

Beiträge zur Chemie des Bors, 138<sup>1)</sup>

## ***N*-Borylierte Derivate von Phosphorsäureamiden: Beispiele intermolekularer Borotropie<sup>2)</sup>**

Heinrich Nöth\* und Wolfgang Storch

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

Eingegangen am 9. August 1983

(Phosphorylamino)borane vom Typ  $X_2P(O) - NR' - BR_2$  (**1–10**) sowie  $[Cl_2P(O) - NH]_2B$  (**11**) wurden nach verschiedenen Methoden dargestellt. Neben monomeren Verbindungen ( $X = R = N(CH_3)_2$ ) liegen in Lösung laut NMR-Spektren auch borotrope Isomere  $X_2P(NR') - O - BR_2$ , z. B. für  $X = Cl$ ,  $N(CH_3)_2$ ;  $R = CH_3$ , vor. Das borotrope Gleichgewicht stellt sich über Dimere intermolekular ein. Im Falle von  $X = R = Cl$  bzw.  $X = Cl$ ,  $R = Br$  liegt dieses Gleichgewicht völlig auf der Seite des Dimeren. Dies bestätigt eine Röntgenstrukturanalyse von  $[Cl_2P(O) - NC_6H_5 - BCl_2]_2$  (**16**): das Monomere dimerisiert zu einem Molekül mit gewellter Achtringstruktur von sesselähnlicher Konformation.

### **Contributions to the Chemistry of Boron, 138<sup>1)</sup>**

#### ***N*-Borylated Derivatives of Phosphoric Amides: Examples of Intermolecular Borotropy<sup>2)</sup>**

(Phosphorylamino)boranes of the type  $X_2P(O) - NR' - BR_2$  (**1–10**) as well as  $[Cl_2P(O) - NH]_2B$  (**11**) have been prepared by several methods. Monomeric compounds are present in solution for  $X = R = N(CH_3)_2$  and borotropic isomers  $X_2P(NR') - O - BR_2$  were detected for  $X = Cl$ ,  $N(CH_3)_2$  and  $R = CH_3$ . The borotropic equilibrium is established intermolecularly via dimers. This equilibrium lies fully on the side of the dimers for  $X = R = Cl$  and  $X = Cl$ ,  $R = Br$ , respectively. This was ascertained for  $[Cl_2P(O) - NC_6H_5 - BCl_2]_2$  (**16**) by an X-ray structure determination: the monomeric unit dimerizes to a molecule containing an eight-membered ring having a chair-like conformation.

Diorganyl(thiophosphorylamino)- und Diorganyl(thiophosphinylamino)borane zeichnen sich im Gegensatz zu Diorganyl(phosphinoamino)boranen  $R'_2P - NR - BX_2$ <sup>3)</sup> durch niedrige BN-Rotationsbarrieren aus<sup>4,5)</sup>. In diesem Zusammenhang interessierte, ob der Ersatz der  $X_2P(S)$ - durch die elektronegativere  $X_2P(O)$ -Gruppe diese Barriere weiter senken würde. Verbunden damit stellt sich ferner die Frage nach der Lage des borotropen Gleichgewichts (1), da die BO-Bindung im Vergleich zur BN-Bindung im allgemeinen thermodynamisch begünstigt ist.

### **Darstellung von (Phosphorylamino)boranen**

Drei Verfahren gemäß den Gleichungen (2)–(4) eignen sich zur Synthese von (Phosphorylamino)boranen:

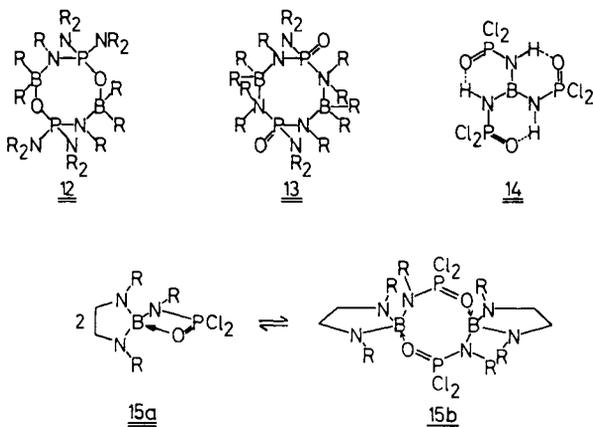


Zur Darstellung der  $\{[\text{Bis}(\text{dimethylamino})\text{phosphoryl}]\text{amino}\}$ borane **2** und **3** eignet sich vor allem die Reaktion (3). Im Gegensatz zu den entsprechenden Thiophosphorylverbindungen<sup>4,5</sup> beobachtet man hier keine Nebenreaktionen.

Mit starken Lewis-Säuren gelingt schließlich auch die Kondensation nach (4) zu **8**–**10**. Die Basizität von  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3$  genügt jedoch nicht, um bei Temperaturen bis  $80^\circ\text{C}$  mit gebildetem **8** zu  $\text{B}[\text{NCH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_3$  weiterzureagieren. Verantwortlich dafür ist die Dimerisierung von **8** (s. u.).

### Konstitution der (Phosphorylamino)borane

Die Konstitutionsaufklärung der untersuchten (Phosphorylamino)borane erfolgte unter der Annahme, daß sich die Strukturelemente der Edukte in den Produkten wiederfinden. Diese Voraussetzung gilt aber bei Gegenwart funktioneller Gruppen am Phosphor- und Bor-Atom nur bedingt, denn die Phosphoryl-Gruppe besitzt basische, die Boran-Komponente hingegen acide Eigenschaften. Daher waren intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen zwischen diesen Gruppen zu erwarten. Sie können sich in Assoziationsphänomenen oder im Gruppenaustausch äußern. In der Tat zeigen Molarbestimmungen in Benzol assoziiertes **2** an. Neben monomerem **2** sollten danach in Lösung auch dimere Spezies vorliegen. Ob diese Assoziation zu **12** oder **13** oder aber zu anderen Isomeren erfolgt, mußte durch NMR-Spektroskopie entschieden werden.



NMR-Spektroskopische Daten sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Sie lehren, daß die Konstitution der untersuchten Verbindungen komplexer als die der elementhomologen (Thiophosphorylamino)borane ist.

Die einfachsten Verhältnisse liegen offenbar bei **11** vor. Die  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung entspricht dem dreifach koordinierten Bor einer  $\text{BN}_3$ -Gruppierung. Die elektro-negative  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})$ -Gruppe in **11** sollte relativ zu  $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$  ( $\delta^{11}\text{B}$  24.2) eine Tieffeld-verschiebung bewirken. Tatsächlich liegt aber das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal um 1.4 ppm bei höherem Feld. Dies legt ein planares  $\text{BN}_3$ -Gerüst nahe, das im Fall von **11** durch

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten von (Phosphorylamino)boranen (R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Lösungsmittel DCCl<sub>3</sub>; die übrigen Spektren wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung aufgenommen (+ C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ (* <sup>15</sup> N) [ppm]	$\delta^{17}\text{O}$ [ppm]	R <sub>2</sub> NP	$\delta^1\text{H}$ RN [ppm]	RB	<sup>3</sup> J(PNR) [Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ RN [ppm]	RB	$J(^3\text{P}^{13}\text{C})$ [Hz]
R <sub>2</sub> P(O)–NR–BR <sub>2</sub>	1	10.5	50.5	–	2.33 d	2.10 d	–0.10	18.0	–	–	–
(R <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P(O)–NR–BR <sub>2</sub>	2	51.5	23.9	–	2.64 d	2.82 d	0.55	12.4	–	–	–
		44.3	16.5	–	2.67 d	2.39 d	0.28	13.6	–	–	–
		0	32.7	–	2.73 d	2.45 d	0.23	11.4	–	–	–
(R <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> P(O)–NR–B(NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3	27.3	20.8	–	2.60 d	2.44 d	2.62	11.2	–	–	–
RN <sup>1</sup> C(O)(NR <sub>2</sub> )Cl	4a	7.0	24.5	–	2.88 d	2.84 d	2.73 d	10.0	–	–	–
BCl(NR <sub>2</sub> )		28.5	26.0	–	2.91 d	–	–	–	–	–	–
Cl <sub>3</sub> P(O)–NR–BR <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	5	58.4	20.3	–253	–	3.08 d <sup>a)</sup>	0.76 d	17.6	28.5	10.5	–
Cl <sub>2</sub> P(O)–NR–BR <sub>2</sub>	6	58.3	20.2	–266	–	3.21 d	1.38 m	17.6	35.3	8.4	–
										7.9	–
Cl <sub>2</sub> P(O)–NR–B $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix}$	7	5.1	29.9	–	–	2.73 d	2.77	21.8	–	–	–
		10.1	29.2	–	–	–	3.27	–	–	–	–
							3.41	–	–	–	–
[Cl <sub>2</sub> P(O)–NR–BCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	8	6.0	34.2	–300 <sup>c)</sup>	–	3.04 d	–	21.5	34.1	–	2
[Cl <sub>3</sub> P(O)–NR–BBR <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	9	6.8	34.2	–298	–	2.62 d	–	24.0	35.5	–	7
[Cl <sub>2</sub> P(O)–NPh–BCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	10	5.2	26.4	–	–	7.48 m	–	–	137.7 (C-1)	–	1.7
									130.2 (C-2,-6)	–	6.2
									129.5 (C-3,-5)	–	3.4
									129.2 (C-4)	–	3.4
[Cl <sub>3</sub> P(O)–NH] <sub>3</sub> B	11	22.8	7.6	–	–	8.6	–	–	–	–	–
Cl <sub>2</sub> P(O)–NR–SiR <sub>3</sub> <sup>e)</sup>		–	18.7	–312.2 <sup>e)</sup>	–	2.78 d	– <sup>d)</sup>	21.4	31.8	–	–
Cl <sub>2</sub> P(O)–NR–H		–	19.7	–304.5 <sup>b)</sup>	–	2.72 d	–	19.8	27.2	–	–
Cl <sub>2</sub> P(O)–NPh–H		–	10.0	–267.2 <sup>k)</sup>	–	7.31 m	–	–	136.5 (C-1)	–	2.6
									121.1 (C-2,-6)	–	8.6
									129.6 (C-3,-5)	–	–
									125.1 (C-4)	–	1.5

a) Intensitätsverhältnis dieser drei Signale: 1 : 1 : 0.15. – b) <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>17</sup>O) = 100 ± 7 Hz. – c) Halbhöhenbreite 800 Hz. – d) <sup>1</sup>H(SiCH<sub>3</sub>) = 0.30 ppm. – e) <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>15</sup>N) = 85.5 Hz. – f) <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>17</sup>O) = 188 ± 5 Hz. – g) <sup>13</sup>C(SiCH<sub>3</sub>) = –0.4 ppm. – h) <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>15</sup>N) = 18.6 Hz. – i) <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>17</sup>O) = 168 ± 6 Hz. – j) <sup>1</sup>J(<sup>15</sup>N<sup>1</sup>H) = 85.5 Hz. <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>15</sup>N) = 18.1 Hz. – k) <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>15</sup>N) = 48.2 nach 1 d; Cl<sub>2</sub>P(NR)–O–BR<sub>2</sub>;  $\delta^1\text{H}$ : 3.06 d<sup>a)</sup>, 3.04 d<sup>a)</sup> (<sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>1</sup>H) = 18.8 Hz);  $\delta^{31}\text{P}$ : 1.4: ClBrP(O)NR–BR<sub>2</sub>.

N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen eine zusätzliche Stabilisierung, wie in **14** dargestellt, erfahren könnte. In Übereinstimmung damit steht die Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals von **11** relativ zu  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_3$  ( $\delta^{31}\text{P}$  17.7)<sup>10</sup>, denn das im Vergleich mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe elektropositivere Bor läßt wegen der Ausbildung einer BN- $\pi$ -Bindung eher eine gegenläufige Verschiebung erwarten. Diesen Effekt findet man bei dem die Dimethylaminogruppe tragenden (Phosphorylamino)boran **3**: sein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal entspricht einem Tris(amino)boran vom  $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ -Typ<sup>11</sup>, sein P-Atom ist aber relativ zu  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})-\text{NHR}$  ( $\delta^{31}\text{P}$  19.7; extrapolierter Wert aus  $\delta^{31}\text{P}$  von  $\text{PO}(\text{NR}_2)_3$  und  $\text{PO}(\text{NHR})_3$ <sup>10</sup>) kaum entschirmt, da das B-Atom durch seine Dimethylaminogruppen elektronisch gut abgeschirmt wird und somit das freie Elektronenpaar an der  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe durch eine BN- $\pi$ -Bindung nicht stark beansprucht werden muß. Erwartungsgemäß zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Signalgruppen für  $\text{CH}_3\text{N}$ -Protonen, wobei die P-gebundenen durch Kopplung mit dem Kernspin des Phosphors zum Dublett aufspalten.

Die Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  mit  $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  führt nicht zu **4**, sondern unter  $\text{Cl}/(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Austausch zu **4a**, das gemäß den NMR-Spektren in einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht stehen muß, da die beiden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale tri- und tetrakoordiniertes Bor anzeigen. Zwei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale stehen damit in Übereinstimmung, desgleichen zwei  $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$ -Protonensignale. Die Auflösung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im  $\delta$ -Bereich 2.7–2.85 ließ aber zu erwartende zusätzliche  $\text{CH}_3\text{N}$ - und  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Protonenresonanzsignale nicht mehr sicher zuordnen.

**1** enthält gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum tetrakoordiniertes Bor, während sich bei der entsprechenden Bis(dimethylamino)phosphoryl-Verbindung **2** ein borotropes Gleichgewicht (1) einstellt.  $\delta^{11}\text{B} = 51.5$  entspricht dem *O*-borylierten Isomeren,  $\delta^{11}\text{B} = 44.3$  dem *N*-borylierten,  $\delta^{11}\text{B} = 0$  einem Dimeren mit tetrakoordiniertem Bor. Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigen diese Zuordnung. In Analogie zur Dimerisierung von **8**–**10** (s. u.) nehmen wir an, daß diese im Sinne von **12** erfolgt.

Aus frisch destilliertem, flüssigem **2** kristallisiert bei längerem Stehenlassen ein festes Produkt, das nach vorliegender Evidenz **12** ist. Hierfür spricht, daß beim Aufschmelzen der Probe das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 0 ppm sehr viel intensiver als in frisch destillierten Proben ist. Gleiches gilt auch für frisch bereitete Lösungen von festem **2**. Fügt man zu **2** Ether, dann verschwindet das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 51.5 ppm ( $\text{R}_2\text{BO}$ -Gruppe), das bei 44.3 ppm bleibt erhalten und ein sehr breites bei 0 ppm beherrscht nun das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum. Zugleich verliert das Signal bei  $\delta^{31}\text{P} = 23.9$  an Intensität. Ether verschiebt somit das Gleichgewicht. Diese Verschiebung zugunsten von monomerer BN-Verbindung findet man auch beim Erhitzen von **2**, da nun das 44.3-ppm-Signal an Intensität gewinnt.

Wie die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Diethylboryl-Verbindung **6** lehren, liegt ein monomeres Produkt vor, während das Dimethylboryl-Derivat **5** gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR im borotropen Gleichgewicht (1) vorliegt: das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 58.5 ppm entspricht dem *N*-Isomeren, jenes bei 48.2 ppm dem *O*-Isomeren. Beide liegen etwa im Molverhältnis 1 : 1 vor. Die Diorganylborylierung von  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_3$  führt zu einem Abschirmungsverlust an den  $\text{CH}_3\text{N}$ -Protonen bis zu 0.5 ppm, zugleich wird  $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$  kleiner als im Vergleichssystem. Beide Effekte gehen auf die Beteiligung des Elektronenpaares an einer BN-(pp) $\pi$ -Bindung zurück. Dieselben Effekte wurden auch bei borylierten Thiophosphorsäure- und Thiophosphinsäureamiden beobachtet und diskutiert<sup>5</sup>. Für **5** liegt ge-

hinderte Rotation um die BN-Bindung vor, da im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei kaum voneinander getrennte, breite Signale beobachtet werden. Gleiches gilt für **6**, bei dem zwei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die Methyl-C-Atome der  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}$ -Gruppe auftreten. Im Vergleich mit **5** erhöht also der größere Raumbedarf der Ethylgruppe die Aktivierungsschwelle für die Rotation um die BN-Achse; daß dies nicht notwendigerweise Folge einer stärkeren  $\pi$ -Bindung ist, belegen die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte, die eine für Monoaminoborane geringe  $\pi$ -Elektronendichte an den B-Atomen nahelegen<sup>11)</sup>. Bezogen auf  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_3$  werden dagegen die  $^{17}\text{O}$ -Kerne besser abgeschirmt; dies entspricht dem Trend von  $\delta^{14}\text{N}$  in Aminoboranen. Ein Vergleich der  $\delta^{17}\text{O}$ - und  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von **5** und **6** mit  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{NHCH}_3$  zeigt, daß der Abschirmungsgewinn am Sauerstoff mit einem Abschirmungsverlust am Phosphor verbunden ist. Nach Vergleichsdaten der Silylverbindungen  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  kehren sich die Verhältnisse bei der Silylierung um. Derselbe gegenläufige Effekt tritt auch bei den Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}^{17}\text{O})$  auf: bei der Borylierung sinkt diese von 168 auf 100 Hz ab, erhöht sich aber bei der Silylierung auf 188 Hz.

Die Dichlorphosphorylverbindungen **7–10** enthalten stets tetrakoordiniertes Bor. Obwohl die 1,3,2-Diazaborolidinyl-Gruppe relativ acide ist, wird sie an Acidität aber von der  $\text{Cl}_2\text{B}$ - und  $\text{Br}_2\text{B}$ -Gruppe weit übertroffen. Während jedoch für **8–10** nur je ein Signal im  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtbar ist und damit nur eine einzige Spezies angezeigt wird, findet man für **7** je zwei nahe beieinanderliegende Signale. Da sich insbesondere  $\delta^{31}\text{P}$  kaum voneinander unterscheidet, nehmen wir an, daß hierdurch eine intra- und intermolekulare Assoziation über BOP-Bindungen angezeigt wird, wie durch **15a/b** beschrieben. Hierfür würde man zwei  $\text{CH}_3\text{N}^1\text{H}$ -NMR-Signale erwarten; gefunden wurde allerdings nur ein einziges, relativ breites Signal.

Da das Bor-Atom in **8–10** tetrakoordiniert vorliegt, kann es nicht mehr zur Ausbildung von BN-(pp) $\pi$ -Bindungen kommen. Damit in Übereinstimmung steht die nun im Vergleich mit monomeren (Phosphorylamino)boranen beachtliche Hochfeldverschiebung der  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signale von **8–10**.  $\delta^{17}\text{O}$  ändert sich im Vergleich mit den Verbindungen **5** und **6** nur wenig.

Auffällig an den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$  und ihrer dimeren Dichlorboryl-Verbindung **10** (= **16**) ist, daß die  $^{13}\text{C}$ -Werte der *m*-C-Atome durch die Borylierung unbeeinflusst bleiben, während die *o*- und *p*-C-Atome eine erhebliche Abschirmungseinbuße hinnehmen müssen. Sie läuft parallel mit einer Zunahme der Kopplungskonstante  $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ <sup>12)</sup>. Nimmt man an, daß die relative Orientierung der Phenylgruppe in **10** in Lösung weitgehend der im festen Zustand ermittelten entspricht, d. h. orthogonal zur PNB-Ebene ist, dann spielen für die Kopplungstransmission zwischen den P-Kernen und den C-Kernen des Phenylrings die  $\pi$ -Elektronen eine nur untergeordnete Rolle. Es ist aber fraglich, ob in Lösung tatsächlich die Rotation der Phenylgruppe behindert ist.

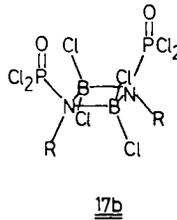
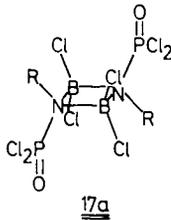
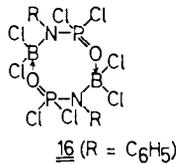
Erwähnt sei schließlich, daß es sich bei den für die  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppen in **8** und **9** beobachteten „Dublets“ um Signale höherer Ordnung handelt. Dies ist verständlich, da bei einer Dimerisierung im Sinne von **12** die beiden P-Atome, bezogen auf die  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe, chemisch und magnetisch verschieden sind und daher zu einem Spektrum höherer Ordnung führen. Das Protonenresonanzsignal setzt sich aus der Summe von  $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$  und  $^5J(^{31}\text{P}^1\text{H})$  zusammen.

## Kristall- und Molekülstrukturen

(unter Mitarbeit von *Detlef Männig*)

Wir vorstehend diskutiert, neigen die untersuchten borylierten Phosphinsäure- und Phosphorsäureamide zur inter- bzw. intramolekularen Assoziation über tetrakoordiniertes Bor. Verbindungen mit tetrakoordiniertem Bor bilden sich bei Diorganylboran-Derivaten dann umso leichter, wenn der Sauerstoff der  $X_2P(O)$ -Gruppe basischer wird, bzw. wenn der Akzeptor-Charakter der Borylgruppe  $R_2B$  zunimmt, d. h.  $R = N(CH_3)_2 < CH_3 < Cl < Br$ . Massenspektren legten für **8** und **9** Dimere nahe.

Diesen dimeren (Phosphorylamino)boranen **8**–**10** ordnen wir z. B. gemäß **16** die Achtringstruktur eines 1,5-Dioxonia-3,7-diaza-2,6-diphospha-4,8-diboratacyclooctans zu. Mit den NMR-Daten vereinbar wäre auch die Struktur eines 1,3-Diazonia-2,4-diborata-Derivats mit *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der *N*-ständigen  $Cl_2P(O)$ -Substituenten (**17a, b**).



Zur Entscheidung dieses Isomerenproblems diente eine Kristallstrukturanalyse von  $[Cl_2B-NPh-P(O)Cl_2]_2$  (**16**). Um die durch die Dimerisierung resultierenden Strukturänderungen zu erfassen, untersuchten wir auch die Kristall- und Molekülstruktur der Ausgangsverbindung *N*-(Dichlorphosphoryl)anilin. Die für die Diskussion erforderlichen ausgewählten Bindungsabstände und -winkel enthält die Tab. 2.

*N*-(Dichlorphosphoryl)anilin kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  des triklinen Systems. Die Molekülstruktur (vgl. Abb. 1) weist keine Besonderheiten auf: die  $P-Cl$ -Abstände liegen mit 199.5 pm im normalen Bereich (196–202 pm), der  $P-O$ -Abstand entspricht dem in  $OPCl_3$  (145(3) pm) gefundenen, wobei der  $Cl-P-Cl$ -Bindungswinkel im Anilid um  $2^\circ$  kleiner ist als in  $POCl_3$ <sup>13</sup>). Recht kurz fällt hingegen der  $PN$ -Abstand mit 160.8 pm aus; er ist kürzer als im trimeren Phosphornitridchlorid ( $P-N$ : 165(2) pm)<sup>14</sup>) oder in  $(C_6H_5)_2P(O)N(CH_3)_2$  (167 pm)<sup>15</sup>). Der kurze  $C-N$ -Abstand in  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$  geht auf die  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoffs zurück, denn im 4-Aminophenol mit  $sp^3$ -hybridisiertem Stickstoff wurde er zu 147 pm ermittelt<sup>16</sup>). Damit im Zusammenhang steht auch die kurze  $N-H$ -Bindung, wobei man allerdings den  $N-H$ -Abstand wegen der relativ ungenauen Ortsbestimmung des H-Atoms mit Vorsicht betrachten muß. Relativ weit öffnet sich ferner der  $P-N-C$ -Winkel: mit  $131^\circ$

übertrifft er den „theoretischen“ Wert für  $sp^2$ -N von  $120^\circ$  um  $11^\circ$ . Auf diese Weise wird aber der sterischen Wechselwirkung zwischen der Phenyl- und Dichlorphosphoryl-Gruppe begegnet, zumal der Platzbedarf des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms gering ist. Die Verdrehung der Phenylgruppe gegen die Ausgleichsebene durch die Atome C1, N, H und P (Abstände zu dieser Ebene: P  $-0.9$ , N  $+3.7$ , H  $-1.7$ , Cl  $-1.0$  pm) beträgt  $151.1^\circ$ ; dies läßt auf mesomere Wechselwirkung der Phenylgruppe mit dem Elektronenpaar des Stickstoffs schließen.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$  und  $[Cl_2B-N(C_6H_5)-P(O)Cl_2]_2$  (16); Standardabweichungen in Klammern

	$PhNH-P(O)Cl_2$	<u>16</u>		$PhNH-P(O)Cl_2$	<u>16</u>
P-C11	199.8(6)	197.9(1)	C11-P-C12	101.5(2)	103.6(1)
P-C12	199.2(6)	196.5(1)	C11-P-O	111.3(2)	105.4(1)
P-O	145.6(5)	149.9(2)	C12-P-O	113.1(2)	113.0(1)
P-N	160.8(6)	159.8(2)	C11-P-N	109.0(2)	112.6(1)
N-C	142.1(7)	147.4(3)	C12-P-N	107.4(2)	110.2(1)
N-H	67.7(27)		O-P-N	113.7(2)	111.8(1)
N-B		156.0(4)	P-N-C	131.1(3)	116.1(2)
B-C13		182.3(4)	P-N-H	113.8(38)	-
B-C14		184.4(3)	C-N-H	114.5(37)	-
B-O		150.3(4)	P-N-B		122.0(2)
			C-N-B		118.4(2)
			C13-B-C14		111.2(2)
			C13-B-N		110.4(2)
			C13-B-O		107.4(2)
			C14-B-N		111.2(2)
			C14-B-O		110.3(2)
			O-B-N		106.1(2)
			B-O-P		146.9(2)

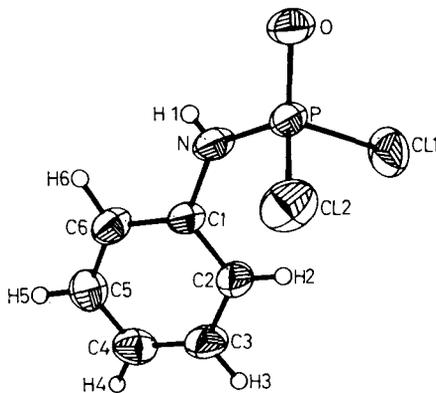


Abb. 1. ORTEP-Plot eines *N*-(Dichlorphosphoryl)anilin-Moleküls (thermische Ellipsoide mit 50proz. Wahrscheinlichkeit)

Auch die Atome O, P, N und H liegen in  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$  nahezu in einer Ebene, wie der Diederwinkel von  $1.2^\circ$  anzeigt. Dies ist eine Voraussetzung für die Verknüpfung dieser Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallgitter ( $O^+ - H - N$   $170.3^\circ$ ). Abb. 2 zeigt diese dimere Einheit. Der  $H-O$ -Abstand zwischen zwei Molekülen beträgt 219.7 pm, der  $N-O^+$ -Abstand 265 pm: die Wasserstoffbrückenbindung ist somit nicht sehr stark, denn der  $P-O$ -Abstand ist kurz, obgleich der  $N-O^+$ -Abstand kürzer ist als in Systemen mit relativ starker  $N-H \cdots O$ -Brückenbindung (z. B. 273–279 pm)<sup>17</sup>.

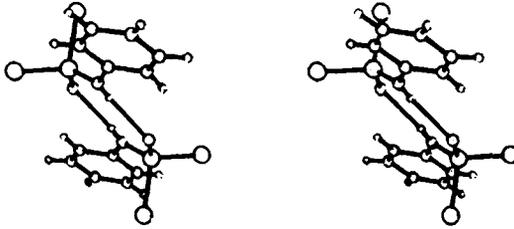


Abb. 2. Stereoplot von zwei durch H-Brückenbindungen verbundenen  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$ -Molekülen

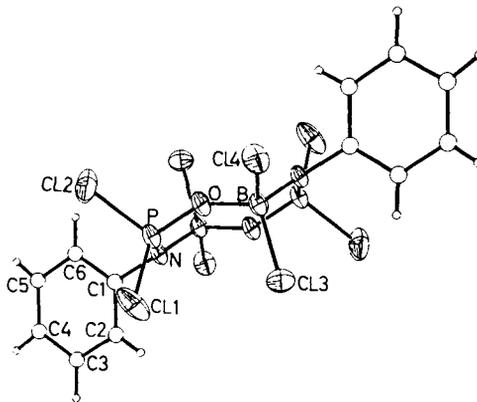


Abb. 3. ORTEP-Plot des dimeren  $N-(Dichloroboryl)-N-(dichlorophosphoryl)anilins$  (**10**) (= **16**) (thermische Ellipsoide mit 50proz. Wahrscheinlichkeit)

Abb. 3. zeigt, daß das dichloroborylierte  $N-(Dichlorophosphoryl)anilin$  **10** eine Molekülstruktur mit achtgliedrigem Ringsystem (**16**) besitzt. An die Stelle der schwachen  $N-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindung von  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$  tritt nun eine sehr viel stärkere  $N-B-O$ -Verbrückung.

Die Dichloroborylierung ändert im Bereich der Phosphorylgruppe vor allem die  $P-O$ -Bindung, die sich im Vergleich zu  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$  um 4.3 pm signifikant aufweitet und sich dem Abstand annähert, den man für Phosphorylgruppen findet, die an einer sehr starken H-Brückenbindung beteiligt sind (152 pm in  $H_3PO_4$ )<sup>18</sup> bzw.  $Ph_2P(O)N=PPh_2OH$ <sup>19</sup>. Unbeeinflusst bleibt hingegen die Länge der  $PN$ -Bindung, während die  $PCl$ -Bindungen sich augenscheinlich etwas verkürzen. Die Winkelver-

änderungen in der Phosphorylgruppe stehen mit einem geringeren sterischen Einfluß der P=O-Bindung im Einklang, d. h. mit einem kleineren Doppelbindungsanteil.

Am stärksten beeinflußt die Dichlorborylierung von  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$  die Koordinationsgeometrie des Stickstoffatoms: die N-C-Bindung weitet sich um 5 pm auf, während sich der P-N-C-Winkel um  $15^\circ$  verengt. Beide Effekte stehen offensichtlich im Zusammenhang mit einem Verlust an mesomerer Wechselwirkung der Phenylgruppe mit dem N-Atom, denn in **16** steht die Phenylgruppe praktisch senkrecht ( $84.5^\circ$ ) zur P-N-C1-B-Ebene.

Das Bor-Atom in **16** ist tetrakoordiniert, seine Bindungswinkel weichen nur wenig vom Idealwinkel ( $109.5^\circ$ ) ab; aus sterischen Gründen wird der N-B-O-Winkel ( $106.1^\circ$ ) am stärksten betroffen. Die beiden B-Cl-Abstände sind nahezu gleich lang; sie liegen im typischen Bereich für B-Cl-Bindungen des Bors der KZ = 4 ( $BCl_4^-$ :  $183.3\text{ pm}^{20}$ );  $[Cl_2BNR_2]_2$   $182.5, 183.5\text{ pm}^{21}$ ),  $[Cl_2BNH_2]_3$ :  $184.3\text{ pm}^{22}$ ). Gleiches gilt auch für die B-N-Bindung in **16**, die erwartungsgemäß etwas kürzer ist als eine B-N-Bindung zu tetrakoordiniertem Stickstoff ( $[Cl_2BNH_2]_3$ :  $157.5\text{ pm}^{22}$ ),  $[Cl_2BNR_2]_2$ :  $159.1\text{ pm}^{21}$ ), jedoch vergleichbar sein muß mit Pyridin-Addukten<sup>23</sup>). Überraschend groß präsentiert sich in **16** vor allem der B-O-P-Bindungswinkel mit  $146.9^\circ$ . Relativ lang ist außerdem auch die B-O-Bindung. Sie liegt im gleichen Bereich, wie sie etwa in Bis(dihydroxoboroxalendiamid-dioximato)nickel(II)-tetrahydrat (B-O:  $150 + 6\text{ pm}^{24}$ ) gefunden wurde.

Die Ringkonformation des Achtrings in **16** kann man angenähert als sesselförmig beschreiben; dies geht aus den Torsionswinkeln  $\tau$  von N-P-O-B =  $-94.9^\circ$ , P-O-B-N =  $86^\circ$  sowie O-P-N-B =  $17.9^\circ$  hervor (vgl. Abb. 4).

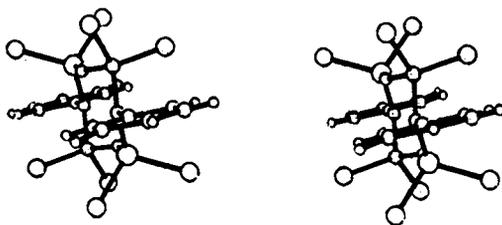


Abb. 4. Stereoplot des Dimeren von *N*-(Dichlorboryl)-*N*-(dichlorophosphoryl)anilin (**10**) (= **16**)

(Phosphorylamino)borane sind somit komplexere Systeme als (Thiophosphorylamino)borane, da die thermodynamisch günstige BO-Bindung ins Spiel kommt. Die damit verbundene Borotropie verläuft im Gegensatz zur 1,3-Borylverschiebung in Allylboranen<sup>25</sup>) nicht intramolekular sondern intermolekular.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Fräulein *E. Schneider* sowie Fräulein *M. Skottke* für Mithilfe bei den Experimenten, Herrn Dr. habil. *B. Wrackmeyer* für Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren sowie Frau *J. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für elementaranalytische Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die Untersuchungen erfolgten unter Feuchtigkeitsausschluß und in einer Atmosphäre von O<sub>2</sub>-freiem Stickstoff. Die Borhalogenide BX<sub>3</sub> standen ebenso wie Butyllithium in Hexanlösung als Handelsprodukte zur Verfügung. Nach Literaturvorschriften wurden (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr<sup>26)</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BCl (in Analogie zu Lit.<sup>26)</sup>, 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin<sup>27)</sup>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>BBr<sup>28)</sup>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>P(O)–NHCH<sub>3</sub><sup>9)</sup>, Cl<sub>2</sub>P(O)–NHCH<sub>3</sub><sup>29)</sup>, Cl<sub>2</sub>P(O)–NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>29)</sup>, Cl<sub>2</sub>P(O)–NCH<sub>3</sub>–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>9)</sup> und Cl<sub>2</sub>P(O)–NH–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>30)</sup> dargestellt.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 A (i-TMS als Standard); alle übrigen NMR-Spektren: Varian HA-100, Bruker WP 200 (<sup>14</sup>N, <sup>17</sup>O, <sup>35</sup>Cl, <sup>31</sup>P und <sup>13</sup>C) sowie zur Aufnahme von NMR-Spektren nach der INEPT- bzw. DEPT-Methode. Standards: ext. BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; 1 M NaNO<sub>3</sub>; 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 1 M NaClO<sub>4</sub>; DCCl<sub>3</sub>; TMS. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – Röntgenstrukturanalysen: Syntex R 3; Programmpaket SHELXTL zur Strukturlösung.

[[Dichlorphosphoryl]methylamino]dimethylboran (**5**): 3.5 ml Cl<sub>2</sub>P(O)–NCH<sub>3</sub>–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (4.5 g, 20.4 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Rühren tropfenweise mit 1.80 ml (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr (2.25 g, 20.4 mmol) versetzt. Die exotherme Umsetzung vervollständigte man durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß (Trockeneiskühler!). Nach Rühren über Nacht wurde Leichtflüchtiges i. Vak. verjagt. Aus dem Rückstand destillierten beim Sdp. 54°C/10<sup>-1</sup> Torr (10-cm-Silberman-telkolonne) 2.3 g (63%) **5**, gefolgt von 1.4 g (31%) Cl<sub>2</sub>P(O)–NCH<sub>3</sub>–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sdp. 67–68°C/10<sup>-1</sup> Torr. **5** ist eine leichtbewegliche, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>BCl<sub>2</sub>NOP (187.7) Ber. C 19.21 H 4.80 B 5.76 Cl 37.84 N 7.46  
Gef. C 18.41 H 4.63 B 5.3 Cl 37.12 N 7.32

Analog zu **5** wurden die in Tab. 3 aufgeführten (Phosphorylamino)borane erhalten.

[[Dichlorphosphoryl]methylamino]diethylboran (**6**): Zu einer Lösung von 5.7 ml Cl<sub>2</sub>P(O)–NCH<sub>3</sub>–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (7.4 g; 33.5 mmol) in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropften unter Rühren bei –30°C 4 ml (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BCl (3.5 g; 33.5 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach 2 h Auftauen auf Raumtemp. und 24 h Erhitzen unter Rückfluß wurde alles Flüchtige bei 10 Torr in eine auf –78°C gekühlte Falle kondensiert und der Rückstand über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Beim Sdp. 40–42°C/8 × 10<sup>-2</sup> Torr destillierten 6.3 g (87%) **6** als farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich nach 1 d Stehenlassen bei Raumtemp. zu ca. 30% in Et<sub>2</sub>BCl (δ<sup>11</sup>B: 74.2; Lit.<sup>11)</sup> 76.5) und in das als farbloser Niederschlag anfallende (ClP(O)NCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (δ<sup>1</sup>H: 2.9; δ<sup>31</sup>P: 14.6, Lit.<sup>10)</sup> 15.1) zersetzte.

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>BCl<sub>2</sub>NOP (215.9) Ber. C 27.82 H 6.07 Cl 32.85 N 6.41  
Gef. C 27.24 H 5.89 Cl 32.67 N 6.33

Dichlor[[dichlorphosphoryl]methylamino]boran (**8**): 6.0 ml Cl<sub>2</sub>P(O)–NHCH<sub>3</sub> (9.0 g, 61 mmol) wurden in 12 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei –78°C unter Rühren tropfenweise mit 7.1 g BCl<sub>3</sub> (61 mmol), das auf –10°C gekühlt war, versetzt. Es bildete sich ein schwerlösliches Produkt, das beim Auftauen der Mischung in Lösung ging. Beim Erhitzen zum Sieden entwich HCl. Nach 3 h wurde alles Flüchtige (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bei Raumtemp. weitgehend. Er wurde mit wenig kaltem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 10.5 g (76%) **8** vom Schmp. 94–96°C (Zers.).

CH<sub>3</sub>BCl<sub>4</sub>NOP (228.6) Ber. C 5.25 H 1.32 B 4.73 Cl 62.03 N 6.13  
Gef. C 5.56 H 1.51 B 4.6 Cl 61.85 N 6.28  
Molmasse 227 (MS, <sup>11</sup>B, <sup>35</sup>Cl), 350 (kryoskop., Benzol)

Dibrom[[dichlorphosphoryl]methylamino]boran (**9**): 6.0 ml Cl<sub>2</sub>P(O)–NHCH<sub>3</sub> (9.0 g, 61 mmol) in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Rühren mit 5.8 ml BBr<sub>3</sub> (15.1 g, 61 mmol) tropfenweise versetzt. In

Tab. 3. Experimentelle Daten zur Darstellung von (Phosphorylamino)boranen durch Silanzerspaltung ( $R = CH_3$ )

Verbindung	Silylamin g; mmol	Boran g; mmol	Lösungsmittel Zeit; Temperatur	Ausb. g (%)	Schmp. [°C] bzw. Sdp. [°C/Torr]
[(Dichlorphosphoryl)methylamino]- bis(dimethylamino)boran (4)	$Cl_2P(O) - NR - SiR_3$ 6.0; 30	$(R_2N)_2BBr$ 5.4; 30	$CH_2Cl_2$ 1 h; 60°C	7.0 (95)	
2-[(Dichlorphosphoryl)methylamino]- 1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (7)	$Cl_2P(O) - NR - SiR_3$ 9.0; 41	5.4; 41	$CH_2Cl_2$ 1 h; 25°C	3.1 (71)	112 - 114
[[Bis(dimethylamino)phosphoryl]- methylamino]dimethylboran (2)	$(R_2N)_2P(O) - NR - SiR_3$ 2.3; 9.2	$R_2BBr$ 1.16; 9.2	Toluol 30 min; -50°C 80 min; 110°C	1.6 (80)	75°C/10 <sup>-2</sup>
Tris[(dichlorphosphoryl)amino]- boran (11)	$Cl_2P(O) - NH - SiR_3$ 2.2; 10.7	$BBr_3$ 0.89; 3.6	$CH_2Cl_2$ 15 min; -20°C 1 h; 25°C	0.85 (58)	174 - 176
Summenformel	C	H	B	N	Molmasse
4 $C_5H_5BCl_2N_3OP$	Ber. 24.42 Gef. 25.45	6.15 6.45	4.40 4.1	17.09 17.36	245.9 239 <sup>a)</sup>
7 $C_3H_{13}BCl_2N_3OP$	Ber. 24.63 Gef. 24.25	5.37 5.86	4.43 4.5	17.23 16.78	243.9 243/486 <sup>b)</sup>
2 $C_7H_{21}BN_3OP$	Ber. 41.00 Gef. 41.65	10.25 11.08	5.27 5.0	20.50 20.24	205.1 205 <sup>b)</sup> , 265 <sup>a)</sup>
11 $H_3BCl_6N_3O_3P_3$	Ber. — Gef. —	0.74 0.64	2.64 2.5	10.26 <sup>c)</sup> 9.22	

a) Kryoskop. in Benzol. — b) Massenspektrometr. — c) Ber. Cl 51.95, Gef. Cl 50.87.

Tab. 4. Ausgewählte IR-spektroskopische Daten einiger (Phosphorylamino)borane (in  $\text{cm}^{-1}$ )  
(Film bzw. Nujol/Hostaflon-Suspension)

$\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_3$	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPh}$	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NCH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NPh})\text{Cl}_2\text{B}$ 10	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NCH}_3)\text{Cl}_2\text{B}$ 8	$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NCH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{B}$ 5
vNH	—	3220 sst	3113 sst	—	—	—
vCH	—	2945 w 2823 w	2960 s 2893 s 2820 m	2958 w 2895 vw	2960 st 2910 st 2850 m	2945 w 2995 st 2960 sst 2895 st
vNC	—	1405 m	1480 st	1460 w	1489 st	1430 w 1430 m
$\delta\text{NC}^{\text{a)}$	—	1209 st 1180 m	1410 sst	1192 m	1375 w	1280 m
vBN	—	—	—	—	1230 sh 1210 st	1212 st 1310 sst
$\delta\text{NH}$	—	1465 w	1495 sst	—	—	—
vPO	1293 s	1295 m (sh) 1260 sst	1257 sst 1227 sst	1280 sst 1250 st	1183 st	1142 sst 1080 st 1245 sst
vPN	—	851 st	970 sst	910 st	1055 st	940 sst (br) 930 sst?
$\nu_{\text{Arom.}}$	—	—	1600 sst 1585 m	—	1587 m	—
vBCl	—	—	—	—	790 sst 740 sst	760 sst 730 sst (br)
vPCl	600 sst 572 s 480 w	580 sst (br) 500 st	542 sst 505 st	545 sst 515 m	600 st 545 st	600 st 542 st 509 st 610 st 550 st (br) 500 st
vSiN	—	—	—	843 sst	—	—

a) Die Zuordnungen sind unsicher.

relativ heftiger Reaktion entwich HBr. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 16.6 g (86%) **9** vom Schmp. 116–118°C (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$\text{CH}_3\text{BBR}_2\text{Cl}_2\text{NOP}$  (317.5) Ber. C 3.78 H 0.95 B 3.41 Br 50.33 Cl 22.33 N 4.41  
Gef. C 3.78 H 1.24 B 3.3 Br 51.30 Cl 22.90 N 4.35  
Molmasse 317 (MS,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}$ )

*[[Bis(dimethylamino)phosphoryl]methylamino]bis(dimethylamino)boran (3)*: Durch Eintropfen von 21.3 ml einer 1.57 M  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ -Lösung in Hexan zu 5.0 ml  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})-\text{NHCH}_3$  (5.5 g, 33.4 mmol) in 25 ml Benzol und kurzfristiges Erhitzen wurde die *N*-Lithio-Verbindung erzeugt. Zur gebildeten Suspension fügte man sodann 4.6 ml  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$  (4.5 g, 33.4 mmol) in 10 ml Benzol. Unter Erwärmen entstand eine fast klare Lösung. Nach 1 h verjagte man das Benzol i. Vak. bei Raumtemp. und destillierte aus dem Rückstand beim Sdp.  $95^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr 5.5 g (63%) **3** als gelbliche, viskose Flüssigkeit ab.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{BN}_5\text{OP}$  (263.1) Ber. C 41.08 H 10.34 B 4.11 N 26.62  
Gef. C 40.57 H 10.22 B 4.57 N 26.47

*[[Bis(dimethylamino)phosphoryl]methylamino]dimethylboran (2)*: Wie vorstehend wurden 5.0 ml  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})-\text{NHCH}_3$  (5.5 g, 33.4 mmol), gelöst in 25 ml Toluol, mit 21.3 ml einer 1.57 M  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ -Lösung in Hexan metalliert. Bei  $-30^\circ\text{C}$  fügte man zur Suspension 3.2 ml  $(\text{CH}_3)_2\text{BBR}$  (4.0 g, 33.4 mmol). Nach 30 min bei  $40^\circ\text{C}$  wurde aufgearbeitet. Ausb. 3.6 g (53%) **2** vom Sdp.  $75^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr. Das Produkt erstarrte zum großen Teil bei Raumtemp. Analytische Daten siehe Tab. 3.

*N*-(Dichlorphosphoryl)anilin: Zu 50 ml (545 mmol)  $\text{POCl}_3$  tropfte man unter Rühren langsam 21.5 ml (236 mmol) Anilin. Dabei fiel in schwach exothermer Reaktion ein farbloser Niederschlag unter Gasentwicklung aus. Anschließend wurde 50 h unter Rückfluß gehalten (Ölbad  $120^\circ\text{C}$ ). Aus der farblosen Flüssigkeit schied sich beim Abkühlen 8.5 g (17%) kristallines  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  aus. Es wurde mit wenig Pentan gewaschen. Durch Einengen der Mutterlaugen ließen sich weitere 37.5 g (75%) Anilid isolieren, Schmp.  $85^\circ\text{C}$ . Es löst sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ , weniger gut in Toluol, schlecht in Pentan.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{NOP}$  (210.0) Ber. C 34.32 H 2.88 Cl 33.76 N 6.67  
Gef. C 34.50 H 3.03 Cl 33.91 N 6.76

Dichlor[*N*-(dichlorphosphoryl)anilino]boran (**10**): Zu einer Lösung von 13.73 g (65.4 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kondensierte man bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Rühren 5.4 ml (65.4 mmol)  $\text{BCl}_3$ . Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wurde die Lösung 12 h bei  $50^\circ\text{C}$  (Ölbad) unter Rückfluß (Trockeneiskühler) gehalten. Nach weiteren 10 h Rühren bei Raumtemp. wurde alles Leichtflüchtige bei 10 Torr verjagt. Aus Toluol umkristallisiert ergab der Rückstand nach Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. 14.8 g (78%) kristallines **10** vom Schmp.  $122^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_4\text{NOP}$  (290.7) Ber. C 24.79 H 1.73 Cl 48.78 N 4.82  
Gef. C 24.67 H 1.78 Cl 48.83 N 4.82

Ausgewählte IR-Banden von einigen der dargestellten Phosphorsäureamide enthält Tab. 4.

#### Kristallstrukturbestimmung von *N*-(Dichlorphosphoryl)anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$

Ein Einkristall der Verbindung ( $0.5 \times 0.25 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) wurde unter Argon in einem Glasröhrchen fixiert und nach dem Abschmelzen am Diffraktometer optisch justiert. Die Elementarzelle ergab sich durch Kleinste-Quadrate-Rechnung mit den Parametern von 16 zentrierten Reflexen ( $2\Theta$ :  $14.7-30.7^\circ$ ), deren Signalbreite im  $2\Theta$ -Scan zwischen  $1.6$  und  $1.9^\circ$  variierte (siehe Tab. 5).

Die Datensammlung erfolgte mit der  $\Theta/2\Theta$ -Abtastung. Angaben zur Datensammlung enthält die Tab. 5. Nach empirischer Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan) und Datenreduktion standen 1648 Strukturfaktoren zur Verfügung. Die mit Direkten Methoden berechnete beste *E*-Map lieferte das korrekte Strukturmodell. Die Verfeinerung der Parameter aller Nichtwasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren bei idealisierter Geometrie der Phenylgruppe konvergierte mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nichtwasserstoffatome bei  $R = 0.074$ . Nun waren die Lagen der H-Atome zu erkennen. Die weitere Verfeinerung (8 Cyclen) mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome schloß mit  $R = 0.058$ . H6 und H3 wiesen danach relativ große  $U_T$ -Werte (0.12 bzw. 0.10) auf. Daher wurden die  $U_T$ -Werte auf den 1.2fachen Wert von  $U_{\text{eq}}$  der C-Werte fixiert. Nach weiteren 8 Cyclen war Konvergenz erreicht ( $R = 0.064$ ). Die höchste Restelektronendichte  $-0.4e/\text{\AA}^3$  lag zwischen P und Cl2. Mit  $0.3e/\text{\AA}^3$  lagen drei weitere „peaks“ in der Nähe der Cl-Atome. Alle übrigen waren  $0.25e/\text{\AA}^3$ . Atomparameter und  $U_{\text{eq}}$ -Werte enthält die Tab. 6, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tab. 2.

#### Kristallstrukturbestimmung von dimerem *N*-(Dichlorboryl)-*N*-(dichlorphosphoryl)anilin (**16**)

Ein Einkristall ( $0.3 \times 0.26 \times 0.4 \text{ mm}^3$ ) wurde in einem Glasröhrchen fixiert und i. Vak. abgeschmolzen. Von dem am Vierkreisdiffraktometer justierten Kristall lieferten die Winkelwerte von 10 zentrierten Reflexen, die einem Rotationsphoto entnommen wurden, die Dimensionen der Elementarzelle, deren endgültige Werte aus Parametern von 25 zentrierten Reflexen nach einer Kleinsten-Quadrate-Rechnung ermittelt wurden (siehe Tab. 5).

Aus den systematischen Auslöschungen folgten die Raumgruppen *C*2, *C*c bzw. *C*2/*c*. Da der statistische Test eindeutige Zentrosymmetrie nahelegte, wurde die Strukturlösung in der Raumgruppe *C*2/*c* vorgenommen.

Tab. 5. Kristallographische Daten von  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$  und **16** sowie Angaben zur Datensammlung (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator)

	$C_6H_5NH-P(O)Cl_2$	<b>16</b>
Summenformel	$C_6H_5Cl_2NOP$	$C_6H_5BCl_4NOP$
Molmasse	209,9	290,7
$a$ (Å)	5,9389(20)	22,2794(56)
$b$ (Å)	8,8727(32)	6,2944(14)
$c$ (Å)	9,2515(40)	16,7926(38)
$\alpha$ (°)	112,323(28)	90
$\beta$ (°)	93,939(32)	109,025(20)
$\gamma$ (°)	101,728(27)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	435,8	2226,3(9)
$d_r$	1,605	1,735
$d_{exp}$	—	1,72
$Z$	2	8
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	8,68	11,74
Scan-Methode	$\Theta/2\Theta$	$\omega/2\Theta$
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$C2/c$ (14)
Scan-Geschwindigkeit (°/min)	4–29,3	1,5–29,3
Messung/Untergrund (°/°)	1/1	1/1
Meßbereich (2 $\Theta$ )	2–50°	2–50°
Zahl gemessener Reflexe	1736	2266
Zahl der Check-Reflexe	88	98
Zahl symm.-unabhängiger Reflexe mit $I > 2.5(I)$	1648	1919
$I > 3.5(I)$	1539	1753
Zahl verfeinerter Parameter	118	142
$R$	0,064	0,034
$R_w$	0,057	0,037
$w$	0,0003	0,0006

Tab. 6. Fraktionelle Atomkoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte der Nichtwasserstoffatome von  $C_6H_5NH-P(O)Cl_2$ <sup>31)</sup>

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ bzw. $U_i$
P	.25865( 14)	.05097( 10)	.21211( 9)	.037( 3)
C11	.21502( 19)	.14707( 14)	.43788( 10)	.062( 5)
C12	.58844( 16)	.03349( 14)	.23337( 14)	.065( 5)
O	.22719( 45)	.15823( 30)	.13002( 29)	.052(11)
N	.08920( 53)	-.13524( 39)	.13020( 34)	.047(13)
C1	.03977( 58)	-.26646( 40)	.18455( 35)	.039(13)
C2	.20648( 69)	-.29168( 51)	.28076( 48)	.054(17)
C3	.15080( 77)	-.42323( 52)	.32692( 48)	.058(18)
C4	-.06669( 77)	-.52944( 48)	.28046( 47)	.056(17)
C5	-.23029( 75)	-.50490( 51)	.18569( 48)	.057(17)
C6	-.17941( 65)	-.37373( 47)	.13901( 42)	.050(15)
H1	.01867(754)	-.14912(527)	.06346( - )	.060( - )
H2	.34872(735)	-.23425(540)	.30538(488)	.065( - )
H3	.27190(715)	-.44180(508)	.39372(479)	.065( - )
H4	-.10681(713)	-.62481(532)	.30246(464)	.065( - )
H5	-.38610(723)	-.57053(514)	.16472(454)	.070( - )
H6	-.27993(711)	-.34655(496)	.06769(463)	.060( - )

Die gemessenen Intensitäten wurden absorptionskorrigiert ( $\psi$ -Scan). Nach Datenreduktion standen 1753 Strukturfaktoren zur Verfügung, die mit Direkten Methoden zu den Lagen aller Nichtwasserstoffatome führten. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei  $R = 0.149$ , mit anisotropen Temperaturfaktoren bei  $R = 0.052$ . Der Differenzfouriersynthese waren nun die Positionen aller Wasserstoffatome zu entnehmen, die in die weitere Verfeinerung mit fixiertem, isotropem Temperaturfaktor ( $U_i = 0.05$ ) für alle H-Atome mit einbezogen wurden und zu einem abschließenden  $R = 0.034$  führten. Die Atomkoordinaten enthält die Tab. 7, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tab. 2.

Tab. 7. Atomkoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte von 16

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ bzw. $U_i$
C11	-.12911( 3)	.78754( 11)	.56187( 4)	.037( 2)
C12	-.05885( 3)	1.20391( 10)	.61031( 4)	.040( 2)
C13	.07247( 3)	.52186( 12)	.60562( 6)	.055( 3)
C14	.07697( 3)	.91815( 16)	.71697( 4)	.055( 3)
P	.05593( 3)	.83135( 10)	.59858( 3)	.026( 2)
B	-.07392( 11)	.97253( 42)	.53900( 16)	.024( 8)
O	-.01338( 7)	.85391( 27)	.54979( 10)	.028( 6)
N	.09932( 8)	.95658( 31)	.55506( 11)	.024( 6)
C1	.16848( 10)	.93568( 41)	.59585( 13)	.028( 8)
C2	.20045( 13)	1.09355( 45)	.64956( 18)	.039( 9)
C3	.26585( 13)	1.08189( 55)	.68524( 19)	.050(11)
C4	.29830( 13)	.91134( 61)	.66757( 18)	.051(11)
C5	.26577( 14)	.75325( 60)	.61497( 19)	.047(11)
C6	.20029( 13)	.76390( 47)	.57799( 17)	.037( 9)
H2	.17832(151)	1.19516(504)	.66280(193)	.050( -)
H3	.28713(150)	1.18841(462)	.72874(199)	.050( -)
H4	.34218(152)	.91855(518)	.69300(190)	.050( -)
H5	.28377(160)	.64866(487)	.60030(197)	.050( -)
H6	.17525(147)	.65574(497)	.54343(206)	.050( -)

<sup>1)</sup> 137. Mitteil.: H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation W. Storch, Univ. München 1974.

<sup>3)</sup> H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **110**, 2607 (1977).

<sup>4)</sup> H. Nöth, D. Reiner und W. Storch, Chem. Ber. **106**, 1508 (1973).

<sup>5)</sup> G. Muckle, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **109**, 2572 (1976).

<sup>6)</sup> Borhalogenide koordinieren z. B. leicht am Sauerstoffatom von  $\text{Cl}_2\text{PO}$  (T. C. Waddington und J. Klanberg, J. Chem. Soc. **1960**, 2339; T. Wartenburg, Proc. VII, Int. Congr. Coord. Chem. **1962**, 214),  $\text{R}_3\text{PO}$  oder  $\text{ROP}(\text{O})\text{Cl}_2$  (R. Frazer, W. Gerrard und K. Patel, J. Chem. Soc. **1960**, 726).

<sup>7)</sup> Bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{BBR}$  entsteht auch  $\text{Cl}(\text{Br})\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , das dann der SiN-Spaltung durch  $(\text{CH}_3)_2\text{BBR}$  unterliegt.

<sup>8)</sup> J. P. Costes, G. Gros und J.-P. Laurent, J. Inorg. Nucl. Chem. **40**, 829 (1978).

<sup>9)</sup> J. Irvine und R. Keat, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 17.

<sup>10)</sup> M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem. **5**, 346 (1967).

<sup>11)</sup> H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR-Spectroscopy of Boron Compounds, in Principles and Progress in NMR Spectroscopy, Bd. 14, Ed. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg, New York 1978.

<sup>12)</sup> Festgelegt durch Messungen an einem 200- und 90-MHz-Gerät.

- 13) G. R. Badgley und R. L. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 261 (1954).
- 14) A. Wilson und D. F. Carroll, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2548.
- 15) M. Hagne und C. W. Caughlaw, *Chem. Commun.* **1969**, 921.
- 16) C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **4**, 100 (1951).
- 17) T. S. Cameron, *Z. Naturforsch.*, Teil B **32**, 1001 (1977).
- 18) S. Furberg, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1557 (1955); S. Furberg und P. Landmark, ebenda **11**, 1505 (1957).
- 19) H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1491 (1982).
- 20) O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener und E. Kindler, *Angew. Chem.* **81**, 568 (1969); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **8**, 598 (1969).
- 21) F. P. Clipard und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **9**, 2439 (1970).
- 22) H. Hess, D. Lux und W. Schwarz, *Z. Naturforsch.*, Teil B **32**, 982 (1977).
- 23) K. Töpel, K. Hensen und M. Trömel, *Acta Crystallogr.*, Ser. B **37**, 969 (1981).
- 24) W. Fedder, H. G. v. Schnering und F. Umland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **382**, 123 (1971).
- 25) K. G. Hancock und J. D. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6463 (1973).
- 26) P. I. Paetzold und H. J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 79 (1966).
- 27) Tai-T. Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **9**, 2150 (1970).
- 28) H. Schick, Dissertation, Univ. München 1966.
- 29) A. Michaelis, *Liebigs. Ann. Chem.* **326**, 172 (1903).
- 30) M. Becke-Goehring und G. Wunsch, *Chem. Ber.* **93**, 326 (1960).
- 31) Weitere Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter CSD 50567 hinterlegt und können unter Angabe dieser Nummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[275/83]