Beispiele noch nicht ausreichen, um die beobachtete Selektivität zu verstehen, scheint die SiN-Spaltung begünstigt, wenn eine Stabilisierung des Systems durch Ausbildung einer starken BN- π -Bindung erreicht wird. Dies ist bei R_2B -Systemen der Fall. Bei Borylgruppen, die bereits über BN-Bindungen verfügen, kommt es zur PN-Spaltung, die auch dann erfolgt, wenn die elektrophilen Eigenschaften des Phosphors gegenüber dem Silicium dominieren, was insbesondere bei den ringgespannten Diazaphospholidinen zutrifft²⁵⁾.

Wie erwähnt, wurden die ersten (Phosphinoamino)borane^{12, 13)} aus Aminophosphinen und Borhalogeniden gewonnen. Aminophosphine mit NH_2 - oder NHR -Gruppen sind

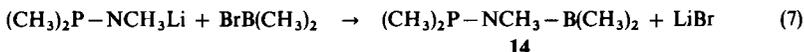
²²⁾ Neben sehr wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ wurde nur ein Produktgemisch isoliert, das gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu $\approx 70\%$ aus $(\text{CH}_3)_2\text{N}[(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3]\text{B}-\text{B}[\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\approx 30\%$ **5** bestand.

²³⁾ Laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse lag in einer isolierten flüchtigen Fraktion mit wenig **5** verunreinigtes $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})\text{P}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ vor. Außerdem ließ sich im Nichtflüchtigen eine Verbindung anreichern, möglicherweise das λ^3 -Monophosphaborazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{NCH}_3-\text{BC}_6\text{H}_5]_2\text{NCH}_3$. Für Details siehe Lit.³⁸⁾.

²⁴⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet.* **16**, 357 (1969).

²⁵⁾ J. C. Clardy, R. Kolpa und J. Verkade, *Phosphorus* **4**, 145 (1974).

jedoch wegen ihrer hohen Kondensationsneigung^{26, 27)} im allgemeinen wenig stabil. Um die Konkurrenz der Kondensationsreaktion zu der NH- und PN-Spaltung durch das Borhalogenid auszuschalten, haben wir versucht, (Phosphinoamino)borane ausgehend von *N*-Lithioaminophosphinen darzustellen und erhielten z. B. **14** gemäß (7) in 84proz. Ausbeute. Hingegen versagte dieser Weg beim Versuch der Analogsynthese von **9**, da das erforderliche 1,3-Dimethyl-2-methylamino-1,3,2-diazaphospholidin²⁸⁾ bei unseren Versuchen zu rasch zu **13** kondensierte.



Auch die Umsetzung von **13** mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1:1) lieferte kein **9**. Eine Reaktion setzte erst beim Kochen unter Rückfluß ein. Sie führte aber, wie ¹H-NMR-spektroskopisch erkannt wurde, zu $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ neben 2-Brom-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin (**12**). Somit ist offenbar der langsamste Reaktionsschritt die Spaltung der ersten P-N-Bindung von **13**, während die zweite durch $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ als Folge der sterischen Entlastung wesentlich rascher geöffnet wird. **9** ist dabei Zwischenprodukt ebenso wie permethyliertes Diborylamin²⁴⁾.

(Phosphinoamino)borane sollten auch durch Entschwefelung von (Thiophosphinyl)- oder (Thiophosphorylamino)boranen²⁹⁾ z. B. durch Tributylphosphin³⁰⁾ zugänglich sein. Erfolgreich war diese Methode bei der Überführung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ in **4a**. Sie versagte aber bei $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, deren Phosphoratome offensichtlich bessere Schwefelakzeptoren sind als der Phosphor in Tributylphosphin.

Zum Mechanismus der (Silylamino)phosphin-Borhalogenid-Reaktion

Sowohl die PN- wie die SiN-Spaltung eines (Silylamino)phosphins durch ein Borhalogenid kann von einer gemeinsamen Zwischenstufe **15** ausgehen. Die Selektivität der Reaktion (8) müßte dann u. a. durch die relative Akzeptorfunktion der R_2P - und $\text{R}'_3\text{Si}$ -Gruppe gegenüber X bestimmt sein. Diese Betrachtung geht allerdings von der zunächst unbewiesenen Vorstellung aus, daß mit Ausnahme von BH_3 Borane bevorzugt an N-Atomen koordinieren.

Setzt man BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit **3** oberhalb von -10°C um, dann erhält man nach (9) die Trihalogenborazine **18**, jedoch kein (Phosphinoamino)boran. Man kann annehmen, daß zunächst nach (8a) Verbindungen vom Typ **16** entstehen (s. w. u.), die instabil zu sein scheinen und sich in Analogie zum Diborylamin-Zerfall intermolekular in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PX}$ und **18** zersetzen.

²⁶⁾ E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **4**, 291 (1967).

²⁷⁾ J. Irvine und R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 17.

²⁸⁾ O. J. Scherer und J. Wokulat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 296 (1968). Wir konnten diese Verbindung zwar nachweisen, aber nicht isolieren. Siehe K. Sasse in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 12/1, S. 58–63, Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

²⁹⁾ H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 82 (1961); siehe²⁸⁾ Houben-Weyl-Müller, S. 58–63; H. Nöth, D. Reiner und W. Storch, *Chem. Ber.* **106**, 1508 (1973); G. Mucke, H. Nöth und W. Storch, ebenda **109**, 2572 (1976).

³⁰⁾ Mit Hilfe der umgeformten Eyring-Gleichung $\Delta G^\ddagger = 4.57 T \cdot [10.32 - \lg(k/T)]$ läßt sich die freie Aktivierungsenergie zu 21 kcal/mol^{-1} abschätzen.

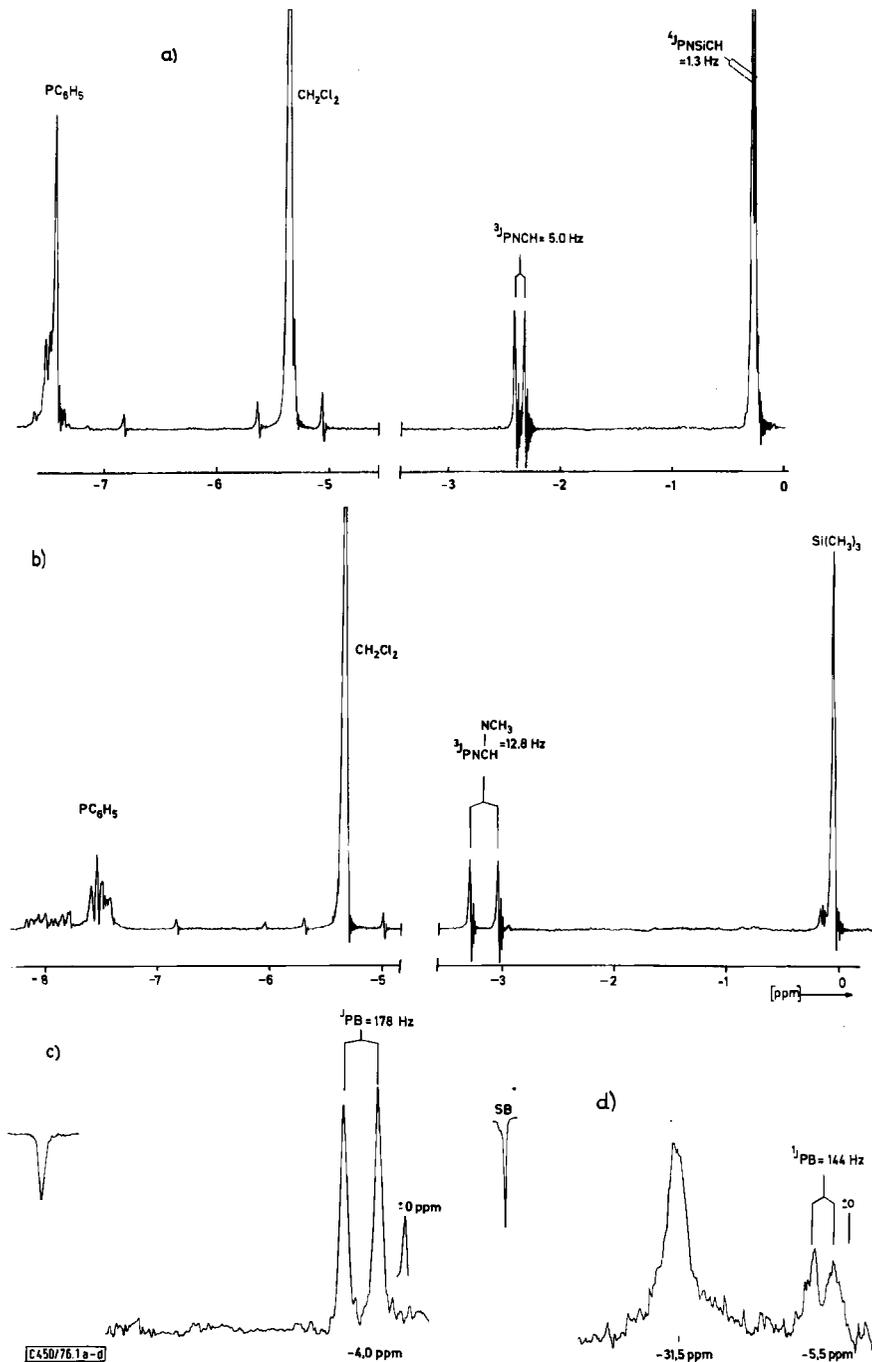


Abb. 1. Kernresonanzspektren von [Methyl(trimethylsilyl)amino]diphenylphosphin (3) (a: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CH_2Cl_2), seines Bortrichlorid-Addukts 17a (b: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CH_2Cl_2 ; c: $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum) und seines Zersetzungsprodukts (d: $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum)

Tab.: ^{11}B -, ^{14}N -, ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten von (Phosphinoamino)boranen. Chemische Verschiebungen relativ zu den Standards (extern $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -wäßrige NaNO_3 -Lösung, 85 proz. Phosphorsäure, intern TMS) sind mit positivem Vorzeichen bei höheren Feldstärken angegeben

| | $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] | $\delta^{14}\text{N}$ [ppm] | $\delta^{31}\text{P}$ [ppm] | Lösungs- mittel | R_2P | $\delta^1\text{H}$ [ppm] CH_3N | R_2B | $^3J_{\text{PCH}}$ [Hz] | $^4J_{\text{PCH}}$ [Hz] | Lösungs- mittel |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|---|-----------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1d | -51.7 | +276 | -26.2 | C_6H_6 | -1.14(d) ^{a, b} | -2.74(d) | -0.47(br.) | 2.57 | - | CH_2Cl_2 |
| 4a | -51.5 | +295 | -52.8 | CH_2Cl_2 | -7.35(m) | -2.62(d) | -0.83(d) | 2.70 | 2.0 | CH_2Cl_2 |
| 4b | -52.8 | +315(br.) | -52.7 | C_6H_6 | -7.20(m) | -2.50(d) | -0.95(m) | 2.60 | - | CDCl_3 |
| 4c | -54.5 | - | -53.3 | CDCl_3 | -7.15(m) | -2.53(d) | -0.90 bis -1.60 | 2.70 | - | CDCl_3 |
| 4d | -48.8 | - | -55.0 | CH_2Cl_2 | -7.00 bis -7.60(m) | -2.70(d) | -7.00 bis -7.60(m) | 2.10 | - | CHCl_2 |
| 6 | -53.8 | +284 | -86.3 | CH_2Cl_2 | -7.40(m) | -2.87(d) | -0.68(d) | 2.40 | 2.6 | CH_2Cl_2 |
| 2 | -37.0 | +298 | -26.2 | CH_2Cl_2 | -1.13(d) ^c | -3.27(m) | -0.33(d) | 2.30 | 0.5 | CH_2Cl_2 |
| $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{NCH}_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 17a | -4.05(d) | - | 23.5 | CH_2Cl_2 | -7.30 bis -7.50 | -3.13(d) | - | 12.8 | - | CH_2Cl_2 |
| $\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{NCH}_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 17b | -11.6(d) | - | 12.3 | CH_2Cl_2 | -7.35 bis -7.60 | -3.02(d) | - | 14.0 | - | CH_2Cl_2 |

^a) s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett (angegeben ist hier der Signalbereich oder das intensivste Signal).

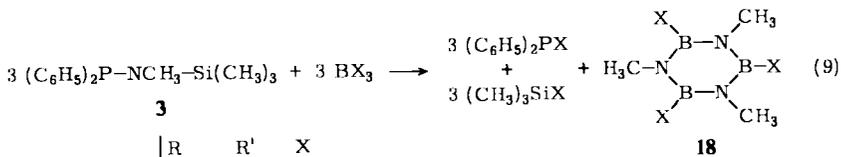
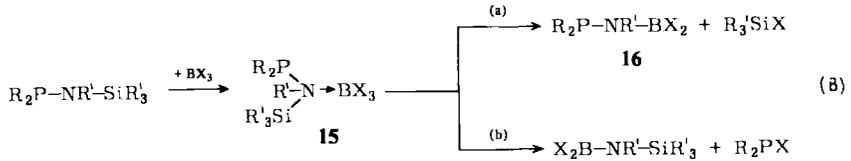
^b) $^2J_{\text{PCH}}$ 6.87 Hz.

^c) $^2J_{\text{PCH}}$ 5.30 Hz.

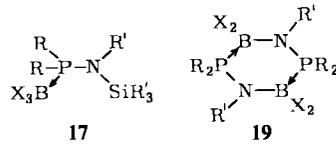
^d) $\delta^1\text{H}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3] = 0.03(\text{s})$ ppm, $^1J_{\text{BP}}$ 178.5 Hz.

^e) $\delta^1\text{H}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3] = 0.05(\text{s})$, $^1J_{\text{BP}}$ 166.5 Hz.

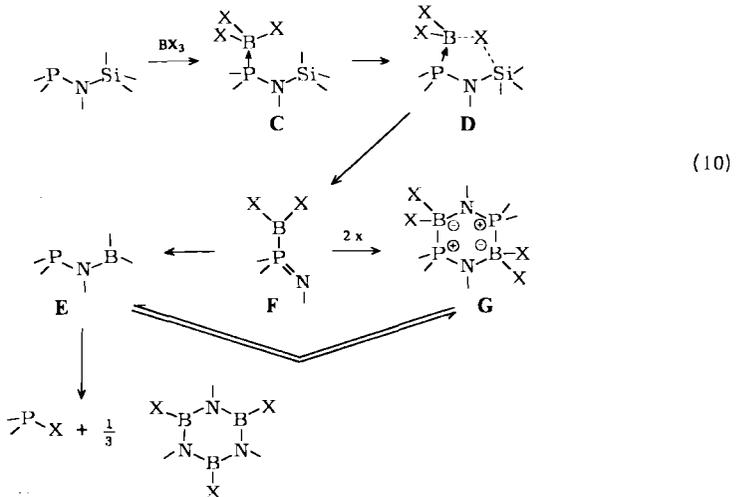
Bei -78°C reagiert **3** in Hexan mit BCl_3 oder BBr_3 hingegen zu relativ stabilen 1:1-Addukten. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren (vgl. Abb. 1 und Tab.) belegen mit der von 5.0 Hz auf 12.8 Hz im BCl_3 -Addukt angestiegenen Kopplungskonstante $^3J_{\text{PNCH}}$ das Vorliegen von tetrakoordiniertem Phosphor. Das ^{11}B -NMR-Dublett bei -4 ppm mit $^1J_{\text{BP}}$ 178 Hz bestätigt die Addition von BX_3 an das Phosphoratom von **3**, d. h. daß nicht **15**, sondern **17** das erste Reaktionsprodukt ist.



| | R | R' | X |
|---------------------|------------------------|---------------|----|
| 16, 17, 19 a | C_6H_5 | CH_3 | Cl |
| b | C_6H_5 | CH_3 | Br |



17a ist in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur stabil, zersetzt sich aber bei $>50^\circ\text{C}$ in Chlorbenzol. **17b** zerfällt langsam bereits bei 0°C , eine Folge der größeren Labilität der B-Br-Bindung.



Die NMR-spektroskopisch verfolgte Weiterreaktion von **17a** (vgl. Abb. 1d, Abb. 2) läßt neben den Signalen für **17a** bzw. **18** neue Signale erkennen, z. B. ein Dublett im

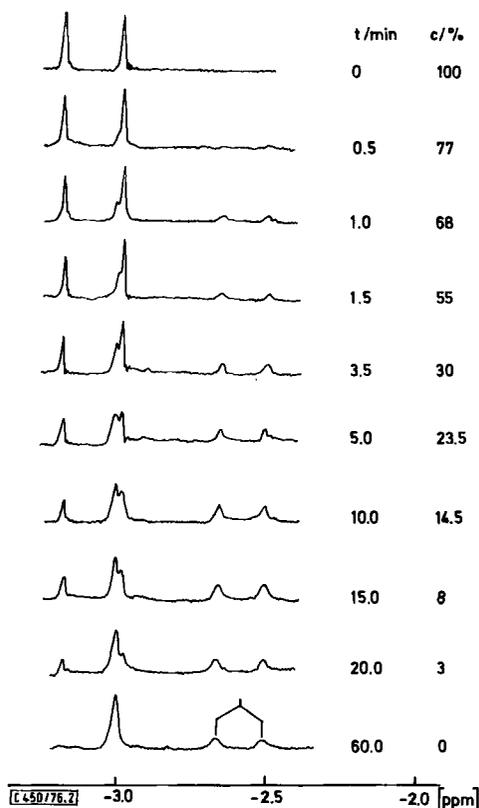


Abb. 2. Zersetzung von **19a**: Zeitliche Änderung des ^1H -NMR-Spektrums im CH_3N -Bereich bei 47°C in Chlorbenzol

^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -5.5$ ppm mit $^1J_{\text{BP}}$ 144 Hz. Diese können der nicht isolierten Verbindung **19a**, dem dimeren Dichlor[(diphenylphosphino)methylamino]boran, zugeordnet werden. **19a** zerfällt letztlich vollständig in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und **18** ($\text{X} = \text{Cl}$). Die quantitative Auswertung der **17a**-Zersetzung bei 47°C in Chlorbenzol ergibt für die $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung ein Zeitgesetz 1. Ordnung mit $k(47^\circ\text{C}) = 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ³¹⁾.

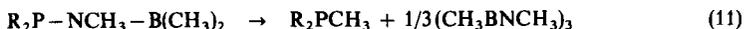
Die Borazin-Bildung nach (9) durchläuft somit mehrere Stufen. Schematisch ist sie in (10) dargestellt: Nach rascher Addition von BCl_3 an das (Silylamino)phosphin zu C setzt von hier aus die geschwindigkeitsbestimmende $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung ein³¹⁾, die, wie in C dargestellt, wegen des günstigen fünfgliedrigen Übergangszustands D relativ wenig Aktivierungsenergie benötigen sollte. Dabei müßte jedoch das energiereiche (Borylphosphin)imin F entstehen, das sich durch direkte Dimerisierung zu G stabilisieren kann oder nach schneller 1,2-Umlagerung in das (Phosphinoamino)boran E

³¹⁾ Dies schließt nicht aus, daß, wie eingangs erwähnt, die PN-Spaltung von Aminophosphinen durch Borhalogenide von einer BN-Wechselwirkung ausgeht. Selbst in dem hier diskutierten Fall ist eine geringfügige Dissoziation des Addukts C (17) unter Angriff des freierwerdenden BX_3 auf den Stickstoff nicht völlig auszuschließen.

übergeht³²⁾. G und E können in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Die Zersetzung zum Borazin geht mutmaßlich von E aus (s. w. u.).

Zersetzung von (Phosphinoamino)boranen

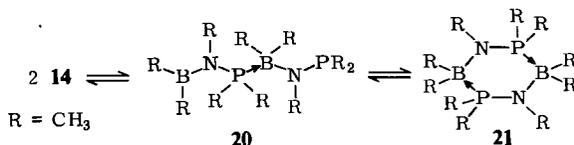
Im Gegensatz zu 16 sind die Perorganylderivate thermisch recht stabil: 14 bleibt 30 min lang bei 100°C unzersetzt, 4a selbst bei 150°C. Bei 140°C und 1 h zerfällt 14 gemäß (11), für 4a sind 210°C erforderlich. Wie bei den Umsetzungen nach (9) bzw. der Zersetzung von 16 diktiert die hohe Bildungstendenz der Borazine den Reaktionsverlauf.



Die geringe Wanderungstendenz der Methylgruppe im Vergleich mit Halogen und die größere Bindungsenergie der B-C-Bindung bedingt die höhere thermische Stabilität von 4 und 14. Das Fehlen von B(CH₃)₃ unter den Zersetzungsprodukten schließt die Borazinbildung über Diborylamine aus, die durch Symmetrisierung von 4 bzw. 14 zu (R₂P)NR und (R₂B)₂NR entstehen könnten. Den Zugewinn an thermischer Stabilität führen wir auf eine sterisch erschwerte intermolekulare BN-Wechselwirkung in 4a zurück. Allerdings gibt es noch keinen experimentellen Befund, der eine intramolekulare Zersetzung monomerer (Phosphinoamino)borane sicher ausschließt³³⁾.

NMR-Spektroskopische Untersuchung und Assoziation

Die NMR-spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen (Tab.) bieten keine Zuordnungsprobleme. Bei Raumtemperatur liegen die Verbindungen monomer in Lösung vor. Dementsprechend zeigen die ¹¹B-NMR-Spektren nur Signale im Bereich des trigonalen Bors. Folglich sind nur die B-halogensubstituierten Verbindungen 16 in Lösung bei Raumtemperatur assoziiert. Dies ist auf Grund des stark aciden Charakters der X₂BN-Gruppe verständlich. Allerdings belegt das bei -70°C aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum von 14 mit einem relativ breiten Signal bei 0 ppm eine Assoziation, die über 20 zu 21 führen kann. Eine Auflösung des Signals bei 0 ppm in ein Dublett, das bei Vorliegen einer B-P-Koordination erwartet wird, gelang nicht. Aber ein rascher Austausch scheint hierfür nicht verantwortlich, denn im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett für die CH₃N-Gruppe, dessen im Vergleich mit 14 sehr viel größere Kopplungskonstante eindeutig auf vierfach koordinierten Phosphor hinweist. Obwohl 20 sicherlich ein Intermediat bei einer Dimerisierung von 14 zu 21 ist, läßt es sich ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.



³²⁾ Ein analoger Fall liegt im System R₂B-S-PR₂ vor. H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **28**, 167 (1971).

³³⁾ Bei Verbindungen vom Typ 6 konnten wir eine intramolekulare B(CH₃)₃-Abspaltung beobachten. Über diese zu Diazaphosphaboretidinen führende Reaktion sowie über die Synthese weiterer neuer Vierringheterocyclen berichten wir an anderer Stelle: Angew. Chem., im Druck.

In der Kälte ist die Rotation um die BN-Bindung von **14** eingefroren, ersichtlich an den beiden ^1H -NMR-Signalen für die beiden nicht mehr äquivalenten CH_3B -Gruppen. Im Gegensatz dazu sind die beiden P-gebundenen CH_3 -Gruppen gleichwertig, wie das einzige Dublett lehrt. Ob dies durch eine freie Rotation um die PN-Bindung oder durch Einfrieren einer bestimmten Konformation bedingt wird, vermögen wir nicht zu entscheiden. Auch in **21** sind die borständigen Methylgruppen magnetisch nichtäquivalent, ein Hinweis auf die erwartete Aplanarität des Ringes, wobei mutmaßlich die Sesselform begünstigt sein dürfte. Dies hat aber die Konsequenz, daß auch die Methylgruppen am Phosphor magnetisch verschieden sein müssen. In der Tat hat das tieffeldverschobene CH_3P -Dublett des (mutmaßlich) dimeren **14** (= **21**) nur die Intensität des CH_3N -Dubletts (vgl. Abb. 3). Es ist daher anzunehmen, daß sich das zweite Dublett unter dem intensiven Dublett der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe von monomerem **14** verbirgt.

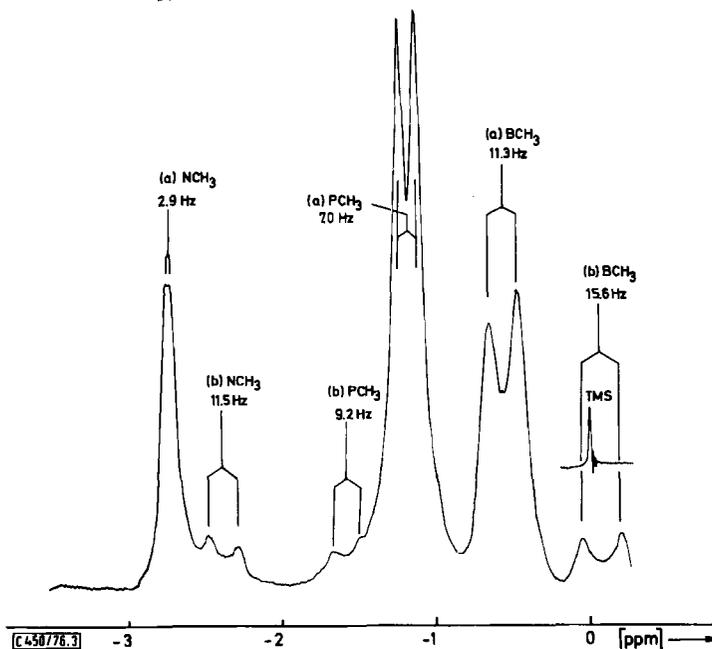


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von **14** bei -72°C ohne Lösungsmittel.
Zuordnung der NMR-Signale

Verglichen mit Aminoboranen vom Typ $\text{R}_2\text{B}-\text{NHR}'$ verursacht die Substitution des H-Atoms gegen eine R_2P -Gruppe einen Abschirmungsverlust von 6–8 ppm am Bor-Kern. Da dieser mit zunehmendem Raumbedarf von R bzw. R' wächst, liegt es nahe, hierfür eine Abnahme der π -Elektronendichte am Boratom als Folge eines zunehmenden Interplanar-Winkels CBNP und damit verbundener abnehmender BN- π -Bindungsstärke verantwortlich zu machen³⁴⁾. Einen Abschirmungsverlust von –3 bis –8 ppm registriert man für den Phosphor-Kern bei Einführung der Borylgruppen in Aminophosphine $\text{R}_2\text{P}-\text{NHR}'$. Besonders drastisch verschiebt sich das ^{14}N -NMR-Signal von Aminophosphinen bei der N-Borylierung (≈ 60 ppm), eine Folge der sich ausbildenden

³⁴⁾ H. Nöth, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Ergänzungswerk, Bd. 23, S. 197ff, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1975.

BN- π -Bindungsbeziehung und damit verbunden der starken Inanspruchnahme des freien p_z -Elektronenpaares am Stickstoff³⁵⁾.

Charakteristisch für die (Phosphinoamino)borane ist außerdem die substituentenabhängige Rotation um die BN-Bindung, die sehr kleine Kopplungskonstante $^3J_{\text{PNCH}}$ sowie insbesondere die Fernkopplung $^4J_{\text{PNBCH}}$. Mit Ausnahme von **14** beobachtet man bei allen anderen Dimethyl(phosphinoamino)boranen bei normaler Meßtemperatur zwei nichtäquivalente Methylgruppen am Bor, die auf die bekannte gehinderte Rotation um die BN-Bindung zurückzuführen sind^{34, 36)}. In **14** beginnt die Rotation erst unterhalb von -30°C soweit einzufrieren, daß zwei getrennte Signale beobachtet werden. Bei den sterisch anspruchsvolleren Verbindungen **6** und **4a** beobachtet man eine Koaleszenz der Signale erst bei 92 bzw. 106°C .

Während in Aminophosphinen der Wert von $^3J_{\text{PNCH}}$ um 10 Hz liegt³⁷⁾, beträgt er in den (Phosphinoamino)boranen nur mehr 2.1–2.7 Hz. Vorausgesetzt, daß die Borylierung die Geometrie des Aminophosphin-Moleküls nicht ändert, ist dies ein Indiz für einen geringeren Anteil einer Grenzstruktur mit PN-dp(π)-Bindung³⁸⁾.

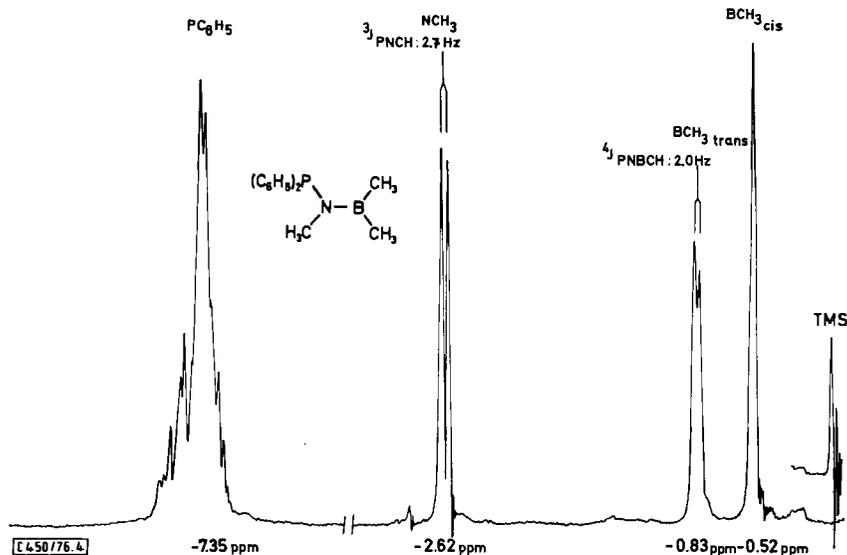


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**4a**) in CH_2Cl_2

Besonders charakteristisch ist die beobachtete Fernkopplung $^4J_{\text{PNBCH}}$ zu einem der beiden CH_3B -Signale, das als Dublett beobachtet wird (vgl. Abb. 4), gesichert durch Messungen bei 60 und 100 MHz. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für eine Fernkopplung in einem Aminoboransystem. Der Betrag dieser Fernkopplungskonstante

³⁵⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

^{36a)} K. Niedenzu, Angew. Chem. **76**, 168 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 86 (1964).

^{36b)} H. T. Baechle und H. J. Becher, Spectrochim. Acta **21**, 579 (1965). — ^{36c)} D. Imbery, A. Jaeschke und H. Fribohn, Org. Magn. Reson. **2**, 271 (1970).

³⁷⁾ G. Mavel in Progress in N.M.R. Spectroscopy, Herausg. J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, London, New York 1966.

³⁸⁾ W. Storch, Dissertation, Univ. München 1974.

entspricht etwa dem von Vinylphosphinen³⁹⁾. In Anlehnung an die größeren *trans*-Kopplungskonstanten in ungesättigten Systemen nehmen wir an, daß der zur Phosphino-Gruppe *trans* stehenden Methylgruppe von 4a dieses Dublettsignal zuzuordnen ist (Abb. 4).

Die hier und bei zahlreichen anderen Verbindungen mit der Gerüsteinheit P–N–E–CH₃ (E = N, P, As, Sb) beobachtete Spin-Spin-Wechselwirkung über vier Bindungen ist ein zusätzliches Argument für das π -Bindungsmodell von P–N–B-Systemen. Wie für weitreichende Kopplungen in ungesättigten organischen Molekülen theoretisch gezeigt wurde, sind Spin-Spin-Wechselwirkungen über mehr als drei Bindungen nur unter Zuhilfenahme des π -Mechanismus der Kopplungstransmission zu verstehen⁴⁰⁾. Der Fermi-Kontakt-Term spielt nur bei Kopplungen bis zu drei Bindungen eine Rolle⁴¹⁾, wobei jedoch bei ungesättigten Systemen bereits der π -Anteil der vicinalen Kopplung nicht mehr zu vernachlässigen ist⁴²⁾. Die von Kenyon und Westheimer³⁹⁾ an ungesättigten Organylphosphonaten, z. B. $[\text{O}_3\text{P}-\text{CR}=\text{CH}-\text{CH}_3]^{2-}$ beobachteten Kopplungen $^4J_{\text{PH}}$ sind ungefähr von gleicher Größenordnung wie die von uns in den P–N–B-Systemen gefundenen Werte und ermöglichen auch die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-ständigen Methylgruppen.

Die oben genannten PN-Systeme kann man in erster Näherung ebenfalls als ungesättigte Systeme betrachten. In wieweit ein quantitativer Zusammenhang zwischen $^3J_{\text{PNCH}}$ bzw. $^4J_{\text{PNECH}}$ und der Änderung der π -Elektronendichte in den beteiligten Bindungen besteht, soll durch Vorzeichenbestimmung der Kopplungskonstanten und strukturanalytische Untersuchung einiger Verbindungen geklärt werden.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft*. Die *Hoechst AG, Werk Knapsack*, stellte uns Phosphor-Verbindungen zur Verfügung. Dank gebührt auch Fräulein G. Bienlein und den Herren K. Blank, Dr. G. Schmidt-Sudhoff und Dr. B. Wrackmeyer für das Registrieren der NMR-Spektren sowie Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für elementaranalytische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Es wurde unter N₂-Schutzgas oder i. Vak. und unter Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet. Falls nachfolgend nicht erwähnt, wurden gereinigte Handelspräparate eingesetzt. Nach Literaturangaben erhielten wir (CH₃)₂BBr⁴³⁾, (C₂H₅)₂BCl⁴⁴⁾, (C₄H₉)₂BCl⁴⁵⁾, (C₆H₅)₂BBr⁴⁵⁾, C₆H₅BBBr₂⁴⁵⁾, [–CH₂(CH₃)N] ₂BCl (24)⁴⁶⁾, [–CH₂((CH₃)₃Si)N] ₂BCH₃ (1)⁴⁷⁾, [–CH₂(CH₃)N] ₂PCl (26)⁴⁸⁾, (CH₃)₃Si–NHCH₃⁴⁹⁾, [(CH₃)₃Si] ₂NH⁵⁰⁾, [(CH₃)₃Si] ₂NCH₃⁵⁰⁾, (C₂H₅)₂B–NCH₃–Si(CH₃)₃

³⁹⁾ G. L. Kenyon und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3557 (1966).

⁴⁰⁾ W. G. Benrude und W. R. Witt, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2523 (1963).

⁴¹⁾ A. H. Cowley und R. P. Pinell, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4454 (1965).

⁴²⁾ S. Sternhell, Q. Rev. Chem. Soc. **23**, 236 (1969).

⁴³⁾ P. J. Paetzold und H. J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).

⁴⁴⁾ H. Nöth und W. Storch, Synth. Inorg. Met. Org. Chem. **1**, 197 (1971).

⁴⁵⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).

⁴⁶⁾ M. P. Brown, H. B. Silver, D. W. Hunt und A. E. Dann, J. Chem. Soc. **1962**, 4648; Tai-Tzer Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, Inorg. Chem. **9**, 2150 (1970).

⁴⁷⁾ H. Nöth, W. Tinhofer und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).

⁴⁸⁾ J. Wokulat, Dissertation, Univ. Marburg 1967.

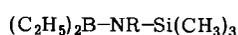
⁴⁹⁾ R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc. **68**, 241 (1964).

⁵⁰⁾ R. C. Osthoff und S. W. Kantor, Inorg. Synth. **5**, 55 (1957).

(22)³⁸), $(C_2H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ ⁵¹), $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (3)¹⁹), $C_6H_5P[NCH_3-Si(CH_3)_3]_2$ (5)³⁸), $[-CH_2(CH_3)N]_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (10)²⁸).

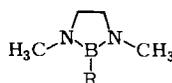
¹H-NMR-Spektren: Varian-A-60-A-Kernresonanzspektrometer mit temperaturvariablem Meßkopf, Standard iTMS. ¹¹B-, ¹⁴N- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian-HA-100-Gerät (externe Standards: $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, gesättigte wäßrige $NaNO_3$ -Lösung, 85proz. Phosphorsäure. Die Kernresonanzmessungen erfolgten in ca. 50vol.-proz. CH_2Cl_2 -Lösungen. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 324. — Massenspektren: Varian CH7-Massenspektrometer.

Reaktion von $(C_2H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (22) mit Diphenylchlorphosphin: 0.40 g 22 (2.3 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemp. mit 0.52 g $(C_6H_5)_2PCl$ (2.3 mmol) versetzt. Nach 3 h bei 130°C lagen laut ¹H-NMR-Spektrum die Komponenten unverändert vor. Bei 140–150°C entstand langsam $[C_2H_5BNCH_3]_3$ ($\delta^{11}B = -37.2$ ppm; Lit.⁵²): -36.6 ppm). Die fraktionierte Destillation lieferte nur Ausgangsverbindungen (0.3 g 22 und 0.5 g $(C_6H_5)_2PCl$).



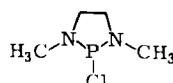
22: R = CH_3

23: R = H



24: R = Cl

25: R = $N(CH_3)Si(CH_3)_3$



26

Reaktion von $(C_2H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ (23) mit Diphenylchlorphosphin: Das Mischen von 7.76 g 23 (49.3 mmol) mit 10.9 g $(C_6H_5)_2PCl$ (43.3 mmol) verlief leicht exotherm. Bei $\approx 80^\circ C$ bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach 2 h Erhitzen auf $110^\circ C$ destillierten 3.2 g (60%) $(CH_3)_3SiCl$ vom Sdp. $56^\circ C/720$ Torr ab. Anschließend gingen i. Hochvak. 2.5 g 23 (31%) beim Sdp. $25^\circ C/10^{-2}$ Torr, gefolgt von 4.0 g $(C_6H_5)_2PCl$ (37%), Sdp. $125^\circ C/10^{-2}$ Torr, über. Zurück blieb ein hochviskoser, brauner Rückstand, der bis $190^\circ C$ Badtemp. nicht flüchtig und nach dem Destillationsversuch von glasartiger Konsistenz war. Seine Analyse ergab C 51.93, H 6.55, B 2.80 und N 3.63, in starker Abweichung von dem für $(C_6H_5)_2P-NH-B(C_2H_5)_2$ berechneten Wert ($C_{16}H_{21}BNP$ (268.6), C 62.62 H 7.82 B 4.02 N 5.22). Die NMR-Untersuchung vor der Destillation schien jedoch diese Verbindung anzuzeigen: $\delta^1H = -0.85$ (m, 10.5 H), -7.25 ppm (m, 9.8 H), $\delta^{11}B = -53.6$ ppm, $\delta^{31}P = -51.0$ ppm.

1-(Dimethylphosphino)-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolidin (2): Die Lösung von 2.5 ml 1 (2.2 g, 9.7 mmol) in 10 ml Benzol versetzte man tropfenweise mit 0.9 ml $(CH_3)_2PCl$ (7 mmol). Es bildete sich ein Niederschlag; das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nach kurzem Erwärmen ≈ 60 proz. Umsetzung an. Ein Dublett bei $\delta = -0.5$ ppm, $^2J_{PCH}$ 13.0 Hz, wies auf tetrakoordinierten Phosphor hin. Nach 3 h unter Rückfluß und Rühren über Nacht lag eine fast klare Lösung vor, die nach Abziehen alles Flüchtigen 1.8 g 2 (85%) vom Sdp. $47^\circ C/10^{-1}$ Torr brachte. Redestillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen entfernte Verunreinigungen.

$C_8H_{22}BN_2PSi$ (217.0) Ber. C 44.68 H 10.43 B 4.98 N 12.91

Gef. C 45.64 H 10.83 B 4.9 N 12.65 Mol.-Masse 217 (MS)

Reaktion von 10 mit $(CH_3)_2BBr$

a) Beim Mischen von 5.0 g 10 (23 mmol) mit 2.2 ml $(CH_3)_2BBr$ (2.8 g, 23 mmol) stieg die Temperatur bis nahe $70^\circ C$. Nach 1 h entfernte man alles Leichtflüchtige. Die Destillation lieferte beim Sdp. $47^\circ C/10^{-2}$ Torr 1.5 g eines Gemisches von 10 mit 2-Brom-1,3-dimethyl-1,3,2-diaza-

⁵¹) H. Graham, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1966.

⁵²) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1046 (1966).

phospholidin (12) [10 : $\delta^1\text{H} = -0.31$ ppm, $^4J_{\text{PNSiCH}} = 2.45$ Hz; -2.5 , $^3J_{\text{PNCH}} = 3.5$; -2.70 , $^3J_{\text{PNCH}} = 12.5$; -3.20 m; $\delta^{31}\text{P} = -103$ ppm (Daten übereinstimmend mit Lit.-Daten⁴⁸⁾]; 12: $\delta^1\text{H} = -2.75$ ppm, $^3J_{\text{PNCH}} = 15.0$ Hz; -3.35 m; $\delta^{31}\text{P} = -163$ ppm; (Lit.⁵³⁾ -165 ppm)]. Bei $92-95^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr gingen 2.5 g (41%) *N,N*-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)-methylamin (13) über ($\delta^1\text{H} = -2.02$ ppm, t, $^3J_{\text{PNCH}} = 6.5$ Hz; -1.85 , t, $^3J_{\text{PNCH}} = 2.3$, $\delta^{31}\text{P} = -105.4$ ppm, Lit.⁴⁸⁾). In der vorgeschalteten Falle (-196°C) ließen sich Dimethyl[methyl(trimethylsilyl)amino]boran (11) ($\delta^{11}\text{B} = -51.7$ ppm, Lit.⁵¹⁾ -51.2 ppm), $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ($\delta^{11}\text{B} = -78.2$ ppm, Lit.⁴⁵⁾ -78.8 ppm) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ($\delta^1\text{H} = -0.50$ ppm) im Molverhältnis 1:0.5:0.8 nachweisen.

Reaktion von 10 mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (24): 2.75 g 10 (12 mmol) wurden mit 1.6 g 24 (12 mmol) unter Rühren und Wasserkühlung gemischt. Nach 30 min zeigte die ^1H -NMR-Analyse die Verbindungen 1,3-Dimethyl-2-[methyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,2-diazaborolidin (25), 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin (26), 10 und 24 im Molverhältnis 2:2:0.5:0.5 an. Die Hochvak.-Destillation brachte 1.2 g einer Mischung von 25 mit 10 vom Sdp. $33-36^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr und 1.7 g einer 4:0.6-Mischung von 24 mit 26 vom Sdp. $53-59^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

[(Diphenylphosphino)methylamino]diphenylboran (4d): 6.00 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (3) (20.9 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden mit 5.13 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (20.9 mmol) unter Rühren langsam versetzt. Dabei stieg die Temp. auf $\approx 45^\circ\text{C}$ an. Nach 2 h wurde auf das halbe Volumen eingengt. Aus der auf -20°C gekühlten Lösung kristallisierte 4d in farblosen Nadeln, die bei 0°C abgetrennt und mit 1 ml CH_2Cl_2 gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge wurde eine 2. Fraktion gewonnen. Ausb. 6.5 g (82.5%) vom Schmp. $83-86^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{BNP}$ (379.3) Ber. C 79.18 H 6.11 B 2.85 N 3.69

Gef. C 78.50 H 6.13 B 2.54 N 3.78 Mol.-Masse 364 (kryoskop., Benzol)

[(Diphenylphosphino)methylamino]dimethylboran (4a)

a) 6.0 g 3 (20.9 mmol) wurden vorsichtig mit 2.5 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (21 mmol) bei Raumtemp. versetzt. Dabei erwärmte sich die Mischung auf $\approx 70^\circ\text{C}$. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß destillierten beim Sdp. $80^\circ\text{C}/720$ Torr 2.9 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (91%) und nach 0.4 g 3 vom Sdp. $119^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 4.8 g 4a (91%) vom Sdp. $135-137^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr als schwach gelbe, sehr viskose Flüssigkeit.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BNP}$ (255.1) Ber. C 70.62 H 7.51 B 4.24 N 5.49

Gef. C 70.21 H 7.34 B 4.10 N 5.27 Mol.-Masse 264 (kryoskop., Benzol)

b) 4.0 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ²⁹⁾ (14 mmol) in 25 ml Benzol wurden 30 min mit 2.8 g $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (14 mmol) unter Rückfluß erhitzt. Die destillative Aufarbeitung brachte neben etwas $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ beim Sdp. $137-140^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 1.9 g 4a (47.5%), identisch nach ^1H -NMR mit dem Produkt nach a). Im Rückstand verblieb $\text{SP}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, das durch sein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -49.5$ ppm (Lit.⁵³⁾ -48.0 ppm), verunreinigt mit Ausgangsprodukt ($\delta^{31}\text{P} = -69.3$ ppm), nachgewiesen wurde.

Analog 4a unter a) wurden erhalten:

[(Diphenylphosphino)methylamino]diethylboran (4b): Aus 5.4 g 3 und 1.9 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ (je 19 mmol); Ausb. 4.1 g (77%), Sdp. $141^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BNP}$ (283.2) Ber. C 71.11 H 8.19 B 3.82 N 4.95

Gef. C 71.47 H 8.20 B 3.75 N 5.13 Mol.-Masse 284 (kryoskop., Benzol)

⁵³⁾ V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer in Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, S. 227ff, Interscience Publ., New York, London, Sidney 1967.

Dibutyl[(diphenylphosphino)methylamino]boran (4c): Aus 6.0 g **3** (21 mmol) und 3.4 g $(C_4H_9)_2BCl$ (21 mmol); Ausb. 4.8 g (67%), Sdp. $153^\circ C/10^{-2}$ Torr.

$C_{21}H_{31}BNP$ (339.3) Ber. C 74.35 H 9.21 B 3.19 N 4.13
 Gef.*) C 72.98 H 9.36 B 3.02 N 3.88
 Mol.-Masse 344 (kryoskop., Benzol)

Bis[(dimethylboryl)methylamino]phenylphosphin (6): Wie bei der Darstellung von **4a** beschrieben, wurden 4.0 g $[(CH_3)_3Si-NCH_3]_2PC_6H_5$ (**5**) (13 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 bei $0^\circ C$ unter Rühren mit 2.5 ml $(CH_3)_2BBr$ (26 mmol) umgesetzt. Nach Rühren über Nacht verjagte man CH_2Cl_2 und $(CH_3)_3SiBr$ i. Vak. Beim Sdp. $115^\circ C/0.1$ Torr destillierten 2.9 g **6** (90%) als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit. Im Rückstand (0.3 g) verblieb unreines **6**.

$C_{12}H_{23}B_2N_2P$ (247.9) Ber. C 58.14 H 9.35 B 8.72 N 11.30
 Gef.*) C 54.52 H 8.80 B 8.5 N 9.98 Mol.-Masse 248 (MS)

*Reaktionen von $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (**3**) mit BCl_3*

a) *Bei Raumtemperatur*: 2.8 g **3** (9.8 mmol) wurden in 20 ml Chlorbenzol gelöst und 1.2 g BCl_3 aus einem gekühlten Tropftrichter unter Rühren zugefügt. Unter Trübung erreichte die Lösung ca. $40^\circ C$. Die 1H -NMR-Kontrolle der Lösung zeigte die quantitative Bildung von $(CH_3)_3SiCl$ ($\delta^{1H} = -0.30$ ppm) an. Die Destillation ergab neben $(CH_3)_3SiCl$ und C_6H_5Cl beim Sdp. 91 bis $94^\circ C/10^{-2}$ Torr 1.7 g $(C_6H_5)_2PCL$ (83%). Der Rückstand (0.8 g) erstarrte beim Abkühlen und erwies sich als $(CH_3NCl)_3$ (**18**, X = Cl) ($\delta^{11B} = -32.2$ ppm, Lit.⁵²) -31.2 ppm), verunreinigt mit etwas $(C_6H_5)_2PCL$.

b) *Bei $-78^\circ C$* : In eine $-78^\circ C$ kalte Lösung von 5.22 g **3** (18.3 mmol) in 45 ml Hexan tropfte man 1.47 ml auf $-78^\circ C$ gekühltes BCl_3 unter Rühren. Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der auch bei Raumtemp. nicht in Lösung ging. Filtrieren und Waschen mit 15 ml Hexan brachte 6.5 g *[Methyl(trimethylsilyl)amino]diphenylphosphin-P-trichlorboran (17a)* vom Schmp. $59^\circ C$. Es löste sich gut in CH_2Cl_2 und C_6H_5Cl , nicht jedoch in Hexan oder Ether. Eine Probe zersetzte sich in CH_2Cl_2 zu ca. 70% in 24 h zu $(C_6H_5)_2PCL$ ($\delta^{31P} = -81.4$ ppm, Lit.⁵³) -81.5 ppm), $(CH_3NCl)_3$ (**18**, X = Cl) ($\delta^{1H} = -3.05$ ppm, Lit.⁵²) -2.98 ppm; $\delta^{11B} = -32.5$ ppm) und $(CH_3)_3SiCl$ ($\delta^{1H} = -0.38$ ppm).

$C_{16}H_{22}BCl_3NPSi$ (404.5) Ber. C 47.45 H 5.44 B 2.67 Cl 26.74 N 3.46
 Gef. C 47.65 H 5.48 B 2.5 Cl 26.0 N 3.48

*Reaktion von **3** mit BBr_3* : Wie vorstehend unter a) wurden 5.0 g **3** (17.4 mmol) bei $-10^\circ C$ mit 1.7 ml BBr_3 (4.5 g; 17.4 mmol) zur Reaktion gebracht. Die analoge Aufarbeitung ergab 4.2 g (91%) $(C_6H_5)_2PBr$ ($\delta^{31P} = -72.3$ ppm, Lit.⁵³) -70.8 ppm) vom Sdp. $126^\circ C/10^{-2}$ Torr und 1.8 g (87%) *B, B', B''-Tribrom-N, N', N''-trimethylborazin (18, X = Br)* ($\delta^{11B} = -29.8$ ppm, Lit.⁵²) -28.7 ppm) vom Sdp. $156-158^\circ C/10^{-2}$ Torr und Schmp. $123^\circ C$.

[(Dimethylphosphino)methylamino]dimethylboran (14): 1.7 g $(CH_3)_2P-NHCH_3$ (19 mmol) wurden bei $-65^\circ C$ in 40 ml Ether mit 11.9 ml einer 1.57 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. Die entstandene trübe Lösung versetzte man tropfenweise mit 1.85 ml $(CH_3)_2BBr$ (18.7 mmol) bei $-70^\circ C$. Der dabei gebildete Niederschlag löste sich beim Erwärmen ($\approx -35^\circ C$). Bei $0^\circ C$ fiel wieder ein Produkt (LiBr?) aus, das abgetrennt und mit 10 ml Ether gewaschen wurde. Aus

* Die Verbindung verbrannte sehr langsam.

den Lösungen erhielt man beim Sdp. 60°C/45 Torr 2.05 g **14** (84%), das durch Redestillation gereinigt wurde. **14** ist eine oxidationsempfindliche Flüssigkeit.

C₅H₁₅BNP (131.0) Ber. C 45.86 H 11.55 B 8.26 N 10.70

Gef. C 45.45 H 11.34 B 8.09 N 10.82 Mol.-Masse 131 (MS)

0.5 ml **14**, in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 30 min auf 100°C erhitzt, ergab keine Veränderung im ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektrum. Nach 10 min bei 140°C erschienen neue Signale, und nach 60 min bei 140°C war keine Ausgangsverbindung mehr erkennbar. Die beobachteten Signale sind wie folgt zuzuordnen: (CH₃BNCH₃)₃ (**18**, X = CH₃): δ¹H = -0.46 und -2.78 ppm (1:1) (Lit. ⁵²) -0.48 und -2.85 ppm in CH₂Cl₂; P(CH₃)₃: δ¹H = -0.94 ppm, d, ²J_{PCH} 2.7 Hz; δ³¹P = +60.8 ppm (Lit. ⁵⁴) +61.5 ppm). Molverhältnis 1:3.

Reaktion von N,N-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-yl)methylamin (13) mit Dimethylborbromid: 2.5 g **13** (9.4 mmol) in 5 ml Benzol wurden mit 0.9 ml (CH₃)₂BBr (9.5 mmol) tropfenweise unter Rühren versetzt. 30 min Erhitzen auf ≈ 60°C unter Benützen eines Trockeneiskühlers gab eine blaue Lösung, die laut ¹H-NMR-Analyse das Vorliegen eines 6.3:3.0:1.2:2.7-Gemisches (ber. 6:3:1:3) von **13**, **12**, (CH₃NBCH₃)₃ (**18**, X = CH₃) und B(CH₃)₃ anzeigte.

NMR-Daten: **13**: δ¹H = -2.02 ppm, t, ³J_{PNCH} = 6.5 Hz; -1.80, t, ³J_{PNCH} = 2.3; δ³¹P = -105.4 ppm. **12**: δ¹H = -2.71 ppm, d, ³J_{PNCH} = 15.0 Hz; -3.35, d, ³J_{PNCH} = 7.5; δ³¹P = -164.5 ppm. (CH₃BNCH₃)₃: δ¹H = -0.45, -2.80 ppm (1:1); δ¹¹B = -36.4 ppm. B(CH₃)₃: δ¹H = -0.74 ppm (Lit. ⁵²) -0.76 ppm; δ¹¹B = 86.1 ppm (Lit. ⁵²) -86.5 ppm).

Zersetzung von 4a: 2.2 mmol (0.50 ml) **4a** im NMR-Röhrchen waren nach 80 min bei 210°C vollständig zersetzt. Identifiziert wurden (C₆H₅)₂PCH₃ [δ¹H = -1.48 ppm, d, ²J_{PCH} = 6.0 Hz; -7.30, m; Lit. ⁵⁵) -1.41 ppm, 6.0 Hz; -7.40 ppm; δ³¹P = +26.8 ppm (+28.0 ppm ⁵⁴)] und (CH₃BNCH₃)₃ [δ¹H = -0.44 und -2.80 ppm; δ¹¹B = -36.5 ppm].

⁵⁴) L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1073 (1962).

⁵⁵) F. G. Mann, B. P. Tong und V. P. Wystrach, J. Chem. Soc. **1963**, 1155.

[450/76]