

Reaktionen von Amino-imino-boranen mit Organyl-, Methoxy- und Dimethylamino-Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons

Andreas Brandl, Peter Kölle und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 8. September 1988

Keywords: Amino-imino-boranen / Diaminoboranen, P-, As-, and Sb-substituted / Insertion reactions

Die Einschlebung der EO- bzw. EN-Bindung von Phosphan-, Arsan- und Stiban-Derivaten $E(\text{OMe})_3$ bzw. $E(\text{NMe}_2)_3$ in die $\text{B}\equiv\text{N}$ -Bindung der Amino-imino-borane **5a, b** wird vom Lewis-Säure-Charakter der EX_3 -Verbindungen bestimmt, der in der Reihe $\text{E} = \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ zunimmt. Darüber hinaus spielen sterische Effekte eine Rolle, wie an der Abnahme der Reaktivität in der Reihe $\text{PhPCl}_2 > \text{MePCl}_2 > i\text{PrPCl}_2 \gg t\text{BuPCl}_2$, die ausschließlich zur Chlorophosphorylierung der Amino-imino-borane führt, gezeigt wird. Aminodichlorphosphane reagieren mit **5a** einheitlich. $(\text{MeO})_2\text{PCl}$ liefert die Methoxyphosphorylierungsprodukte **12** und **13**.

Die Trihalogenide des Phosphors, Arsens, Antimons und Bismuts reagieren mit Amino-imino-boranen **1** nach der Reaktionsfolge (1) über eine Adduktstufe **2** zu den Insertionsprodukten **3**, die bei hinreichend Lewis-acider EX_2 -Gruppe im festen Zustand als Heterocyclen **4** mit koordinativer NE-Bindung vorliegen. Bei den Triiodiden dieser Elemente bleibt die Reaktion auf der Stufe **2** stehen²⁾. Setzt man anstelle von EX_3 -Verbindungen gemischt substituierte Verbindungen $\text{EX}_{3-n}\text{Y}_n$ ein, dann könnte es möglich sein, daß man neben den thermodynamisch kontrollierten Produkten auch kinetisch determinierte Insertions-Verbindungen nachweisen bzw. isolieren kann³⁾. Dies würde zugleich Aussagen über relative Reaktivitäten ermöglichen. Aus diesem Grunde untersuchten wir nicht nur Reaktionen von Trimethoxy- und Tris(dimethylamino)-Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons, sondern auch ausgewählte gemischt substituierte Derivate.

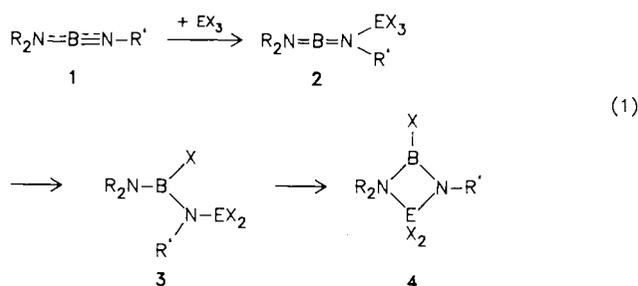
Reaktionen mit $E(\text{OMe})_3$ - und $E(\text{NMe}_2)_3$ -Verbindungen

Um den Einfluß sterischer Faktoren auszuloten, wurde bei den Umsetzungen außer (*tert*-Butylimino)(tetramethylpiperidino)boran **5a**⁴⁾ das sterisch anspruchsvollere (2,6-Diisopropylphenylimino)(tetramethylpiperidino)boran **5b**⁵⁾ eingesetzt. Im Gegensatz zu PCl_3 und PBr_3 reagiert **5a** mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ bei Raumtemperatur nicht; jedoch beschleunigt der Ester die Dimerisierung von **5a** zu dem entsprechenden Diazadiboretidin⁶⁾. Liegt ein großer Trimethoxyphosphan-Überschuß vor und arbeitet man in siedendem Hexan, dann

Contributions to the Chemistry of Boron, 193¹⁾. – Reactions of Amino-imino-boranen with Organyl, Methoxy, and Dimethylamino Compounds of Phosphorus, Arsenic, and Antimony

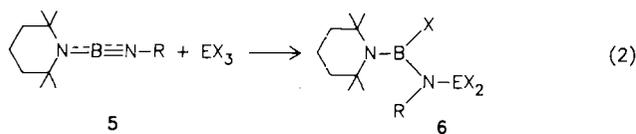
The insertion of the EO or EN bond of phosphane, arsane, and stibane derivatives of type $E(\text{OMe})_3$ and $E(\text{NMe}_2)_3$ into the $\text{B}\equiv\text{N}$ bond of the amino-imino-boranen **5a, b** is determined by the Lewis acidity of the EX_3 compounds which increases for this series according to $\text{E} = \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$. In addition, steric effects play also a decisive role as demonstrated by a decrease in reactivity for the series $\text{PhPCl}_2 > \text{MePCl}_2 > i\text{PrPCl}_2 \gg t\text{BuPCl}_2$. Chlorophosphorylation occurs specifically to yield products **7**. Aminochlorophosphanes do not react specifically with **5a**, but $(\text{MeO})_2\text{PCl}$ yields the methoxyphosphorylation products **12** and **13**.

weist das ¹¹B-NMR-Spektrum zwei weitere Produkte nach, die aber weder durch Destillation oder Kristallisation abtrennbar sind, noch NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden konnten⁷⁾. Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen von **5a, b** mit $\text{As}(\text{OMe})_3$ oder $\text{Sb}(\text{OMe})_3$ problemlos zu den Insertionsverbindungen **6a, b** und **6e, f**. Hingegen beobachteten wir keine Umsetzungen zwischen **5a** und $\text{Sb}(\text{SMe})_3$.



Von den Tris(dimethylamino)-Derivaten $E(\text{NMe}_2)_3$ des Phosphans, Arsens und Stibans setzt sich mit **5a** nur letzteres einheitlich zu **6d** um. $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ addiert sich zwar ebenfalls an **5a**, allerdings sehr langsam. Aus dem öligen Reaktionsgemisch, das zwei ¹¹B-NMR-Signale bei $\delta = 29.7$ und 27.3 (Intensitätsverhältnis $\approx 4:1$) aufweist, war **6c** nicht abtrennbar⁸⁾. Im Gegensatz dazu erfolgt die Bildung des Insertionsprodukts **6g** bereitwillig, wengleich deutlich langsamer als die Umsetzung von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ mit **5b** zu **6h**. Hieraus geht hervor, daß vor allem die Elektrophilie der EX_3 -Verbindungen die Geschwindigkeit der Umsetzungen

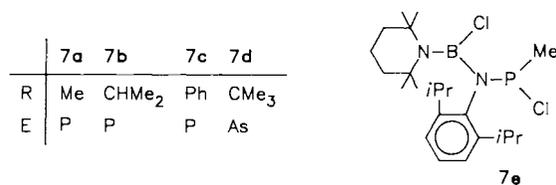
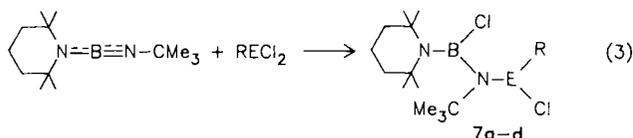
bestimmt. Sie ist der Lewis-Acidität, die in der Reihe $E = P < As < Sb$ zunimmt, proportional.



	5a	6a	6b	6c	6d	5b	6e	6f	6g	6h
E	-	As	Sb	As	Sb	-	As	Sb	As	Sb
X	-	OMe	OMe	NMe ₂	NMe ₂	-	OMe	OMe	NMe ₂	NMe ₂
R	CMe ₃					2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃				

Reaktionen mit Chlorphosphanen, Chlorarsanen und Chlorstibanen RECl₂ und R₂ECl

In der Reihe der Phosphortrihalogenide PX₃ sinkt die Reaktivität gegenüber **5a** gemäß $X = Br > Cl > F$, und die resultierenden Insertionsprodukte zersetzen sich leicht²⁾. Ersetzt man ein Cl-Atom in PCl₃ gegen eine Organylgruppe, dann beobachtet man zwar eine Abnahme der Reaktivität, aber auch eine Zunahme der Produktstabilität. So benötigt die Umsetzung von Isopropylphosphordichlorid nach Gl. (3) bei Raumtemperatur acht Tage, von Methylphosphordichlorid hingegen nur mehr einen Tag, während sich Phenylphosphordichlorid bereits in 12 Stunden vollständig umgesetzt hat. Unter vergleichbaren Bedingungen findet keine Umsetzung (bis zu drei Wochen) zwischen **5a** und *tert*-Butylphosphordichlorid bzw. Diphenylphosphorchlorid statt. *tert*-Butylarsendichlorid liefert hingegen in langsamer Reaktion das Chlorarsenierungsprodukt **7d**, während sich *tert*-Butylantimondichlorid unter gleichen Bedingungen nicht mit **5a** umsetzt. **7e** erhält man aus MePCl₂ und **5b**.

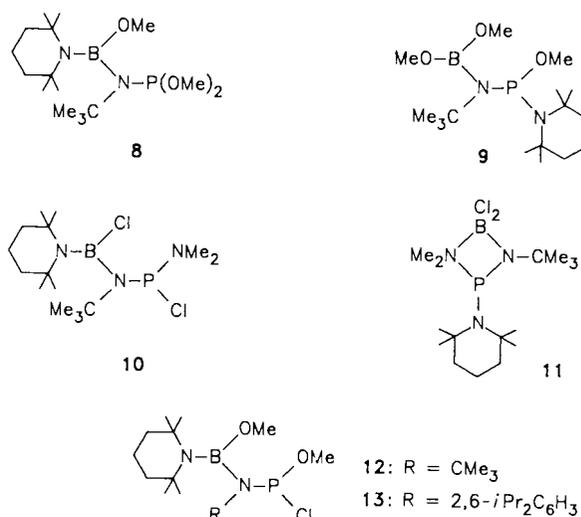


Die aufgezeigte Reaktivitätsabnahme in der Reihe der RPCl₂-Verbindungen entspricht dem zunehmenden Raumbedarf der Organylgruppe R und dadurch bedingt dem Lewis-aciden Charakter dieser Verbindungen, erneuter Hinweis darauf, daß der erste Schritt zum Insertionsprodukt in einem Säure-Base-Adduktschritt zu sehen ist. Nicht erklären können wir uns das Ausbleiben einer Reaktion mit *t*Bu-SbCl₂, da die Lewis-Acidität von *t*BuECl₂ vom E = Phosphor zu E = Antimon hin zunehmen sollte.

Reaktionen mit Methoxy- und (Dialkylamino)-phosphorchloriden

Uneinheitlich verläuft die Reaktion von Me₂NPCl₂ mit **5a**: in Hexan durchgeführt, beobachtet man zwei ¹¹B-NMR-

Signale bei $\delta = 29.0$ und 7.3 im Intensitätsverhältnis von $\approx 3:1$. Das bei $\delta(^{11}\text{B}) = 29$ liegende Signal entspricht einem Bis(amino)chlorboran⁹⁾, das Signal bei höherem Feld einem Produkt mit tetrakoordiniertem Bor. Es könnte sich somit ein Gemisch der Verbindungen **10** und **11** gebildet haben. Gegen diese Interpretation spricht jedoch, daß im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein einziges Signal bei $\delta = 160$ registriert wird. Auch die Umsetzung von **5a** mit dem sterisch etwas anspruchsvolleren Et₂NPCl₂ bewirkt keine bessere Selektivität; wieder findet man mehrere ¹¹B-NMR-Signale ($\delta = 30.4, 23.4, 7.3, 3.4$ im Verhältnis von $\approx 4:4:1:1$). Mit Dichlor(diisopropylamino)phosphan und Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphan reagiert **5a** nicht mehr. Dies belegt erneut, daß die Reaktivität der Aminodichlorphosphane gegenüber **5a** sterisch kontrolliert wird. Von den untersuchten Aminophosphordichloriden erhält man bei der Umsetzung mit dem Amino-imino-boran **5b** nur mit



Tab. 1. Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **6**, **7**, **12** und **13**. Weitere NMR-Daten (¹H, ¹³C) finden sich in Lit.¹⁰⁾

	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	LM	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] CMe ₃ , CMe ₃	EX	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]
6a	27.4	160	C ₆ D ₆	59.2 32.3	52.2 ^{a)} , 51.8 ^{b)}	—
6b	27.2	240	C ₆ D ₆	57.8 32.8	52.2 ^{a)} , 51.5 ^{b)}	—
6d	29.8	230	C ₆ D ₆	56.4 32.8	41.5 ^{c)} , 40.9 ^{d)}	—
6e	26.8	400	CDCl ₃	— —	51.4 ^{a)} , 50.7 ^{b)}	—
6f	25.9	360	CDCl ₃	— —	51.8 ^{a)} , 50.6 ^{b)}	—
6g	27.2	275	CDCl ₃	— —	41.1 ^{c)} , 39.3 ^{d)}	—
6h	26.7	275	CDCl ₃	— —	42.0 ^{e)} , 39.6 ^{d)}	—
7a	31.1	215	C ₆ D ₆	59.6 ^{j)} 31.7 ^{j)}	24.2 ^{e,k)}	139
7b	32.6	240	C ₆ D ₆	63.5 34.0	43.1 ^{l)} , 21.1, 20.6 20.0, 19.3 ^{h)}	151
7c	43.1	350	C ₆ D ₆	63.3 ^{m)} 32.6 ^{m)}	140.9 ^{f,n)}	125
7d	34.0	200	C ₆ D ₆	63.3 31.7	40.2 ^{h)} , 23.5 ⁱ⁾	—
7e	37.6	430	CDCl ₃	— —	22.3 ^{f,o)}	—
12	28.0	140	C ₆ D ₆	— —	—	157
13	25.6	200	CDCl ₃	— —	—	164

a) BOMe, E(OMe)₂. — c) BNMe₂, E(NMe₂)₂. — e) PMe₃. — f) PC. — h) PCC. — i) AsC. — j) ²J(³¹P¹³C) = 17, ³J(³¹P¹³C) = 9.6 Hz. — k) ¹J(³¹P¹³C) = 35.3 Hz. — l) ¹J(³¹P¹³C) = 74.8 Hz. — m) ²J(³¹P¹³C) = 5, ³J(³¹P¹³C) = 2.5 Hz. — n) ¹J(³¹P¹³C) = 50 Hz. — o) ¹J(³¹P¹³C) = 32.6 Hz.

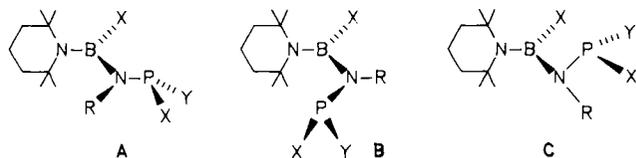
Me₂NPCl₂ ein Produkt, das allerdings ebenfalls nicht einheitlich ist, wie die ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren belegen.

Wie erwähnt, setzt sich weder **5a** noch **5b** bei Raumtemperatur mit P(OMe)₃ um. Mit (MeO)₂PCl erfolgt hingegen glatt eine Methoxyphosphorylierung zu **12** und **13**.

NMR-Spektren

Die neuen P-, As- und Sb-substituierten Verbindungen, deren ¹¹B-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten in Tab. 1 zusammengefaßt sind¹⁰⁾, enthalten Bor der Koordinationszahl 3. Verglichen mit Verbindungen des Typs R₂NB(X)NHR' erfährt der Bor-Kern in den Produkten **6** und **7** einen Abschirmungsverlust von 2–5 ppm. Die Rotation um die BN-Bindung der Tetramethylpiperidino-Gruppe ist bei ca. 30°C meist gehindert, da sowohl in den ¹H- als auch den ¹³C-NMR-Spektren stets zwei Signale für die Methylgruppen sowie im ¹³C-NMR-Spektrum ein Signal für die C-1, 5-Atome zu beobachten sind. Hingegen findet man jeweils nur je ein ¹³C-NMR-Signal für die beiden Typen von C-Atomen

der *tert*-Butylgruppe; somit sind die beiden Rotameren **A** und **B** nicht fixiert. Molekülmodellen zufolge sollte hingegen eine orthogonale Einstellung **C** sterisch begünstigt sein. Die Aktivierungsenergien der Rotationsbarrieren um beide BN-Bindungen wurden nicht ermittelt.



Die hier beschriebenen B- und E-funktionellen Verbindungen sind vielseitig anwendbare Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen^{3,11,12)}, über die wir in Kürze ausführlicher berichten werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF Aktiengesellschaft und der Chemetall GmbH für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tab. 2. Experimentelle und analytische Daten zur Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **6**, **7**, **12**, **13**

	Einwaage	Schmp.	Ausbeute	Summenformel	C	H	N	Hal	Molmasse		
	tmpB=N ^t Bu EX ₃ g/(mmol) g/(mmol)										
<u>7a</u>	1.29 (5.8)	0.68 (5.8)	MePCl ₂	-----	1.67 g (85 %)	C ₁₄ H ₃₀ BCl ₂ N ₂ P	ber. 49.59 gef. 50.36	8.92 8.99	8.26 8.14	20.91 22.02	339.1 258 ^{b)}
<u>7b</u>	4.68 (32.0)	0.68 (32)	ⁱ PrPCl ₂	26–28°C	11.7 g (99 %)	C ₁₆ H ₃₅ BCl ₂ N ₂ P	ber. 52.34 gef. 52.54	9.33 9.32	7.63 7.71	---	367.1 ---
<u>7c</u>	0.91 (4.1)	0.73 (4.1)	PhPCl ₂	84–85°C	0.90 g (55 %)	C ₁₉ H ₃₂ BCl ₂ N ₂ P	ber. 56.89 gef. 52.58	8.04 8.22	6.98 6.85	17.67 19.49	401.2 400
<u>12</u>	0.85 (3.8)	0.49 (3.8)	(MeO) ₂ PCl	66–68°C	0.60 g (45 %)	C ₁₅ H ₃₃ BClN ₂ O ₂ P	ber. 51.38 gef. 50.96	9.49 9.69	7.99 8.53	10.11 10.40	350.7 -----
<u>7d</u>	1.97 (8.9)	1.80 (8.9)	^t BuAsCl ₂	-----	2.38 g (63 %)	C ₁₇ H ₃₆ AsBCl ₂ N ₂	ber. 48.03 gef. 48.37	8.54 8.21	6.59 6.34	16.68 17.07	425.1 -----
<u>6a</u>	0.86 (3.9)	0.65 (3.9)	As(OMe) ₃	-----	0.98 g (65 %)	C ₁₆ H ₃₆ AsBN ₂ O ₃	ber. 49.25 gef. 50.11	9.30 8.29	7.18 7.12	-----	390.2 253 ^{b)}
<u>6b</u>	0.90 (4.1)	0.87 (4.1)	Sb(OMe) ₃	-----	1.18 g (67 %)	C ₁₆ H ₃₆ BN ₂ O ₃ Sb	ber. 43.97 gef. 43.71	8.30 8.08	6.41 6.52	-----	437.0 253 ^{b)}
<u>6d</u>	0.75 (3.4)	0.90 (3.5)	Sb(NMe ₂) ₃	58–61°C	0.93 g (58 %)	C ₁₉ H ₄₅ BN ₅ Sb	ber. 47.93 gef. 47.12	9.53 9.12	14.71 13.33	-----	476.2 431 ^{c)}
tmpB=NAryl											
<u>7e</u>	2.05 (6.3)	0.74 (6.3)	MePCl ₂	73–75°C	1.87 g (67 %)	C ₂₂ H ₃₈ BCl ₂ N ₂ P	ber. 59.62 gef. 60.69	8.64 9.21	6.32 6.49	16.00 14.13	443.3 442
<u>13</u>	1.58 (4.8)	0.62 (4.8)	(MeO) ₂ PCl	185–186°C	1.05 g (48 %)	C ₂₃ H ₄₁ BClN ₂ O ₂ P	ber. 60.74 gef. 60.11	9.09 9.11	6.16 6.32	7.79 7.66	454.8 454
<u>6e</u>	1.34 (4.1)	0.67 (4.0)	As(OMe) ₃	169–171°C	1.28 g (65 %)	C ₂₄ H ₄₄ AsBN ₂ O ₃	ber. 58.31 gef. 58.57	8.97 9.07	5.67 5.72	----	494.4 494
<u>6g</u>	1.14 (3.5)	0.72 (3.5)	As(NMe ₂) ₃	110–113°C	0.55 g (30 %)	C ₂₇ H ₅₃ AsBN ₅	ber. 60.79 gef. 60.46	10.01 9.86	13.13 11.61	----	533.5 489 ^{c)}
<u>6f</u>	1.20 (3.7)	0.80 (3.7)	Sb(OMe) ₃	75–76°C	1.10 g (55 %)	C ₂₄ H ₄₄ BN ₂ O ₃ Sb	ber. 53.27 gef. 53.80	8.20 6.99	5.18 5.12	----	541.2 540
<u>6h</u>	1.40 (4.3)	1.09 (4.3)	Sb(NMe ₂) ₃	75–76°C	1.69 g (68 %)	C ₂₇ H ₅₃ BN ₅ Sb	ber. 55.88 gef. 56.73	9.21 9.68	12.07 10.96	----	580.3 564 ^{d)}

a) tmpB(Cl)NH^tBu. — b) M — E(OMe)₂. — c) M — NMe₂. — d) M — Me.

Experimenteller Teil

Die Feuchtigkeits- und z. T. auch die Oxidationsempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen erforderte das Arbeiten unter Schutzgas (N_2 , Ar) oder im Vakuum. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter N_2 aufbewahrt. — Elementaranalysen: mikroanalytisches Labor des Instituts. — Geräte: Jeol-FX90- und Bruker WP-200-NMR-Spektrometer (Standard: TMS, intern für 1H , ^{13}C ; F_3B-OEt_2 für ^{11}B ; 85proz. H_3PO_4 für ^{31}P). — Nach Literaturangaben wurden hergestellt: $tmp \equiv B \equiv N-CMe_3$ ⁴⁾ **5a**, $tmp \equiv B \equiv N-Ar$ ⁵⁾ **5b**, $As(OMe)_3$ ¹³⁾, $As(NMe_2)_3$ ¹⁴⁾, $Sb(OMe)_3$ ¹⁵⁾, $Sb(NMe_2)_3$ ¹⁶⁾, $iPrPCl_2$, $tBuPCl_2$ ¹⁷⁾, $tBuAsCl_2$ ¹⁸⁾, $tBuSbCl_2$ ¹⁹⁾, Me_2NPCl_2 , Et_2NPCl_2 ²⁰⁾, iPr_2NPCl_2 , $tmpPCl_2$ ²¹⁾, $(MeO)_2PCl$ ²²⁾.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **6**, **7**, **12** und **13**: Das Amino-imino-boran **5a** wurde in 20 ml Hexan gelöst, das Amino-imino-boran **5b** in 20 ml Pentan suspendiert. Zu den Lösungen bzw. Suspensionen tropfte man unter Rühren die EX_3 -Verbindungen bzw. $RPCl_2$ oder $(MeO)_2PCl$, gelöst in 20 ml Hexan. Nach etwa 12 h Rühren zeigte die NMR-Kontrolle vollständige Umsetzung an. Von den Lösungen destillierte man i. Vak. das Lösungsmittel ab und kristallisierte den Rückstand aus wenig Hexan. Angaben zur Ansatzgröße, Ausbeute und Charakterisierung finden sich in Tab. 2.

{*tert*-Butyl[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}-dimethoxyarsan (**6a**), {*tert*-Butyl[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}dinethoxystiban (**6b**), {*tert*-Butyl(dimethylamino)2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}bis(dimethylamino)stiban (**6d**), {(2,6-Diisopropylphenyl)[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}dimethoxyarsan (**6e**), {(2,6-Diisopropylphenyl)[methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}-dimethoxystiban (**6f**), {(2,6-Diisopropylphenyl)[(dimethylamino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}bis(dimethylamino)arsan (**6g**), {(2,6-Diisopropylphenyl)[(dimethylamino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amino}bis(dimethylamino)stiban (**6h**), [*tert*-Butyl(chlormethylphosphino)amino]chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**7a**), [*tert*-Butyl(chlorisopropylphosphino)amino]chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**7b**), [*tert*-Butyl(chlorphenylphosphino)amino]chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**7c**), [*tert*-Butyl(*tert*-butylchlorarsino)amino]chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**7d**), Chlor[(chlormethylphosphino)(2,6-diisopropylphenyl)amino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**7e**), [*tert*-Butyl(chlormethoxyphosphino)amino]methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**12**), [(Chlormethoxyphosphino)(2,6-diisopropylphenyl)amino]methoxy(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**13**).

CAS-Registry-Nummern

5a: 89201-97-8 / **5b**: 113748-54-2 / **6a**: 117499-80-6 / **6b**: 117499-81-7 / **6d**: 117499-82-8 / **6e**: 117499-83-9 / **6f**: 117499-84-0 / **6g**: 117499-85-1 / **6h**: 117499-86-2 / **7a**: 117499-87-3 / **7b**: 117340-87-1 / **7c**: 117499-88-4 / **7d**: 117499-89-5 / **7e**: 117499-92-0 / **12**: 117499-90-8 / **13**: 117499-91-9 / $As(OMe)_3$: 6596-95-8 / $Sb(OMe)_3$: 29671-18-9 / $As(NMe_2)_3$: 6596-96-9 / $Sb(NMe_2)_3$: 7289-92-1 / $MePCl_2$: 676-83-5 / Me_2CHPCl_2 : 25235-15-8 / $PhPCl_2$: 644-97-3 / $Me_3C-AsCl_2$: 4262-41-3 / $P(OMe)_2Cl$: 3743-07-5

- ¹⁾ 192. Mitteilung: A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1371.
- ²⁾ A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1321.
- ³⁾ Dies konnte jüngst bei der Umsetzung von iPr_2NAsCl_2 mit $tBu-B \equiv N-tBu$ gezeigt werden; K. H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1045.
- ⁴⁾ H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1983.
- ⁵⁾ P. Kölle, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1984.
- ⁶⁾ H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4716.
- ⁷⁾ Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet man zwei weitere Signale bei $\delta = 27.8$ und 25.8 (1:1), ferner zwei ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta = 171$ und 182 (2:1), Aminophosphorchloriden entsprechend; M. D. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 5, J. Wiley Publ., New York, Sidney London 1967.
- ⁸⁾ Für die 1:1-Umsetzung von $Sb(NMe_2)_3$ mit **5a** genügt 1 h, während bei der analogen Reaktion mit $As(NMe_2)_3$ in 12 h nur $\approx 25\%$ reagiert hatten. Setzt man $As(NMe_2)_3$ mit **5a** im Molverhältnis 3:1 um, dann erreicht man zwar eine vollständige Umsetzung von **5a**, jedoch läßt sich der $As(NMe_2)_3$ -Überschuß nicht vollständig von **6c** destillativ abtrennen.
- ⁹⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR Basic Principles and Application* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg, New York 1978.
- ¹⁰⁾ 1H -NMR-Daten siehe A. Brandl, *Dissertation*, Univ. München, 1987.
- ¹¹⁾ P. Kölle, *Dissertation*, Univ. München, 1986.
- ¹²⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Phosphorus Sulfur*, **30** (1987) 475.
- ¹³⁾ K. Moedritzer, J. R. van Wazer, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 139.
- ¹⁴⁾ K. Moedritzer, *Chem. Ber.* **92** (1959) 2637.
- ¹⁵⁾ H. Meerwein, T. Bersin, *Liebigs Ann. Chem.* **476** (1929) 138.
- ¹⁶⁾ K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 609.
- ¹⁷⁾ W. Voskuil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **82** (1963) 302.
- ¹⁸⁾ A. Tzschach, W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336** (1965) 36.
- ¹⁹⁾ H. J. Breunig, W. Kanig, *Chem.-Ztg.* **102** (1978) 263.
- ²⁰⁾ J. R. van Wazer, L. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 811.
- ²¹⁾ G. V. Rösenthaler, R. Starke, *Synthesis* **1977**, 580.
- ²²⁾ H. G. Cook, J. D. Klett, B. C. Saunders, G. J. Stacey, H. G. Watson, I. G. E. Wilding, S. J. Woodcock, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2921.

[244/88]