

Reaktionen eines Amino-imino-borans mit Phosphin-, Phosphon- und Phosphorsäuren

Heinrich Nöth* und Jürgen Schübel

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

Eingegangen am 18. Januar 1991

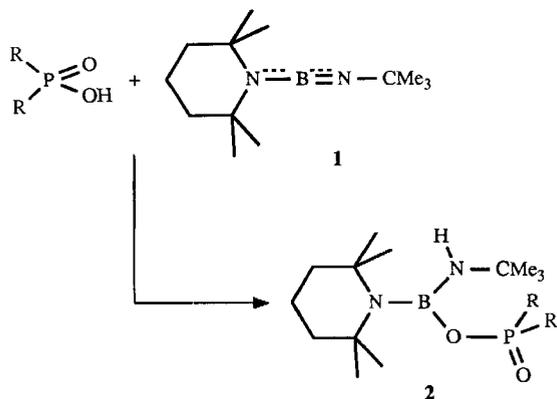
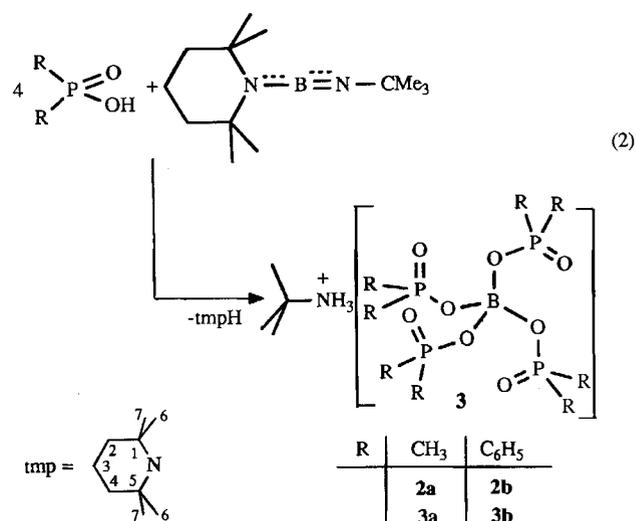
Key Words: Boranes, (*tert*-butylamino)(diorganylphosphinoyloxy)(tetramethylpiperidino)- / Borates, (*tert*-butylammonium)-tetrakis(dimethylphosphinoyloxy)- / Phosponates, bis[*tert*-butylamino)(tetramethylpiperidino)boryl] / Phosphate, tris[*tert*-butylamino)(tetramethylpiperidino)boryl]

Reactions of an Amino Imino Borane with Phosphinic, Phosphonic, and Phosphoric Acids

Controlled 1:1 reactions of $R_2P(O)OH$ with $tmp-B=NtBu$ (**1**) ($tmp = 2,2,6,6$ -tetramethylpiperidino group) in hexane leads to $R_2P(O)OB(tmp)NHtBu$ (**2**). In most other cases mixtures of **2** with other products are obtained. Application of a 4:1 ratio of $Me_2P(O)OH$ and **1** results in the formation of pure $[tBuNH_3][B(OP(O)Me_2)_4]$ (**3**). Reaction of phosphonic acids with **1** in hexane at about $-30^\circ C$ leads preferentially to the addition of the acid to produce $RP(O)[OB(tmp)NHtBu]_2$ (**4**),

while H_3PO_4 reacts with **1** to yield $OP[OB(tmp)NHtBu]_3$ (**6**). Species containing tetracoordinated boron atoms are formed as well in dichloromethane as a solvent. Spectral data for the compounds **2**, **4**, and **6** reveal three-coordinate boron atoms, confirmed by an X-ray structure analysis of **2a** ($R = CH_3$). This compound displays a fairly large B-O-P bond angle, $140.6(3)^\circ$.

Amino-imino-borane $R_2N-B=NR'$ addieren wie Iminoborane $RB=NR'$ rasch protonenaktive Verbindungen HX ($X = Cl, Br, OR, SR, NH_2, NHR, NR_2, RCO_2$) an die BN-Dreifachbindung unter Bildung von Aminoboranen $R(X)B-NHR'$ ($R = NR_2, R$)²⁾. Aminosäuren werden dabei doppelt boriert, nämlich an der Amino- und Carbonsäure-Funktion³⁾, d. h. die Additionsgeschwindigkeiten dieser funktionellen Gruppen an $tmp-B=N-CMe_3$ (**1**) ($tmp = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidino-Gruppe) unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Gleiches gilt auch für Carbonsäureamide⁴⁾. Bei der Umsetzung von Carbonsäuren mit **1** beobachtet man außer der Addition eine Spaltung der BN-Bindungen unter Bildung von Tetracarboxylatoboraten⁵⁾. Aus diesem Grunde interessierte uns das Verhalten anderer Sauerstoffsäuren gegenüber **1**. Wir berichten hier



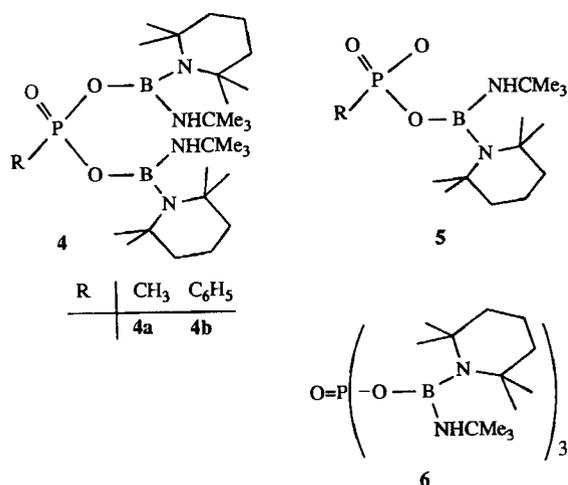
über Reaktionen dieses Amino-imino-borans mit Phosphorsäuren.

Präparative Ergebnisse

Phosphinsäuren $R_2P(O)OH$ reagieren mit **1** bereits bei $-30^\circ C$. Die Umsetzungen liefern gemäß Gl. (1) *O*-borierte Phosphinsäuren **2**. Daneben läuft aber auch eine Umsetzung nach Gl. (2) ab, die zu Tetrakis(diorganylphosphinoyloxy)-boraten **3** führt, die als *tert*-Butyl-ammoniumsalze anfallen.

Während bei der Einwirkung von **1** auf 4 Mol $R_2P(O)OH$ in Hexan das Salz **3a** in 65proz. Ausbeute isoliert werden

kann, erhält man bei allen anderen Molverhältnissen stets Gemische von **2a** mit **3a** und nicht umgesetzter Säure. Zur Reindarstellung von **2a** sind daher die Versuchsbedingungen genau einzuhalten, wie zahlreiche Versuche unter Variation von Stöchiometrie, Temperatur, Konzentration, Zutropfgeschwindigkeit und Lösungsmittel gezeigt haben⁶⁾. **2b** ist wegen seiner besseren Löslichkeit in Hexan leichter als **2a** zugänglich. Die zu den Boraten **3** führenden Reaktionen werden durch Dichlormethan als polares Lösungsmittel begünstigt⁶⁾. **3b** wurde nur ¹¹B-NMR-spektroskopisch identifiziert.



Umsetzungen der Phosphonsäuren $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit **1** führen ebenfalls zur Bildung von Produkten mit tetrakoordiniertem Bor neben den isolierten Ver-

bindungen vom Typ **4**. Auch bei Variation der Versuchsbedingungen ließen sich mono-*O*-borierte Phosphonsäuren **5** weder gewinnen noch nachweisen. Diesem Verhalten der Phosphonsäuren schließt sich Orthophosphorsäure an. Unabhängig von Stöchiometrie und Lösungsmittel ist die tri-*O*-borierte Orthophosphorsäure **6** die einzige in reiner Form isolierbare Verbindung. Ferner entsteht ein Produkt mit tetrakoordiniertem Bor, dessen Anteil bei Umsetzung im Molverhältnis $1 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$ in CH_2Cl_2 -Lösung 50 Mol-% beträgt. In Hexan-Lösung liegt hingegen nur **6** vor.

Spektroskopische Charakterisierung

NMR-Spektren

Die Verbindungen **2**, **4** und **6** enthalten dreifach koordinierte Bor-Atome. $\delta^{11}\text{B}$ variiert in Dichlormethan-Lösung im Bereich von $\delta = 22-24$ (Vgl. Tab. 1). Dies entspricht chemischen Verschiebungen, wie sie von Verbindungen mit BN_2O -Strukturelementen bekannt sind^{5,7,8)}. Verglichen mit $\delta^{31}\text{P}$ der Phosphorsäuren⁹⁾ erbringt ihre Borierung einen Abschirmungsgewinn am P-Kern um 16–24 ppm. Aussagen zur Konformation ermöglichen diese Daten nicht. Die $\delta^1\text{H}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können darüber aber eventuell Auskunft geben. Wie die in Tab. 1 zusammengestellten Daten lehren, sind diese in einem zu diskutierenden Punkt nicht widerspruchsfrei zu interpretieren.

Die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe in den beiden Verbindungen **2** ergibt im ¹H-NMR-Spektrum jeweils nur ein Singulett für die vier Methylgruppen. Dies gilt auch für **6**, während bei den Verbindungen **4** zwei Signale gleicher Intensität im Spektrum vorliegen. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** treten hingegen zwei Signale für tmp-Methyl-Grup-

Tab. 1. NMR-Daten der Verbindungen **2**, **4** und **6** in CH_2Cl_2 -Lösung, δ -Werte in ppm, *J* in Hz

	$\delta^1\text{H}$						$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	
	$\text{H}^{6,7}$	CMe_3	H^{2-4}	NH	PR_2	PC	C^3	$\text{C}^{6,7}$	CMe_3	$\text{C}^{2,4}$	$\text{CMe}_3 \text{C}^{1,5}$			
2a	1.14	1.21	1.26- 1.33	3.41	1.54 a)	18.3 b)	18.4	31.3 30.9	31.9	39.6	48.8	50.9	23.8	38.4
2b	1.10	1.22	1.36- 1.59	4.00	7.39- 7.45 7.70- 7.84	128.1 131.5 131.6 c)	18.5	31.0	32.3	39.1	49.3	50.8	22.2	20.4
4a	1.15 1.19	1.23	1.35- 1.77	3.68	1.62 d)	18.5 e)	18.5	31.0	32.1	39.4	48.8	50.8	22.7	8.1
4b	1.04 1.12	1.23	1.27- 1.52	4.22	7.32- 7.44 7.77- 8.03	127.8 131.1 131.8 f)	18.5	30.9	32.2	39.0	49.0	50.6	23.9	-0.7
6	1.19	1.25	1.36- 1.60	4.77	-	-	18.6	31.5 30.8	32.5	38.9	49.2	50.6	23.3	-23.6
3a	-	1.28	-	8.2	1.43 g)	17.1 h)	-	-	27.8	-	-	55.6	-2.6	42.1

Kopplungskonstanten ³¹P¹H: ^{a)} 14.2. — ^{d)} 14.3. — ^{e)} 14.4. — Kopplungskonstanten ³¹P¹³C: ^{b)} 95.6. — ^{c)} 13.2 zum Signal 128.1, 11.0 zum Signal 131.6. — ^{f)} Breit. — ^{g)} 15.1 zu Signal 127.8, 2.5 zu Signal 131.1, 101.1 zu Signal 131.8. — ^{h)} 97.5.

pen auf, in **2b** werden sie jedoch durch ein Singulett-Signal repräsentiert. Das Auftreten von einem Dublett für die Methylgruppen in **2a** durch eine $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -Fernkopplung kann ausgeschlossen werden, zumal auch keine $^{31}\text{P}^{13}\text{C}$ -Kopplung beobachtbar ist. Hinzu kommt, daß die *tert*-Butylamino-Gruppe nur durch einen Satz von Signalen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum repräsentiert wird. Der überwiegenden Teil der Befunde spricht somit für freie Rotation um die BN-Bindungen in den Verbindungen **2**.

Ähnliches trifft auch für **4a, b** zu. Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Methyl-tmp-Gruppen registriert, während in den ^{13}C -NMR-Spektren hierfür jeweils ein Singulett vorliegt. Ferner führen die C-Atome C-1,5 und C-2,4 jeweils nur zu einem einzigen Signal, was die magnetische und chemische Äquivalenz der beiden tmp-Gruppen belegt. Dies legt nahe, daß unter den Meßbedingungen im ^1H -NMR-Spektrum noch eine Rotationsbehinderung um die betreffenden BN-Bindungen erkennbar ist, aber nicht mehr im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren wurde nicht gemessen.

Für **6** liegen die Verhältnisse umgekehrt wie bei **4**: ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum (relativ breites Signal), aber zwei Signale für die Methylgruppen von tmp im ^{13}C -NMR-Spektrum. In **2, 4** und **6** weisen sich die *tert*-Butylamino-Gruppen durch einen einzigen Signalsatz aus. Somit gibt es keine Vorzugskonformation, die durch N–H...N- oder N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt wären.

Die NH-Protonen in den untersuchten Verbindungen sind im ^1H -NMR-Spektrum durch jeweils ein breites Signal zu erkennen. Die beobachtbare Tieffeldverschiebung in der Reihe $2 < 4 < 6$ legt zunehmenden aciden Charakter dieser Protonen nahe.

Massenspektren

Für alle Verbindungen **2, 4** und **6** ist die sehr kleine relative Intensität ($< 1\%$) des Molekül-Ions charakteristisch, ferner der Verlust einer Methylgruppe aus M^+ . Dieser ist bei **2a** besonders ausgeprägt, Hinweis darauf, daß hier die Methylgruppe bevorzugt vom Phosphor-Atom abgelöst wird¹⁰, während diese sonst aus der tmp-Gruppe stammt. Andererseits bricht bei **2a** auch die PO-Bindung, da das Fragment Me_2PO^+ mit relativ hoher Intensität vorkommt. Diese Art der Fragmentierung ist für Dimethylphosphin-säure-Derivate gut bekannt¹⁰. Basispeak bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von **2b** ist das Boroxan-Kation $\text{O}=\text{BNHC}(\text{CH}_3)_2^+$.

Beim Zerfall von M^+ der Verbindungen **4** dominiert die Bildung des Diaminobor-Kations $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{B}=\text{tmp}^+$, ein Teilchen, das nur unter Bruch der starken BO-Bindung entstehen kann, während die P-haltigen Fragmente bevorzugt als Neutralteilchen austreten.

Im Prinzip gleiches gilt auch für den Zerfall von **6**. Das Molekül-Ion verliert hauptsächlich Methyl- und tmp-Gruppen, ferner das Amino-imino-boran **1**. Basispeak ist in diesem Fall das Kation $[\text{tmpH} - \text{CH}_3]^+$, wobei auch tmpH^+ (12%) und tmp^+ (11.7%) in erheblichem Umfang nachweisbar sind.

Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Obleich die NMR-Daten der Verbindungen **2, 4**, und **6** deren Konstitution zweifelsfrei belegen, sollte eine Röntgenstrukturuntersuchung klären, ob Wasserstoffbrückenbindungen im festen Zustand bei der Einstellung einer bestimmten Konformation eine Rolle spielen. Abb. 1 zeigt den ORTEP-Plot für das **2a**-Molekül im festen Zustand.

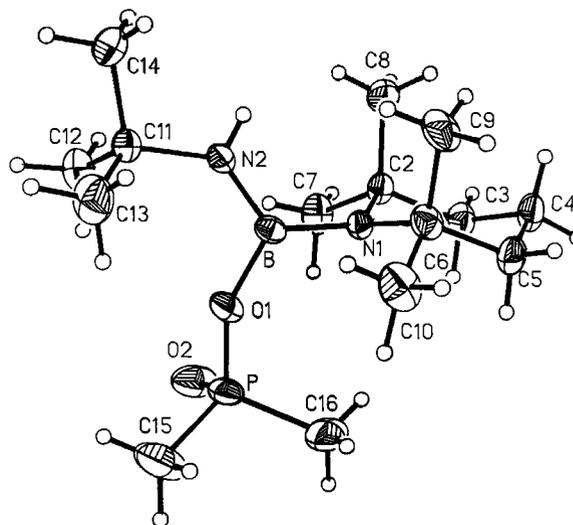


Abb. 1. ORTEP-Plot eines **2a**-Moleküls. Ausgewählte Bindungsabstände (in Å): B–N1 1.453(6), B–N2 1.392(6), B–O1 1.399(6), N1–C2 1.496(6), N1–C6 1.485(6), N2–C11 1.470(6), P–O1 1.579(6), P–O2 1.450(6), P–C15 1.772(8), P–C16 1.788(8), N2–H 0.77(4). Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad): N1–B–N2 123.0(3), N1–B–O1 121.7(3), N2–B–O1 115.3(3), B–N1–C2 118.5(3), B–N1–C6 117.6(3), C2–N1–C6 118.5(3), B–N2–C11 132.9(3), B–N2–H 118(3), C1–N2–H 109(3), O1–P–O2 113.8(2), O1–P–C15 102.3(3), O1–P–C16 109.0(3), O2–P–C15 112.6(3), O2–P–C16 112.9(3), C15–P–C16 105.5(4), B–O1–P 140.6(3)

Bereits an der Stellung des NH-Protons kann man erkennen, daß dieses weder zu einer intra- noch intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen neigt. Tatsächlich sind die kürzesten intermolekularen Abstände H...H- oder H...O-Kontakte, letztere ausgehend von den H-Atomen der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe.

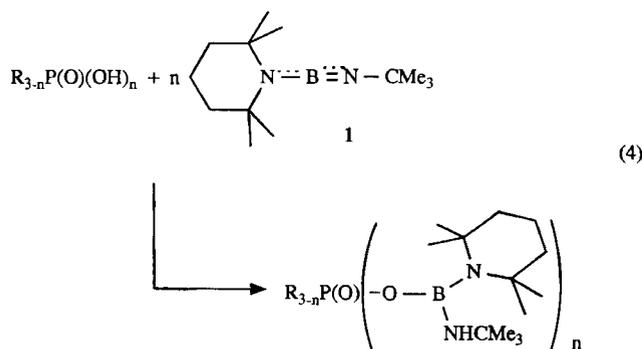
Das Boratom in **2a** ist, wie zu erwarten, von zwei N-Atomen und einem O-Atom coplanar umgeben. Dabei ist die B–N2-Bindung deutlich kürzer als die B–N1-Bindung, eine Folge der unterschiedlichen Verdrillung der CNB-Ebenen in Bezug auf die zentral BN_2O -Ebene. So beträgt der Interplanar-Winkel für die C(11)N(2)B-Ebene zur BN(1)N(2)O(1)-Ebene nur 3.5°, die der C(6)N(1)B-Ebene jedoch 82.1°. Während die Summe der Bindungswinkel an N2 360° beträgt und ein erheblich aufgeweiteter C11–N2–B-Bindungswinkel von 132.9° vorliegt, ist der N1-Stickstoff deutlich pyramidalisiert (Winkelsumme = 354.6°). Verdrillung und Pyramidalisierung schwächen somit den π -Bindungsanteil in der B–N2-Bindung, erkenntlich am langen B–N-Abstand^{3,11}.

Die B–O1-Bindung liegt mit 1.399 Å im Bereich bekannter B–O-Bindungslängen zum dreifach koordinierten

Bor¹². Sie entspricht etwa dem in *B*-Phenylbenzodioxaborol (1.394 Å)¹³, ist jedoch kürzer als die 1.432(4) Å lange B–O-Bindung in einem 1,3,2-Oxazaborolidin-Derivat³, das wie **2a** ein BN₂O-Strukturelement enthält. Danach käme der B–O-Bindung in **2a** ein höherer π -Bindungsgrad zu. Dies unterstreicht der beachtlich aufgeweitete P–O1–B-Bindungswinkel. Aus den intramolekularen C–C- und C–O-Abständen läßt sich kein sterischer Zwang zur Winkelaufweitung ablesen. Nicht ungewöhnlich ist, daß zwei ziemlich unterschiedliche P–O-Abstände beobachtet werden. Die P–O2-Bindung entspricht mit 1.450(6) Å einer Phosphinoyl-Gruppe, die P–O1-Bindung hingegen dem Abstand zu einer Ester-Funktion¹⁴. Beide PC-Bindungen sind gleich lang und bieten keine Besonderheit¹².

Diskussion

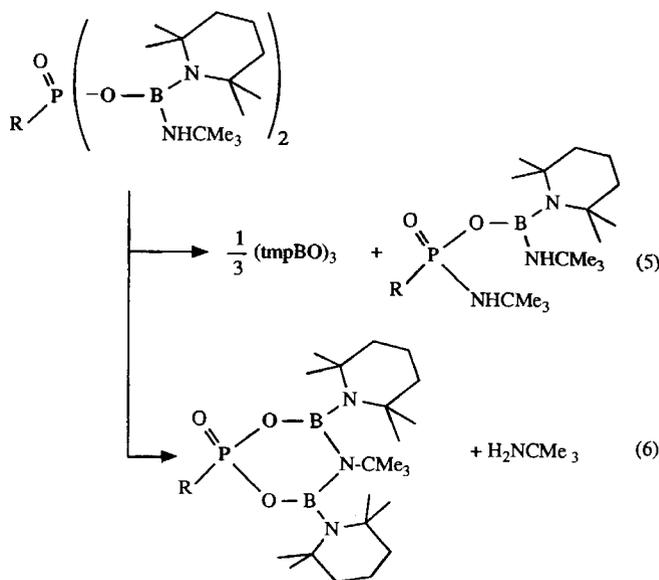
Das Amino-imino-boran **1** reagiert mit den Protonsäuren R₂P(O)OH, RP(O)(OH)₂ und OP(OH)₃ stets unter Übertragung eine Protons auf die *t*BuN-Gruppe von **1** gemäß der allgemeinen Gleichung (4). Da keine partiell boriierten Phosphorsäuren nachgewiesen oder isoliert werden konnten, trotz Variation der Versuchsbedingungen, kann sich die Additions-geschwindigkeit der Monoborierung von jener der Di- und Triborierung nicht wesentlich unterscheiden. In dieser Hinsicht gleicht das Reaktionsverhalten jenem der Aminosäuren³.



In Konkurrenz zur Borierung tritt jedoch die BN-Spaltung, die von den Borierungsprodukten **2**, **4** und **6** ausgehen dürfte. Isoliert und charakterisiert wurde allerdings nur **3a**. Wahrscheinlich entstehen auch bei den Umsetzungen von **1** mit den Phosphonsäuren und Phosphorsäure analoge Borate¹⁵, jedoch muß deren Zusammensetzung und Konstitution noch geklärt werden. Dies bedarf u. a. zunächst noch die Entwicklung geeigneter Trennverfahren. Die BN-Spaltung wird durch das polare Lösungsmittel Dichlormethan begünstigt, in dem sich die Säuren wesentlich besser als in Hexan lösen. Dadurch liegt in letzterem **1** stets im Überschuß vor, so daß die BN-Spaltung kaum zum Zuge kommt.

Nicht beobachtet werden Substituentenaustauschreaktionen nach Gleichung (5) oder Kondensationsreaktionen nach Gleichung (6). Reaktionen vom Typ (5) sind bei Alkoxyamino-boranen¹⁶ oder Diaminoboranen¹⁷ bekannt. Sie unterbleiben hier ebenso wie bei den Produkten der Borierung

von Carbonsäuren⁵ und Carbonsäureamiden³, wahrscheinlich aufgrund der sterischen Abschirmung der Bor-Atome in Analogie zur Stabilität von Diamino(organyloxy)boranen tmp(Me₃CNH)BOR⁵. Andererseits kann die sterische Belastung nicht sehr groß sein, da drei tmp(Me₃CNH)B-Gruppen in die Orthophosphorsäure zu **6** eingeführt werden können.



Bemerkenswert ist auch, daß die Säuren so rasch mit **1** reagieren, daß eine protonengetriebene Amin-Eliminierung, beispielsweise nach Gleichung (6), unterbleibt.

Während im festen **2a** die Rotationen um die BN-Bindungen eingefroren sind und in der dort vorliegenden Konformation alle vier Methylsubstituenten der tmp-Gruppe nicht symmetrie-äquivalent sind, findet man in Lösung Äquivalenz, freier Rotation um die BN-Bindungen entsprechend. Dies ist nicht ungewöhnlich, da die Rotationsbarriere um die BN-Bindung mit etwa 50–70 kJ/mol in Aminoboranen R₂N–BX₂ nicht allzu hoch ist und durch weitere, zur π -Bindung geeignete Substituenten, wie es hier der Fall ist, herabgesetzt wird. In Übereinstimmung damit steht auch die lange B–N1-Bindung in **2a**. Die nahezu orthogonale Einstellung der C2–N1–C6-Ebene zur BN₂O-Ebene weist auf eine B(sp²)–N(sp²)-Einfachbindung hin¹⁸, die in einer Reihe sterisch belasteter Aminoboran-Moleküle beobachtet wird. Durch die Verdrillung erfolgt eine sterische Entlastung im Molekül unter Verlust an π -Bindungsenergie.

Typisch für die neuen Verbindungen¹⁹ ist ihr Zerfall im Massenspektrometer unter Bildung des Diaminobor-Kations (Me₃C)HN=N=tmp⁺, dem Allen-Struktur zukommen sollte²⁰. Die Bildungstendenz derartiger Kationen ist beträchtlich²¹, was auch daraus hervorgeht, daß sie im vorliegenden Fall nur unter Bruch der thermodynamisch besonders stabilen BO-Bindung entstehen können. Andererseits belegt die Bildung von **3**, daß in Lösung die BN-Bindungen der Borierungsprodukte leicht protolytisch angegriffen werden unter Erhalt von BO-Bindungen.

Die Umsetzungen von **1** mit Aminosäuren³, Säureamiden⁴ und den Phosphorsäuren zeigen, daß letztere mit

1 als Reagens sehr leicht und effizient boriiert werden. Dies läßt erwarten, daß auch weitere biogene Moleküle mit **1** bzw. ¹⁰B-markiertem **1** borierbar sind. Derartige Verbindungen können für die Bor-Neutroneneinfang-Therapie²²⁾ von Interesse sein.

Für die Förderung unserer Arbeiten durch den *Fonds der Chemischen Industrie*, die *BASF-Aktiengesellschaft* und die *Chemetall GmbH* danken wir herzlich. Herrn Dr. St. Böck, Frau G. Kieseeweter, Frau G. Ewald sowie Herrn K. Schönauer gilt unser Dank für die gewissenhafte Durchführung zahlreicher Messungen und Analysen.

Experimenteller Teil

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen, vor allem von **1**, erfordern das Arbeiten unter Feuchtigkeitsschutz, d. h. die Verwendung wasserfreier Lösemittel und von N₂-Schutzgas. Zur Kontrolle der Reaktionsabläufe diente vor allem die ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie. — NMR: Jeol FX90, Bruker AC200, Jeol GSX270. — IR: Perkin-Elmer 325 (Nujol-Hostaffon-Suspensionen). — MS: Varian-Gerät CH7 (Elektronenstoßionisation 70 eV). — Röntgenstrukturanalyse: Nicolet-Vierkreisdiffraktometer R3. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor unseres Instituts.

Dimethylphosphinsäure erhielten wir nach Lit.²³⁾, (*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran nach Lit.²⁴⁾ Abzentrifugieren unlöslicher Produkte anstelle von Filtrieren führte in kürzerer Zeit zu höheren Ausbeuten an **1** (> 70%). Alle anderen Ausgangsverbindungen wurden über den Handel bezogen.

(*tert*-Butylamino)(dimethylphosphinoxy)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2a**): 3.3 mmol **1** in 32 ml Hexan werden unter Rühren in 1 min zu einer –30°C kalten Mischung von 300 mg (CH₃)₂P(O)OH (3.2 mmol) und 40 ml Hexan getropft. Im Laufe der Zeit bildet sich ein Niederschlag, der nach 20stdg. Rühren abgetrennt wird. Nach Einengen des Filtrats im Vak. (40 Torr, 20°C) auf 3/4 seines Volumens kristallisieren bei –18°C in 18 h 700 mg **2a** (75%) aus. Umlösen aus Pentan liefert Kristalle vom Schmp. 50–52°C. — MS (*m/z*, relat. Intensität in %): M⁺ (316, 4.2), M⁺ – Me (301, 100), M⁺ – NHMe₃ (244, 2.6), tmpBNHMe₃⁺ (223, 2.6), M⁺ – tmp (176, 93.2), tmpH⁺ – Me (126, 26), Me₂PO⁺ (77, 36.5), Me₂CCH₂⁺ (56, 9.4), PO⁺ (47, 1)

C₁₅H₃₄BN₂O₂P (316.2) Ber. C 56.97 H 10.84 N 8.86
Gef. C 54.42 H 10.69 N 8.37

tert-Butylammonium-tetrakis(dimethylphosphinoxy)borat (**3a**): Wie vorstehend wird eine Lösung von 2.0 mmol **1** in 27.9 ml Hexan unter Rühren bei –25°C in 2 min zu 800 mg (CH₃)₂P(O)OH in 40 ml Hexan getropft. Es wird 3.3 h gerührt, dann das Unlösliche abgetrennt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 600 mg **3a** (65%).

C₁₂H₃₆BNO₈P₄ (457.1) Ber. C 31.53 H 7.94 N 3.06
Gef. C 32.16 H 7.31 N 2.99

(*tert*-Butylamino)(diphenylphosphinoxy)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2b**): Zu einer Lösung von 400 mg Diphenylphosphinsäure in 40 ml Dichlormethan tropft man bei –20°C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 2.0 mmol **1** in Hexan/Dichlormethan (1:7). Während des Rührens (5 h bei –15 bis –10°C, 1 d bei –18°C) fällt ein Produkt aus, das abgetrennt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat i. Vak. wird der Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt bei –18°C **2b** aus. Eine zweite Fraktion wird nach Einengen der Mutterlauge gewonnen (3 d bei –18°C). Gesamtausb. 400 mg **2b** (42%), Schmp.

45–47°C. — Eine analoge Umsetzung nur in Hexan führte bei gleicher Ansatzgröße zu 500 mg **2b** (60%), Schmp. 49–52°C. — MS (*m/z*, %): M⁺ (440, 1.7), M⁺ – Me (425, 65.5), M⁺ – tmp (300, 43.9), M⁺ – tmpH (299, 9), Ph₂P(O)OBNC(Me)CH₂⁺ (284, 7.8), Ph₂P(O)OBNH₂⁺ (244, 18.2), Ph₃PO⁺ (201, 29.1), tmpH⁺ (141, 4.7), tmpH⁺ – Me (126, 79.7), Ph⁺ (77, 8.1), Me₂CCH₂⁺ (56, 16.8), PO⁺ (47, 24.4).

C₂₅H₃₈BN₂O₂P (449.4) Ber. C 68.19 H 8.70 N 6.36
Gef. C 67.25 H 8.76 N 6.05

Bis[*tert*-butylamino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]-methylphosphonat (**4a**): Wie bei der Darstellung von **2a** setzt man 300 mg MeP(O)(OH)₂ (3.2 mmol) in 40 ml Hexan mit 6.6 mmol **1** in 39 ml Hexan um. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem kristallisiert **4a** aus dem eingeeengten Filtrat bei –18°C. Ausb. 1.3 g **4a** (80%), Schmp. 96–98°C. — MS (*m/z*, %): M⁺ (540, 0.8), M⁺ – Me (525, 57.8), M⁺ – C₈H₁₆ (428, 15.7), M⁺ – tmpBNMe₃ (318, 0.6), MeP(O)(OH)OBNCMe₃(tmp)⁺ – Me (288, 3.3), M⁺ – 2tmp (260, 1.4), tmpBNHMe₃⁺ (223, 44.6), MeP(O)(OH)OBNCMe₃⁺ (177, 1.5), MeP(O)OH(OBNC₂H₄)⁺ (148, 4.1), tmpH⁺ – Me (126, 78.4), MePO₃BH₂⁺ (107, 8.8), MeP(O)(OH)₂⁺ (96, 3.1), C₄H₇N (69, 100).

C₂₇H₅₉B₂N₄O₃P (540.4) Ber. C 60.01 H 11.01 N 10.37
Gef. C 59.85 H 11.30 N 10.59

Bis[*tert*-butylamino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]-phenylphosphonat (**4b**): Wie vorstehend werden 500 mg C₆H₅P(O)(OH)₂ (3.6 mmol) und 40 ml Hexan mit 3.6 mmol **1** in 25 ml Hexan umgesetzt. Nach 4 h wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und das Unlösliche abgetrennt. Aus dem Filtrat werden bei –18°C 900 mg **4a** (77%) in farblosen Kristallen erhalten, Schmp. 102–104°C. — MS (*m/z*, %): M⁺ (602, 0.8), M⁺ – Me (587, 37.6), M⁺ – tmp (462, 2.9), M⁺ – tmp – Me (447, 43.5), PhP(O)(OBNCMe₃)₂⁺ (322, 3.5), PhP(O)(OBNCMe₃)₂(OBNCMe₃CH₂)⁺ (306, 12.3), tmpBNHMe₃⁺ (223, 31), tmpBNHMe₃⁺ (207, 19.4), tmpH⁺ – Me (126, 100), Ph⁺ (77, 3.5).

C₃₂H₆₁B₂N₄O₃P (602.5) Ber. C 63.80 H 10.21 N 9.30
Gef. C 62.91 H 10.67 N 9.25

Tris[*tert*-butylamino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]-phosphat (**6**): 100 mg feinstgepulverte wasserfreie Orthophosphorsäure werden in 40 ml Hexan unter Rühren aufgeschlämmt und bei –30°C mit einer Lösung von 3 mmol **1** in 25 ml Hexan in 5 min versetzt. Man läßt 28 h rühren, fügt dann 10 ml Dichlormethan zu und rührt weitere 20 h. Die danach klare Lösung wird i. Vak. auf etwa 8 ml eingeeengt. Bei –18°C kristallisieren 600 mg **6** (80%) aus der Lösung; Schmp. 184–186°C.

C₃₉H₈₄B₃N₆O₄P (764.5) Ber. C 61.27 H 11.07 N 10.99
Gef. C 59.40 H 11.46 N 10.63

Röntgenstrukturanalyse²⁵⁾ von **2a**: Kristalldaten: C₁₅H₃₄BN₂O₂P, *M_r* = 316.2, farblose Einkristalle aus Hexan, 0.6 × 0.4 × 0.4 mm, monoklin, *a* = 11.925(3), *b* = 13.913(4), *c* = 12.096(4) Å, β = 92.38(2)°, *V* = 2005 Å³, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *Z* = 4, *F*(000) = 692, μ = 1.4 cm^{–1}. — Datensammlung: Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, 2θ-Bereich: 3–48° in 0 < *h* < 14, 0 < *k* < 16, –14 < *l* < 14, Messung von zwei Kontrollreflexen nach je 48 Intensitätsmessungen, Variation der Intensitäten der Kontrollreflexe maximal 1%, Reflexbreite < 0.8°, Meßgeschwindigkeit variabel von 1.7–29.3°/min, 3244 gemessene Reflexe, davon 2996 symmetrieunabhängig mit *I* > 3σ(*I*). — Strukturlösung: Direkte Methoden des SHELXTL-Plus-Programmpaketes, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, isotrope der Wasserstoffatome (Reitermodell), Reflexe-Parameter-Verhältnis = 8.42, *R* =

0.0751, $R_w = 0.0923$ mit $1/w = \sigma^2 F + 0.0017F^2$, Restelektronendichte: max. 0.26, min. $-0.27 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Tab. 2 enthält die Ortskoordinaten.

Tab. 2. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) der Verbindung **2a** und U_{eq} -Werte ($\times 10^3 \text{\AA}^2$). Äquivalente isotrope U sind als ein Drittel der Spur des pur des \AA^2). Äquivalente isotrope U sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

	x	y	z	U_{eq}
B	2608(3)	9809(3)	3182(3)	43(1)
N(1)	1892(2)	10622(2)	2885(2)	41(1)
C(2)	0841(3)	10444(2)	2200(3)	49(1)
C(3)	0506(4)	11364(3)	1590(3)	68(1)
C(4)	0443(4)	12227(3)	2341(4)	71(1)
C(5)	1552(4)	12362(3)	2964(4)	70(1)
C(6)	1938(3)	11470(2)	3632(3)	56(1)
C(7)	1096(4)	9674(3)	1362(3)	69(1)
C(8)	-164(3)	10087(3)	2856(5)	72(2)
C(9)	1253(4)	11366(4)	4667(3)	77(2)
C(10)	3157(4)	11633(4)	4023(5)	84(2)
N(2)	2327(2)	9123(2)	3961(2)	47(1)
C(11)	2881(3)	8239(2)	4366(3)	52(1)
C(12)	2957(4)	7517(3)	3435(4)	80(2)
C(13)	4034(4)	8455(4)	4862(5)	91(2)
C(14)	2148(4)	7797(3)	5238(4)	89(2)
P	4265(1)	9853(1)	1603(1)	66(1)
O(1)	3654(2)	9681(2)	2720(2)	69(1)
O(2)	3923(3)	9191(2)	0728(3)	93(1)
C(15)	5705(5)	9711(6)	2036(6)	116(3)
C(16)	4102(6)	11058(4)	1210(6)	109(3)

CAS-Registry-Nummern

1: 89201-97-8 / **2a**: 133673-70-8 / **2b**: 133673-71-9 / **3a**: 133673-75-3 / **3b**: 133673-77-5 / **4a**: 133673-72-0 / **4b**: 133673-73-1 / **6**: 133699-12-4 / $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$: 3283-12-3 / $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$: 1707-03-5 / $\text{MeP}(\text{O})(\text{OH})_2$: 993-13-5 / $\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})_2$: 1571-33-1 / H_3PO_4 : 7664-38-2

- ¹⁾ 207. Mitteilung: G. Linti, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **593** (1991) 124.
²⁾ H. Nöth, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1603; P. Paetzold, *Adv. Inorg. Radiochem.* **31** (1987) 123.

- ³⁾ G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 953.
⁴⁾ A. Brandl, G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 63.
⁵⁾ A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.
⁶⁾ J. Schübel, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1989.
⁷⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR - Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1978; H. Nöth, E. Striedl, Datenbank B-Base, *Software-Entwicklungen Chemie* **3** (1989) 101.
⁸⁾ A. Meller, W. Maringelc, *J. Organomet. Chem.* **188** (1980) 401; P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205; H. Nöth, B. Rasthofer, *ibid.* **119** (1986) 2075.
⁹⁾ M. M. Crutchfield, C. H. Duncan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *P³¹ Nuclear Magnetic Resonance*, Bd. 5, *Topics in Phosphorus Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, London, 1967.
¹⁰⁾ F. Seel, K.-D. Velleman, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2972; P. Haake, P. S. Osip, *Tetrahedron* **24** (1968) 565.
¹¹⁾ B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **47** (1988) 449; P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 7; S. Channareddy, G. Linti, H. Nöth, *Angew. Chem.* **102** (1990) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 222; M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1275.
¹²⁾ *International Tables of Crystallography* **3** (1965) 259; C. P. Brook, R. P. Minton, K. Niedenzu, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43** (1988) 2075.
¹³⁾ W. F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 1876.
¹⁴⁾ J. Dunitz, J. S. Rollett, *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 327.
¹⁵⁾ Aus den NMR-Spektren der Reaktionsgemische (in CH_2Cl_2) läßt sich keine Aussage über die Ligandensphäre am tetrakoordiniertem Boratom treffen. Daß sich aber $\text{B}(\text{OP})_4$ -Struktureinheiten leicht bilden, haben R. Köster, Yi-Hung Tsay, L. Synodarski, *Chem. Ber.* **120** (1987) 117, gezeigt.
¹⁶⁾ W. Gerrard, M. F. Lappert, C. A. Pearce, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 292.
¹⁷⁾ D. W. Aubrey, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 2927.
¹⁸⁾ Die erste Verbindung des Typs $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BOP}(\text{O})\text{R}_2$ wurde durch O_2 -Oxidation von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BP}(\text{Et})_2$ erhalten. H. Nöth, W. Schrägle, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1464.
¹⁹⁾ J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 717; H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *ibid.* **21** (1982) 706.
²⁰⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **85** (1985) 399.
²¹⁾ D. Gabel, J. A. Coderre, *Spektrum Wissensch.* **1989**/8, 46.
²²⁾ H. Reinhardt, D. Bianchi, D. Mölle, *Chem. Ber.* **90** (1957) 2650.
²³⁾ H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.
²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55113, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[43/91]