

Beiträge zur Chemie des Bors, 196¹⁾

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

Peter Kölle^a, Heinrich Nöth^{*a} und Robert T. Paine^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, D-8000 München (FRG)

Department of Chemistry, University of New Mexico^b,
Albuquerque, N. M. (USA)

Eingegangen am 8. September 1988

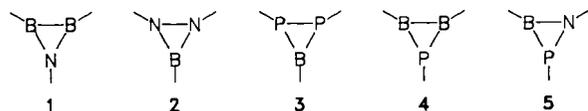
Keywords: 1,2,3-Azaphosphaboriridine, 3-amino- / Chromium complex, (3-amino-1,2,3-azaphosphaboriridine-P)- / 1,3,2,4-Thiazaphosphaboretidine-2-sulfide derivative / Tungsten complex, (3-amino-1,2,3-azaphosphaboriridine-P)-

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 λ^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 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, 196¹⁾. — 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 λ^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, 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 $\text{tmp}=\text{B}=\text{N}-i\text{Pr}$.

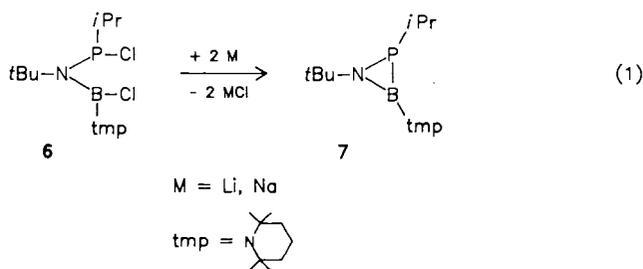
Dreigliedrige borhaltige Heterocyclen sind erst seit kurzem zugänglich²⁻⁸⁾. In den meisten Fällen ist eine kinetische Stabilisierung durch Einführung hinreichend sperriger Substituenten erforderlich. Dies gilt z. B. für die Azadiboriridine **1**^{3,4)} und die Diazaboriridine **2**^{3,5)}. Während Diphosphaboriridine **3** seit 1978 bekannt sind⁶⁾, entzogen sich Phosphadiboriridine **4** bisher der Isolierung; erhalten wurden ihre sechsgliedrige Dimeren⁷⁾. Bindeglied zwischen diesen Ringsystemen sind die Azaphosphaboriridine **5**, über die von uns bereits kurz berichtet worden war⁸⁾.



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 reagieren⁹⁾. Da weder Boraphosphene bekannt sind¹⁰⁾ noch derzeit eine einfache Erzeugung von Borylenen möglich scheint¹¹⁾, 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 erhältlich¹²⁾, 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 $\text{R}'\text{P}(\text{Cl})\text{NR}_2$ korrelieren¹³⁾.



Das Isopropyl-tetramethylpiperidino-Derivat **6** wird von Na/K-Legierung in Benzol zwar enthalogeneriert, jedoch weist das ¹¹B-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 $\text{tmp}=\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ ¹⁴⁾ anreichert. Somit ist das Azaphosphaboriridin **7** in Analogie zu Azaphosphoridinen¹⁵⁾ 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 BN_2P -Strukturelement ungewöhnlich¹⁶⁾ und bedeutet eine starke elektronische Absättigung des Bor-Atoms¹⁷⁾, wobei die exocyclische BN-Bindung nach dem ¹³C-NMR-Spektrum relativ wenig zur elektronischen Absättigung des Bor-Atoms beiträgt; die ¹³C-Resonanz für C-2,6 der tmp-Substituenten liegt nämlich bei $\delta = 53.8$ und zeigt damit nur eine vergleichsweise schwache BN- π -Wechselwirkung an.

$\delta^{31}\text{P}$ beträgt in **7** –91; dies ist typisch für ein P(III)-Atom in einem Dreiringssystem¹⁸⁾. 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 ¹³C-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 cm^{-1} liegenden Doppelbande der ^{10,11} 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-Methode¹⁹⁾. Abb. 1 enthält die ermittelten Parameter.

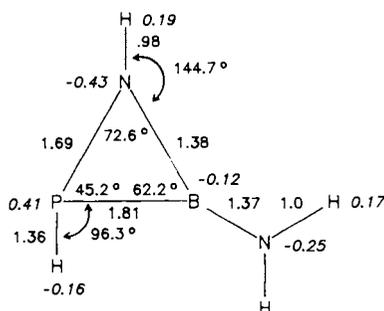


Abb. 1. Nach MNDO-III berechnete Molekülparameter des 3-Amino-1,2,3-azaphosphaboriridins **7** (Bindungslängen, Bindungswinkel und Nettoladungen)

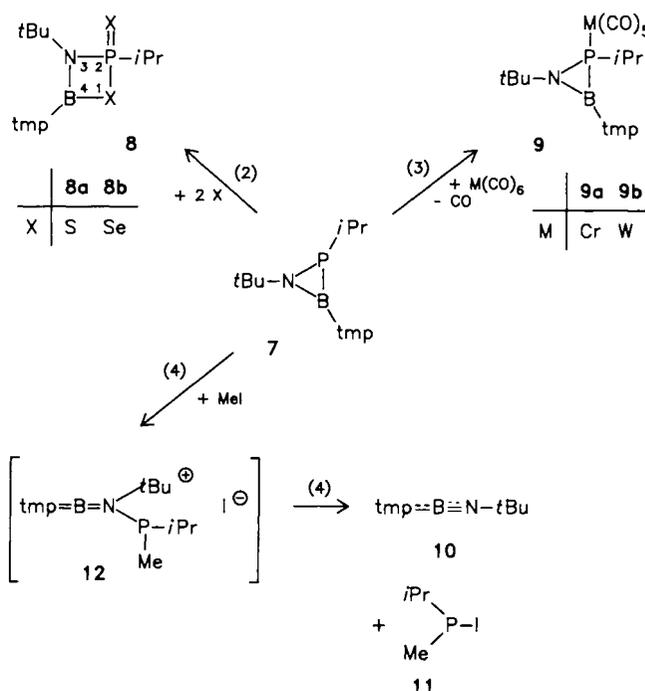
Charakteristisch für das System sind zwei relativ kurze BN-Bindungen. Die Wibergsche Bindungsordnung der Ring-BN-Bindung ergibt den Wert 1.35. Damit sollte diese Bindung deutlich stärker als in dem viergliedrigen 1,3,2,4-Azaphosphadiboretidin sein, deren Bindungslänge experi-

mentell zu 1.474 Å (Mittel der beiden BN-Bindungen) bestimmt wurde¹⁾. Sie entspricht damit einer der beiden BN-Bindungen in einem 2,3-Diamino-azadiboriridin³⁾. 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 Einfachbindung²⁰⁾. 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 λ^3 -P-enthaltenden Dreiringen zu instabilen Oxidationsprodukten^{18,21)}, während bei Vierringen die Oxidation des P(III) meist problemlos gelingt²²⁾.

Aus den Hexacarbonylen des Chroms und Wolframs erzeugte $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente lagern sich in Pentanlösung an den λ^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**²³⁾ 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 kann²⁴. 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 ¹¹B-Kerne im Vergleich mit **7** entschirmt ($\delta^{11}\text{B} = 37.3$ für **8a** und 36.8 für **8b**). Die δ -Werte entsprechen BN₂X-Strukturelementen (X = S, Se). Drastisch ändert sich hingegen die ³¹P-NMR-Verschiebung ($\delta^{31}\text{P} = 51.4$ für **8a**; 64.1 für **8b**). Den eindeutigen Strukturbeleg für **8b** erbringen die ⁷⁷Se-Satelliten im ³¹P-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)R₂-Verbindungen²⁵. Das ⁷⁷Se-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)₅Cr-Gruppe sogar eine um 2.4 ppm bessere Abschirmung. Die ³¹P-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 ¹³C-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)₃·Cr(CO)₅²⁶, (Me₂N)₂B-PPh₂·Cr(CO)₅²⁷ und Ph₃P·Cr(CO)₅²⁸ 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 H₂NB-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 N₂- oder Ar-Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel standen wasserfrei und N₂-gesättigt zur Verfügung. — Geräte: IR: Perkin-Elmer 325. — NMR: Jeol FX90, Bruker WP200 (Standards: ¹H, ¹³C TMS, intern; ¹¹B F₃B-OEt₂, extern; ³¹P 85proz. H₃PO₄, extern; ⁷⁷Se SeMe₂). — 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 HgCl₂ aktiviert wird, tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 10.8 g **6**¹⁰ in 20 ml Ether. Man wartet, bis die Reaktion anspringt und hält dann mehrere Tage unter Rückfluß²⁹. 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/10⁻³ Torr, jedoch besteht das Destillat aus einem Gemisch von **7** mit tmp = B≡N-tBu¹⁴, das aus der Flüssigkeit im Laufe von 6 Wochen als Diazadiboretidin (tmpB = NrBu)₂ 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).

C₁₆H₃₄BN₂P (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).

C₁₆H₃₄BN₂PS₂ (360.4) Ber. C 53.30 H 9.51 N 7.77
Gef.³⁰ 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).

C₁₆H₃₄BN₂PSe₂ (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)₆ (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 ≈ 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).

C₂₁H₃₄BCrN₂O₅P (488.3) Ber. C 51.66 H 7.02 N 5.74
Gef.³⁰ 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 CH_3I : In einem NMR-Röhrchen wurden 1.5 ml Pentan sowie je 0.2 mmol 7 und CH_3I eingefüllt. Die Lösung wurde nach 1 h NMR-spektroskopisch untersucht: $\delta^{11}\text{B}$: 4.1 ¹⁴⁾. — $\delta^{31}\text{P}$: 48 (R_2PI).

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

- ¹¹⁾ 195. Mitteilung: P. Kölle, H. Nöth, R. T. Paine, W. Rattay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1439.
- ²⁾ 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.
- ³⁾ 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.
- ⁴⁾ R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1988) 1913.
- ⁵⁾ U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 815.
- ⁶⁾ M. Baudler, A. Marx, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 355; M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** (1981) 18.
- ⁷⁾ P. Kölle, *Dissertation*, Univ. München, 1987.
- ⁸⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 475.
- ⁹⁾ P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- ¹⁰⁾ A. H. Cowley, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 129.
- ¹¹⁾ W. Maringgele, D. Bromm, A. Meller, *Tetrahedron* **44** (1988) 1053.
- ¹²⁾ 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.
- ¹³⁾ V. Mark, V. C. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5** (1980) 755.
- ¹⁴⁾ H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.
- ¹⁵⁾ E. Niecke, A. Nickloweit, R. Rüger, B. Krebs, H. Greve, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1967) 1566.
- ¹⁶⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.) Springer Verlag, Heidelberg, New York 1978.
- ¹⁷⁾ $\delta^{11}\text{B}$ ist kaum temperaturabhängig d.h. die gute Abschirmung geht nicht auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen zurück.
- ¹⁸⁾ M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 755.
- ¹⁹⁾ 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.
- ²⁰⁾ 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).
- ²¹⁾ A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4700.
- ²²⁾ 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.
- ²³⁾ E. A. Monin, Z. S. Novikova, M. M. Kabachnik, A. I. Lutsenko, I. F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR* **55** (1985) 2327.
- ²⁴⁾ H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2144; A. Brandl, H. Nöth, *ibid.* **121** (1988) 1321; A. Brandl, *Dissertation*, Univ. München, 1987.
- ²⁵⁾ R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, New York, San Francisco 1978.
- ²⁶⁾ M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1529.
- ²⁷⁾ H. Nöth, S. N. Sze, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1313; W. S. Sze, *Dissertation*, Univ. München, 1974.
- ²⁸⁾ F. A. Cotton, C. S. Kraihanzl, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1966) 4432.
- ²⁹⁾ Bei sehr feinteiligen Li-Pulver begann die Enthalogenerierung so heftig, daß auf -60°C gekühlt werden mußte. Der Reaktionsfortschritt läßt sich sowohl ^{11}B - als auch ^{31}P -NMR-spektroskopisch leicht verfolgen.
- ³⁰⁾ Obgleich eine NMR-spektroskopisch reine Verbindung vorlag, bereitete die Elementaranalyse Schwierigkeiten.

[245/88]