

Beiträge zur Chemie des Bors, 196<sup>1)</sup>

# Darstellung und Reaktionen eines 3-Amino-1,2,3-azaphosphaboriridins

Peter Kölle<sup>a</sup>, Heinrich Nöth<sup>\*a</sup> und Robert T. Paine<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>a</sup>,  
Meiserstraße 1, D-8000 München (FRG)

Department of Chemistry, University of New Mexico<sup>b</sup>,  
Albuquerque, N. M. (USA)

Eingegangen am 8. September 1988

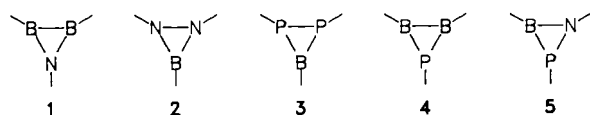
**Keywords:** 1,2,3-Azaphosphaboriridine, 3-amino- / Chromium complex, (3-amino-1,2,3-azaphosphaboriridine-P)- / 1,3,2,4-Thiazaphosphaboretidine-2-sulfide derivative / Tungsten complex, (3-amino-1,2,3-azaphosphaboriridine-P)-

Das 1,2,3-Azaphosphaboriridin **7**, dargestellt durch Enthalogenerien der Boryl(phosphino)amin-Vorstufe **6**, reagiert mit Schwefel und Selen nicht nur unter Ringweiterung, sondern zugleich unter Oxidation des  $\lambda^3$ -Phosphors zu den neuen Heterocyclen **8**. Während sich die aus  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  unter Photolyse erzeugten Pentacarbonylfragmente  $\text{M}(\text{CO})_5$  an das P-Atom von **7** addieren, erhält man mit  $\text{MeI}$  kein Phosphoniumsalz. Vielmehr wird das RP-Fragment von **7** unter Bildung des Iminoborans  $\text{tmp}=\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$  als  $i\text{Pr}(\text{Me})\text{PI}$  abgespalten.

## Contributions to the Chemistry of Boron, 196<sup>1)</sup>. — Preparation and Reaction of a 3-Amino-1,2,3-azaphosphaboriridine

The 1,2,3-azaphosphaboriridine **7**, obtained by dehalogenation of the boryl(phosphino)amine precursor **6**, reacts with sulfur or selenium not only with ring expansion but also with oxidation of its  $\lambda^3$ -P atom to form the new heterocycles **8**. The  $\text{M}(\text{CO})_5$  fragments generated photolytically from  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  and  $\text{W}(\text{CO})_6$ , respectively, add to the P atom of **7**. In contrast,  $\text{MeI}$  does not produce the phosphonium salt derived from **7**. Rather the RP fragment is removed as  $i\text{Pr}(\text{Me})\text{PI}$  with formation of the iminoborane  $\text{tmp}=\text{B}=\text{N}-i\text{Pr}$ .

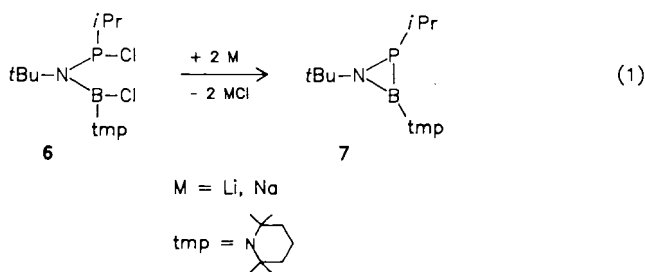
Dreigliedrige borhaltige Heterocyclen sind erst seit kurzem zugänglich<sup>2-8)</sup>. In den meisten Fällen ist eine kinetische Stabilisierung durch Einführung hinreichend sperriger Substituenten erforderlich. Dies gilt z. B. für die Azadiboriridine **1**<sup>3,4)</sup> und die Diazaboriridine **2**<sup>3,5)</sup>. Während Diphosphaboriridine **3** seit 1978 bekannt sind<sup>6)</sup>, entzogen sich Phosphadiboriridine **4** bisher der Isolierung; erhalten wurden ihre sechsgliedrige Dimeren<sup>7)</sup>. Bindeglied zwischen diesen Ringsystemen sind die Azaphosphaboriridine **5**, über die von uns bereits kurz berichtet worden war<sup>8)</sup>.



### Aufbau des Ringsystems

Für den Aufbau des Dreiringsystems **5** könnte man [2+1]-Cycloadditionsreaktionen in Erwägung ziehen, etwa eines Phosphinidens mit einem Iminoboran, eines Nitrens mit einem Boraphosphen oder eines Borylens mit einem  $\text{RP}=\text{NR}'$ -System. Der erstgenannte Weg wäre nach derzeitigen Möglichkeiten noch am leichtesten realisierbar, würden nicht Iminoborane mit Phosphiniden-Vorläufermolekülen selbst reagieren<sup>9)</sup>. Da weder Boraphosphene bekannt sind<sup>10)</sup> noch derzeit eine einfache Erzeugung von Borylenen möglich scheint<sup>11)</sup>, griffen wir auf das Syntheseprinzip der Enthalogenerung zurück.

B,P-difunktionelle Boryl(phosphino)borane **6**, durch Insertion des Amino-imino-borans  $\text{tmp}=\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$  in die P-Cl-Bindung von Organylphosphordihalogeniden erhältlich<sup>12)</sup>, bieten sich für den Enthalogenerungsprozeß nach Gl. (1) an. **6** kann als sterisch stark belastetes Bis(amino)borchlorid aufgefaßt werden. Auch  $\delta^{31}\text{P} = 151.2$  läßt sich problemlos mit dem Strukturtyp  $\text{R}'\text{P}(\text{Cl})\text{NR}_2$  korrelieren<sup>13)</sup>.



Das Isopropyl-tetramethylpiperidino-Derivat **6** wird von Na/K-Legierung in Benzol zwar enthalogeneriert, jedoch weist das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum neben **7** auch das Signal des Iminoborans  $\text{tmp}=\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$  ( $\delta^{11}\text{B} = 5.1$ ,  $\text{tmpH} = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidin) auf. Die Verwendung von Hexan verbessert das Ergebnis nicht.

Hingegen läßt sich die Umsetzung (1) in Ether mit Li-Pulver ohne die Bildung von Nebenprodukten realisieren. Abhängig von der Qualität des Li-Pulvers und vor allem von seinem Zerteilungsgrad setzt die Reaktion bereits bei

–60°C ein oder erfordert bei größerem Li-Pulver Erhitzen unter Rückfluß. Das viskose, luftempfindliche **7** zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum, wobei sich im Destillat neben **7** das Amino-imino-boran  $\text{tmp}=\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$ <sup>14)</sup> anreichert. Somit ist das Azaphosphaboriridin **7** in Analogie zu Azaphosphoriridinen<sup>15)</sup> thermisch instabil.

Die Enthalpogenierung von **6** zu **7** erbringt einen erheblichen Abschirmungsgewinn für den Bor-Kern ( $\delta^{11}\text{B} = 24.1$ ). Diese gute Abschirmung ist für ein  $\text{BN}_2\text{P}$ -Strukturelement ungewöhnlich<sup>16)</sup> und bedeutet eine starke elektronische Absättigung des Bor-Atoms<sup>17)</sup>, wobei die exocyclische BN-Bindung nach dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum relativ wenig zur elektronischen Absättigung des Bor-Atoms beiträgt; die <sup>13</sup>C-Resonanz für C-2,6 der tmp-Substituenten liegt nämlich bei  $\delta = 53.8$  und zeigt damit nur eine vergleichsweise schwache BN- $\pi$ -Wechselwirkung an.

$\delta^{31}\text{P}$  beträgt in **7** –91; dies ist typisch für ein P(III)-Atom in einem Dreiringssystem<sup>18)</sup>. Die mit 35 Hz erhebliche Linienbreite zeigt die Bindung des Phosphors an ein Bor-Atom an. Das P-Atom in **7** ist chiral; dies trifft auch für **6** zu. Dementsprechend findet man im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beider Verbindungen Signalpaare für die prochiralen Methylkohlenstoffe der Isopropylgruppe. Für die Me-Gruppe der tmp-Substituenten beobachtet man zwei Signale für **7**; danach kann die Rotation um die exocyclische BN-Bindung bei Raumtemperatur im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht gehindert sein.

Das IR-Spektrum von **7** ist nicht sonderlich aussagekräftig; jedoch kann man mit einiger Sicherheit die bei 1550/1530  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Doppelbande der <sup>10,11</sup> $\text{BN}_2$ -Valenzschwingung zuordnen. Das Massenspektrum von **7** enthält einen starken Molekülpeak.

Da von **7** keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zur Sicherstellung der Molekülparameter und insbesondere der Konformation erhalten werden konnten, berechneten wir die Geometrie des 3-Amino-1,2,3-azaphosphaboriridins nach der MNDO-III-Methode<sup>19)</sup>. Abb. 1 enthält die ermittelten Parameter.

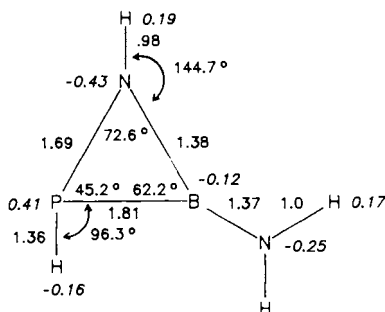


Abb. 1. Nach MNDO-III berechnete Molekülparameter des 3-Amino-1,2,3-azaphosphaboriridins **7** (Bindungslängen, Bindungswinkel und Nettoladungen)

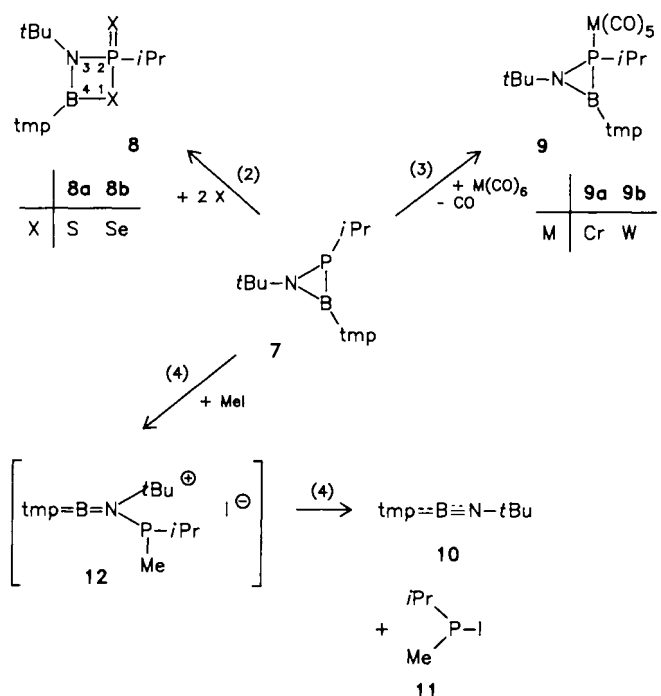
Charakteristisch für das System sind zwei relativ kurze BN-Bindungen. Die Wibergsche Bindungsordnung der Ring-BN-Bindung ergibt den Wert 1.35. Damit sollte diese Bindung deutlich stärker als in dem viergliedrigen 1,3,2,4-Azaphosphadiboretidin sein, deren Bindungslänge experi-

mentell zu 1.474 Å (Mittel der beiden BN-Bindungen) bestimmt wurde<sup>1)</sup>. Sie entspricht damit einer der beiden BN-Bindungen in einem 2,3-Diamino-azadiboriridin<sup>3)</sup>. Der PN-Bindung in **7** kommt ebenso wie der BN-Bindung Doppelbindungscharakter zu, denn der Wibergsche Bindungsindex ergibt sich zu 1.23. Hingegen entspricht die PB-Bindung einer Einfachbindung<sup>20)</sup>. Am Phosphor-Atom resultiert ein sehr kleiner Ringinnenwinkel, was Ringspannung und damit eine hohe Reaktivität des Moleküls **7** erwarten läßt. Überraschend ist ferner, daß das Bor-Atom eine erhebliche negative Nettoladung übernimmt, während der Ringphosphor positiv geladen ist. Der Phosphor sollte somit wenig basisch, das Borzentrum hingegen wenig Lewis-acid sein. Für die bisher untersuchten Reaktionen von **7** trifft diese Folgerung aber nur bedingt zu.

## Reaktionen

**7** setzt sich mit Schwefel oder Selen bei Raumtemperatur gemäß Gl. (2) unter Ringerweiterung und Oxidation des Phosphors zu den 1,3,2,4-Chalkogenazaphosphaboretidinen **8** um. Die Ringspannung in **7** wird durch Ringerweiterung abgebaut; die Oxidation des Phosphors führt bei  $\lambda^3$ -P-enthaltenden Dreiringen zu instabilen Oxidationsprodukten<sup>18,21)</sup>, während bei Vierringen die Oxidation des P(III) meist problemlos gelingt<sup>22)</sup>.

Aus den Hexacarbonylen des Chroms und Wolframs erzeugte  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente lagern sich in Pentanlösung an den  $\lambda^3$ -Phosphor des Dreiringensystems **7** an. Die Komplexe **9** sind hellbraun gefärbte Pulver. Bleibt bei den Umsetzungen nach Gl. (3) das Dreiringensystem von **7** intakt, so entsteht mit Methyljodid kein Phosphonium-Salz. Es kommt vielmehr zur Spaltung der BP-Bindung unter Eliminierung des Amino-imino-borans **10**. Sowohl dieses als auch das Diorganylphosphoriodid **11**<sup>23)</sup> ließen sich eindeutig NMR-spektroskopisch charakterisieren.



Mutmaßlich führt die Reaktion (4) unter Ringöffnung über die Zwischenstufe 12 zu den Produkten, da Iodid in Gegenwart zweier sperriger Aminogruppen am Bor dessen Koordinationszahl nicht auf 3 erhöhen kann<sup>24</sup>. Dieser Befund steht ferner in Übereinstimmung mit der bereits erwähnten geringen thermischen Stabilität von 7. Danach könnten Azaphosphaboriridine generell Quellen für Iminoborane werden.

Die NMR-Daten der Ringverbindungen 8 stützen die vorgeschlagenen Strukturen. Durch die Vierringbildung werden die <sup>11</sup>B-Kerne im Vergleich mit 7 entschirmt ( $\delta^{11}\text{B} = 37.3$  für 8a und 36.8 für 8b). Die  $\delta$ -Werte entsprechen BN<sub>2</sub>X-Strukturelementen (X = S, Se). Drastisch ändert sich hingegen die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung ( $\delta^{31}\text{P} = 51.4$  für 8a; 64.1 für 8b). Den eindeutigen Strukturbeleg für 8b erbringen die <sup>77</sup>Se-Satelliten im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum: die Kopplung zum Ring-Se-Atom beträgt 276 Hz, die zum doppelt gebundenen Se jedoch 812 Hz. Ähnliche Kopplungskonstanten gelten für RSeP(Se)R<sub>2</sub>-Verbindungen<sup>25</sup>. Das <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum enthält zwei Dubletts, wobei die Signale des Bor-gebundenen Selen-Atoms durch die Bor-Quadrupolrelaxation stark verbreitert sind.

Daß in den Pentacarbonylkomplexen 9 der Dreiring von 7 erhalten geblieben ist, belegt der geringe Einfluß auf die Abschirmung der Bor-Kerne. Mit  $\delta^{11}\text{B} = 21.7$  für 9a und 25.0 für 9b bewirkt die (CO)<sub>5</sub>Cr-Gruppe sogar eine um 2.4 ppm bessere Abschirmung. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale wandern hingegen erwartungsgemäß zu tieferem Feld, wobei auch hier der Effekt bei der Chrom-Verbindung 9a ausgeprägter ist ( $\Delta^{31}\text{P} = 69$  ppm) als bei 9b ( $\Delta^{31}\text{P} = 22.8$  ppm). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lassen sich die äquatorialen CO-Gruppen gut von den axialen unterscheiden (siehe Exp. Teil). Erwähnt sei noch, daß die Lage der drei CO-Valenzschwingungsbanden von 9a den CO-Banden in (iPrP)<sub>3</sub>·Cr(CO)<sub>5</sub><sup>26</sup>, (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B-PPh<sub>2</sub>·Cr(CO)<sub>5</sub><sup>27</sup> und Ph<sub>3</sub>P·Cr(CO)<sub>5</sub><sup>28</sup> entspricht, das Donor-Akzeptor-Verhalten des Phosphors in 7 somit den aufgeführten Phosphan-Derivaten vergleichbar ist, was aufgrund der berechneten Nettoladungen am P-Atom der Stamm-Verbindung H<sub>2</sub>NB-NH-PH nicht ohne weiteres zu erwarten war.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Chemetall GmbH* und der *NATO* für die Unterstützung dieser Arbeit, ferner Fräulein *U. Stara* für Mithilfe bei den Versuchen.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß unter N<sub>2</sub>- oder Ar-Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel standen wasserfrei und N<sub>2</sub>-gesättigt zur Verfügung. — Geräte: IR: Perkin-Elmer 325. — NMR: Jeol FX90, Bruker WP200 (Standards: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C TMS, intern; <sup>11</sup>B F<sub>3</sub>B-OEt<sub>2</sub>, extern; <sup>31</sup>P 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern; <sup>77</sup>Se SeMe<sub>2</sub>). — Massenspektren: Varian CH7, 70 eV.

*1-tert-Butyl-2-isopropyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,2,3-azaphosphaboriridin (7)*: Zu einer Suspension von 0.38 g Li-Pulver (59 mmol) in 100 ml Ether, die mit etwas HgCl<sub>2</sub> aktiviert wird, tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 10.8 g 6<sup>10</sup> in 20 ml Ether. Man wartet, bis die Reaktion anspringt und hält dann mehrere Tage unter Rückfluß<sup>29</sup>. Danach wird Unlösliches abge-

trennt (am besten durch Zentrifugieren) und von der klaren Lösung alles Flüchtige bei 10 Torr entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit (7.1 g, 82%) ist NMR-reines 7.

Eine eventuelle destillative Reinigung des Produkts empfiehlt sich nicht: 7 siedet zwar bei 92 C/10<sup>-3</sup> Torr, jedoch besteht das Destillat aus einem Gemisch von 7 mit tmp = B ≡ N-tBu<sup>14</sup>, das aus der Flüssigkeit im Laufe von 6 Wochen als Diazadiboretidin (tmpB = NrBu)<sub>2</sub> auskristallisiert. —  $\delta^{11}\text{B}$ : 24.1,  $h_{1,2} = 130$  Hz. —  $\delta^{31}\text{P}$ : -91.0,  $h_{1,2} = 35$  Hz,  $^1J(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) \approx 30$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 53.8 [C-2,6,  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 5.0$  Hz], 53.4 [C-9,  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 5.0$  Hz], 39.2 (C-3,5), 34.9 [C-10,  $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4.0$  Hz], 32.2, 32.1, 32.0, 31.9 [C-7,8,  $^4J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3.0$  Hz], 29.0 [C-11,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 56$  Hz], 20.7, 20.9, 19.5, 19.2 (C-12), 16.7 (C-4).

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>2</sub>P (296.3) Ber. C 64.82 H 11.57 N 9.46  
Gef. C 63.22 H 11.08 N 9.09

*3-tert-Butyl-2-isopropyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1-3,2,4-thiazaphosphoboretidin-2-sulfid (8a)*: 1.05 g 7 (3.6 mmol) werden in 30 ml Benzol gelöst und mit 0.30 g Schwefel (9.4 mmol S) versetzt. Man rührt 16 h, entfernt danach das Benzol i. Vak. und digeriert den Rückstand in 5 ml Hexan. Nach Abtrennen vom Unlöslichen engt man auf 2.5 ml ein und kühlt auf -78 C. Man erhält 0.80 g 8a (62%) vom Schmp. 59-63 C. —  $\delta^{11}\text{B}$ : 37.3,  $h_{1,2} = 230$  Hz. —  $\delta^{31}\text{P}$ : 91.4. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 59.2 (C-9), 53.0 (C-2,6), 52.2, 42.0 [C-11,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 45$  Hz], 39.2 (C-3,5), 33.5, 32.9, 29.2, 28.7 (C-7,8), 31.4 [C-10,  $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4.0$  Hz], 18.4 (C-4), 18.4, 18.3, 18.0, 17.9 (C-12).

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (360.4) Ber. C 53.30 H 9.51 N 7.77  
Gef.<sup>30</sup> C 56.90 H 9.40 N 6.94

*3-tert-Butyl-2-isopropyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1-3,2,4-selenazaphosphoboretidin-2-selenid (8b)*: 0.55 g 7 (1.9 mmol) werden in 10 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 0.64 g grauem Selen (8.1 mmol Se) versetzt. Im Laufe von 14 h bildet sich eine orangefarbene Lösung, von der das überschüssige Selen abgetrennt wird. Nach Entfernen des Benzols i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus 5 ml Pentan. Ausb. 0.61 g (71%), orangefarbene Kristalle vom Schmp. 64-67 C. —  $\delta^{11}\text{B}$ : 36.8,  $h_{1,2} = 450$  Hz. —  $\delta^{31}\text{P}$ : 64.1 [ $^1J(^{77}\text{Se}^{31}\text{P}) = 812$ ,  $^1J(^{77}\text{Se}^{31}\text{P}) = 276$  Hz,  $\delta^{13}\text{C}$ : 62.0 (C-9), 53.4, 52.2 (C-2,6), 43.6 [C-11,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 38$  Hz], 38.7 (C-3,5), 33.1, 32.3, 29.7, 29.0 (C-7,8), 31.6 [C-10,  $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4.0$  Hz], 18.8, 18.7, 18.0, 17.9 (C-12), 18.2 (C-4).

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>2</sub>PSe<sub>2</sub> (454.2) Ber. C 42.31 H 7.55 N 6.17  
Gef. C 40.34 H 7.67 N 5.89

*[1-tert-Butyl-2-isopropyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,2,3-azaphosphaboriridin-P]pentacarbonylchrom (9a)*: 1.21 g 7 (4.0 mmol) werden zusammen mit 930 mg Cr(CO)<sub>6</sub> (4.2 mmol) in 50 ml Pentan 65 min dem Licht einer Hg-UV-Tauchlampe (Hannovia S 200 W) ausgesetzt. Nach Abklingen der zunächst raschen Gasentwicklung liegt eine dunkelbraun gefärbte Lösung vor, die von geringen Mengen eines festen Stoffes durch Filtration (G4-Filter) befreit wird. Das Volumen der Lösung wird auf  $\approx 10$  ml reduziert. Bei -78°C fielen 1.23 g 9a (63%) als beigelbliches, mikrokristallines Pulver an, Schmp. 88-92°C. —  $\delta^{11}\text{B}$ : 21.7,  $h_{1,2} = 250$  Hz. —  $\delta^{31}\text{P}$ : -220,  $h_{1,2} = 60$  Hz. —  $\delta^{13}\text{C}$ : 222.0 [CO axial,  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 7.3$  Hz], 218.5 [CO äquat,  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 14.5$  Hz], 55.5 (C-9), 54.2, 54.1 (C-2,6), 39.1 (C-3,5), 39.5 (C-7,8), 35.7 [C-11,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 15.0$  Hz], 31.5 (C-10), 20.0, 19.9, 18.8, 18.7 (C-12), 16.2 (C-4).

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>BCrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P (488.3) Ber. C 51.66 H 7.02 N 5.74  
Gef.<sup>30</sup> C 47.88 H 5.90 N 4.87

*[1-tert-Butyl-2-isopropyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,2,3-azaphosphaboriridin-P]pentacarbonylwolfram (9b)*: Wie vorstehend mit gleichen Molmengen. Das braungelbe 9b wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. —  $\delta^{11}\text{B}$ : 25.0,  $h_{1,2} = 290$  Hz. —

$\delta^{31}\text{P}$ :  $-67.2$  [ $h_{1/2} = 68$ ,  $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) = 265$  Hz],  $-^{13}\text{C}$ :  $198.5$  [CO axial,  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 6.5$  Hz],  $191.2$  [CO äquat.  $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 17.3$  Hz],  $55.6$  (C-9),  $54.1$  (C-2,6),  $39.3$  (C-3,5),  $34.1$  [C-11,  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 18.3$  Hz],  $33.9$  (C-7,8),  $31.8$  (C-10),  $19.8$ ,  $19.7$ ,  $18.9$ ,  $18.8$  (C-12),  $16.3$  (C-4).

**Reaktion von 7 mit  $\text{CH}_3\text{I}$ :** In einem NMR-Röhrchen wurden  $1.5$  ml Pentan sowie je  $0.2$  mmol **7** und  $\text{CH}_3\text{I}$  eingefüllt. Die Lösung wurde nach  $1$  h NMR-spektroskopisch untersucht:  $\delta^{11}\text{B}$ :  $4.1$ <sup>14)</sup>. —  $\delta^{31}\text{P}$ :  $48$  ( $\text{R}_2\text{PI}$ ).

#### CAS-Registry-Nummern

**6**: 117340-87-1 / **7**: 117340-86-0 / **8a**: 117340-88-2 / **8b**: 117340-89-3 / **9a**: 117310-59-5 / **9b**: 117310-60-8 / **10**: 89201-97-8 / **11**: 117340-90-6 /  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 13007-92-6 /  $\text{W}(\text{CO})_6$ : 14040-11-0

- <sup>1)</sup> 195. Mitteilung: P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, W. Rattay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1439.  
<sup>2)</sup> H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877; C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2531; Ch. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 313.  
<sup>3)</sup> F. Dirschl, H. Nöth, W. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1533; F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Walter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 32.  
<sup>4)</sup> R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1988) 1913.  
<sup>5)</sup> U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 815.  
<sup>6)</sup> M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 355; M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** (1981) 18.  
<sup>7)</sup> P. Kölle, *Dissertation*, Univ. München, 1987.  
<sup>8)</sup> P. Kölle, H. Nöth, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 475.  
<sup>9)</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.  
<sup>10)</sup> A. H. Cowley, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 129.  
<sup>11)</sup> W. Maringgele, D. Bromm, A. Meller, *Tetrahedron* **44** (1988) 1053.  
<sup>12)</sup> A. Brandl, P. Kölle, H. Nöth, 193. Mitteilung: *Chem. Ber.* **122** (1989) 419, voranstehend; P. Paetzold, *Boron Chemistry* (St. Heřmánek, Hrsg.), S. 438ff, World Scientific Publ., Singapore, New York, Hong Kong 1987.

- <sup>13)</sup> V. Mark, V. C. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5** (1980) 755.  
<sup>14)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.  
<sup>15)</sup> E. Niecke, A. Nickloweit, R. Rüger, B. Krebs, H. Greve, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1967) 1566.  
<sup>16)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.) Springer Verlag, Heidelberg, New York 1978.  
<sup>17)</sup>  $\delta^{11}\text{B}$  ist kaum temperaturabhängig d.h. die gute Abschirmung geht nicht auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen zurück.  
<sup>18)</sup> M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 755.  
<sup>19)</sup> J. D. Bowden, G. S. Owen, *QCPE Program No. 353*, modifiziert von W. Thiel; M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899; M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *ibid.* **100** (1978) 3607.  
<sup>20)</sup> Berechnet wird ein relativ kurzer BP-Abstand, der aber systematischer Natur ist, denn generell ergeben sich mit dem verwendeten Programm für Bindungen zu Elementen aus der 2. Achterperiode zu kurze Bindungslängen (ca.  $0.12$  Å im Vergleich mit experimentellen Daten).  
<sup>21)</sup> A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4700.  
<sup>22)</sup> NMR-spektroskopisch fanden wir keine Hinweise zur Beantwortung der Frage, ob das Chalkogen sich zunächst an das P-Atom vom **7** addiert und dann erst die Ringerweiterung stattfindet oder ob diese zuerst erfolgt und danach erst ein weiteres Chalkogen-Atom angelagert wird.  
<sup>23)</sup> E. A. Monin, Z. S. Novikova, M. M. Kabachnik, A. I. Lutsenko, I. F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR* **55** (1985) 2327.  
<sup>24)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2144; A. Brandl, H. Nöth, *ibid.* **121** (1988) 1321; A. Brandl, *Dissertation*, Univ. München, 1987.  
<sup>25)</sup> R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, New York, San Francisco 1978.  
<sup>26)</sup> M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1529.  
<sup>27)</sup> H. Nöth, S. N. Sze, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1313; W. S. Sze, *Dissertation*, Univ. München, 1974.  
<sup>28)</sup> F. A. Cotton, C. S. Kraihanzl, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1966) 4432.  
<sup>29)</sup> Bei sehr feinteiligen Li-Pulver begann die Enthalogenerierung so heftig, daß auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt werden mußte. Der Reaktionsfortschritt läßt sich sowohl  $^{11}\text{B}$ - als auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch leicht verfolgen.  
<sup>30)</sup> Obgleich eine NMR-spektroskopisch reine Verbindung vorlag, bereitete die Elementaranalyse Schwierigkeiten.

[245/88]