

# 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

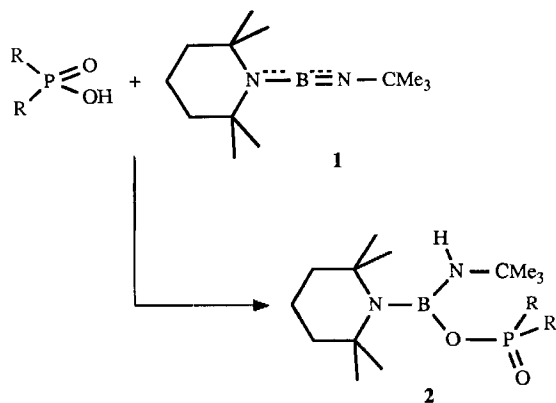
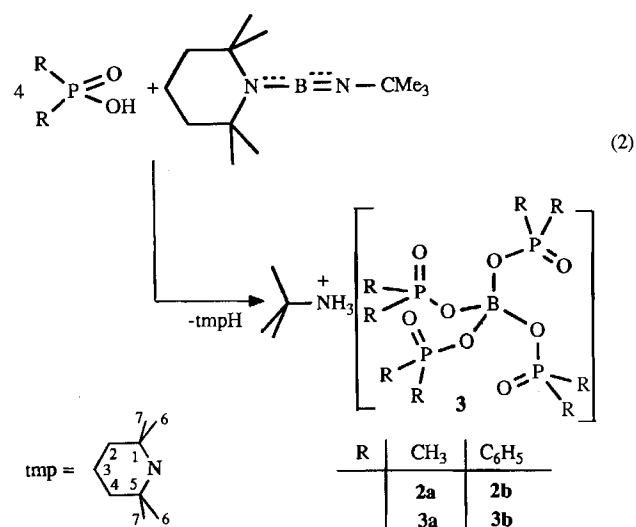
**Key Words:** Boranes, (*tert*-butylamino)(diorganylphosphinoyloxy)(tetramethylpiperidino)- / Borates, (*tert*-butylammonium)-tetrakis(dimethylphosphinoyloxy)- / Phosponates, bis[*tert*-butylamino)(tetramethylpiperidino)boryl] / Phosphate, tris[*tert*-butylamino)(tetramethylpiperidino)boryl]

## 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  $R(X)B-NHR'$  ( $R = NR_2, R$ )<sup>2)</sup>. Aminosäuren werden dabei doppelt boriert, nämlich an der Amino- und Carbonsäure-Funktion<sup>3)</sup>, 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 Carbonsäureamide<sup>4)</sup>. Bei der Umsetzung von Carbonsäuren mit **1** beobachtet man außer der Addition eine Spaltung der BN-Bindungen unter Bildung von Tetracarboxylatoboraten<sup>5)</sup>. Aus diesem Grunde interessierte uns das Verhalten anderer Sauerstoffsäuren gegenüber **1**. Wir berichten hier



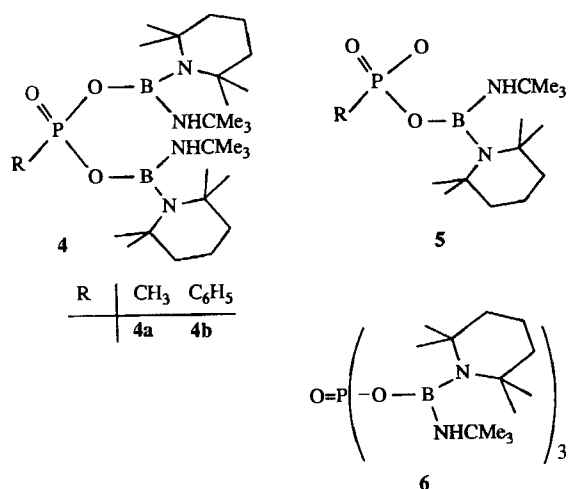
über Reaktionen dieses Amino-imino-borans mit Phosphorsäuren.

## 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 haben<sup>6)</sup>. **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 begünstigt<sup>6)</sup>. **3b** wurde nur <sup>11</sup>B-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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -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  $\text{BN}_2\text{O}$ -Strukturelementen bekannt sind<sup>5,7,8)</sup>. Verglichen mit  $\delta^{31}\text{P}$  der Phosphorsäuren<sup>9)</sup> 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 <sup>1</sup>H-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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2a** treten hingegen zwei Signale für tmp-Methyl-Grup-

Tab. 1. NMR-Daten der Verbindungen **2**, **4** und **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung,  $\delta$ -Werte in ppm, *J* in Hz

	$\delta^1\text{H}$						$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{31}\text{P}$	
	H <sup>6,7</sup>	CMe <sub>3</sub>	H <sup>2-4</sup>	NH	PR <sub>2</sub>	PC	C <sup>3</sup>	C <sup>6,7</sup>	CMe <sub>3</sub>	C <sup>2,4</sup>	CMe <sub>3</sub> C <sup>1,5</sup>			
<b>2a</b>	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
<b>2b</b>	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
<b>4a</b>	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
<b>4b</b>	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
<b>6</b>	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
<b>3a</b>	-	1.28	-	8.2	1.43 g)	17.1 h)	-	-	27.8	-	-	55.6	-2.6	42.1

Kopplungskonstanten <sup>31</sup>P<sup>1</sup>H: <sup>a)</sup> 14.2. — <sup>d)</sup> 14.3. — <sup>e)</sup> 14.4. — Kopplungskonstanten <sup>31</sup>P<sup>13</sup>C: <sup>b)</sup> 95.6. — <sup>c)</sup> 13.2 zum Signal 128.1, 11.0 zum Signal 131.6. — <sup>f)</sup> Breit. — <sup>g)</sup> 15.1 zu Signal 127.8, 2.5 zu Signal 131.1, 101.1 zu Signal 131.8. — <sup>h)</sup> 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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Methyl-tmp-Gruppen registriert, während in den  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum noch eine Rotationsbehinderung um die betreffenden BN-Bindungen erkennbar ist, aber nicht mehr im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren wurde nicht gemessen.

Für **6** liegen die Verhältnisse umgekehrt wie bei **4**: ein Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (relativ breites Signal), aber zwei Signale für die Methylgruppen von tmp im  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -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  $\text{M}^+$ . Dieser ist bei **2a** besonders ausgeprägt, Hinweis darauf, daß hier die Methylgruppe bevorzugt vom Phosphor-Atom abgelöst wird<sup>10</sup>, während diese sonst aus der tmp-Gruppe stammt. Andererseits bricht bei **2a** auch die PO-Bindung, da das Fragment  $\text{Me}_2\text{PO}^+$  mit relativ hoher Intensität vorkommt. Diese Art der Fragmentierung ist für Dimethylphosphin-säure-Derivate gut bekannt<sup>10</sup>. Basispeak bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von **2b** ist das Boroxan-Kation  $\text{O}=\text{BNHC}(\text{CH}_3)_2^+$ .

Beim Zerfall von  $\text{M}^+$  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  $\text{tmpH}^+$  (12%) und  $\text{tmp}^+$  (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 Röntgenstrukturanalyse 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.

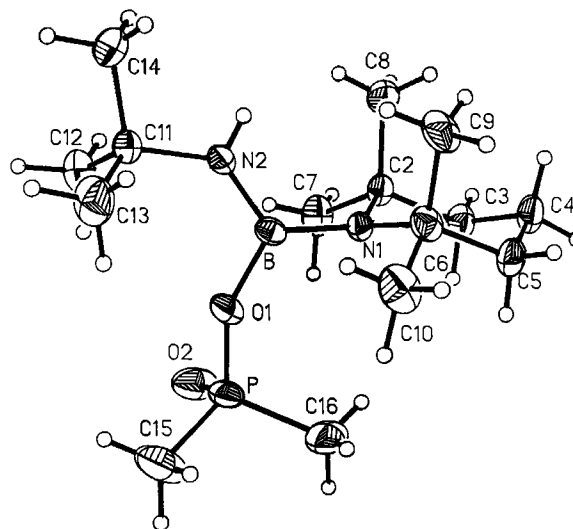


Abb. 1. ORTEP-Plot eines **2a**-Moleküls. Ausgewählte Bindungsabstände (in Å): B–N1 1.453(6), B–N2 1.392(6), B–O1 1.399(6), N1–C2 1.496(6), N1–C6 1.485(6), N2–C11 1.470(6), P–O1 1.579(6), P–O2 1.450(6), P–C15 1.772(8), P–C16 1.788(8), N2–H 0.77(4). Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad): N1–B–N2 123.0(3), 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.

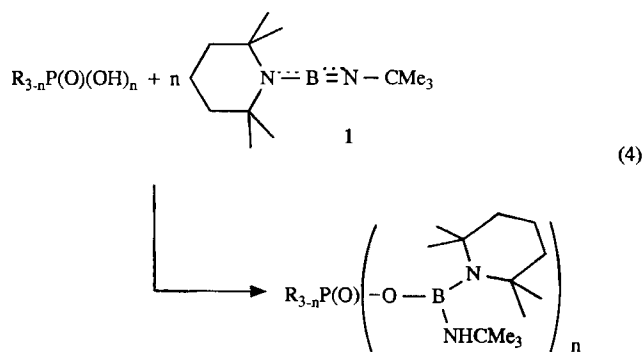
Das Boratom in **2a** ist, wie zu erwarten, von zwei N-Atomen und einem O-Atom coplanar umgeben. Dabei ist die B–N2-Bindung deutlich kürzer als die B–N1-Bindung, eine Folge der unterschiedlichen Verdrillung der CNB-Ebenen in Bezug auf die zentral  $\text{BN}_2\text{O}$ -Ebene. So beträgt der Interplanar-Winkel 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  $\pi$ -Bindungsanteil in der B–N2-Bindung, erkenntlich am langen B–N-Abstand<sup>3,11</sup>.

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

Bor<sup>12</sup>. Sie entspricht etwa dem in *B*-Phenylbenzodioxaborol (1.394 Å)<sup>13</sup>, ist jedoch kürzer als die 1.432(4) Å lange B–O-Bindung in einem 1,3,2-Oxazaborolidin-Derivat<sup>3</sup>, das wie **2a** ein BN<sub>2</sub>O-Strukturelement enthält. Danach käme der B–O-Bindung in **2a** ein höherer  $\pi$ -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-Funktion<sup>14</sup>. Beide PC-Bindungen sind gleich lang und bieten keine Besonderheit<sup>12</sup>.

### Diskussion

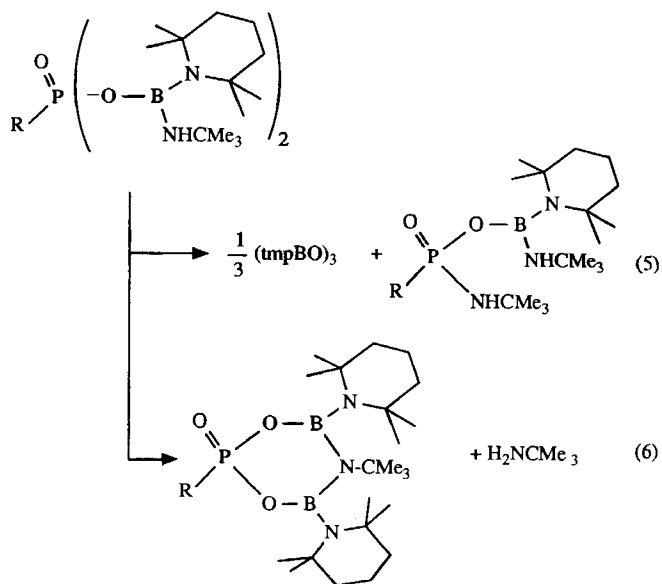
Das Amino-imino-boran **1** reagiert mit den Protonsäuren R<sub>2</sub>P(O)OH, RP(O)(OH)<sub>2</sub> und OP(OH)<sub>3</sub> stets unter Übertragung eine Protons auf die *t*BuN-Gruppe von **1** gemäß der allgemeinen Gleichung (4). Da keine partiell boriierten Phosphorsäuren nachgewiesen oder isoliert 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 Aminosäuren<sup>3</sup>.



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 Phosphorsäuren und Phosphorsäure analoge Borate<sup>15</sup>, 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-boranen<sup>16</sup> oder Diaminoboranen<sup>17</sup> bekannt. Sie unterbleiben hier ebenso wie bei den Produkten der Borierung

von Carbonsäuren<sup>5</sup> und Carbonsäureamiden<sup>3</sup>, wahrscheinlich aufgrund der sterischen Abschirmung der Bor-Atome in Analogie zur Stabilität von Diamino(organyloxy)boranen tmp(Me<sub>3</sub>CNH)BOR<sup>5</sup>. Andererseits kann die sterische Belastung nicht sehr groß sein, da drei tmp(Me<sub>3</sub>CNH)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 R<sub>2</sub>N–BX<sub>2</sub> nicht allzu hoch ist und durch weitere, zur  $\pi$ -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 BN<sub>2</sub>O-Ebene weist auf eine B(sp<sup>2</sup>)–N(sp<sup>2</sup>)-Einfachbindung hin<sup>18</sup>, die in einer Reihe sterisch belasteter Aminoboran-Moleküle beobachtet wird. Durch die Verdrillung erfolgt eine sterische Entlastung im Molekül unter Verlust an  $\pi$ -Bindungsenergie.

Typisch für die neuen Verbindungen<sup>19</sup> ist ihr Zerfall im Massenspektrometer unter Bildung des Diaminobor-Kations (Me<sub>3</sub>C)HN=N=tmp<sup>+</sup>, dem Allen-Struktur zukommen sollte<sup>20</sup>. Die Bildungstendenz derartiger Kationen ist beträchtlich<sup>21</sup>, 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 Aminosäuren<sup>3</sup>, Säureamiden<sup>4</sup> 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. <sup>10</sup>B-markiertem **1** borierbar sind. Derartige Verbindungen können für die Bor-Neutroneneinfang-Therapie<sup>22)</sup> von Interesse sein.

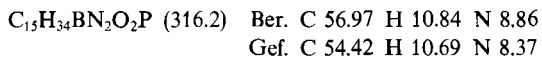
Für die Förderung unserer Arbeiten durch den *Fonds der Chemischen Industrie*, die *BASF-Aktiengesellschaft* und die *Chemetall GmbH* danken wir herzlich. Herrn Dr. St. Böck, Frau G. Kiese-wetter, Frau G. Ewald sowie Herrn K. Schönauer gilt unser Dank für die gewissenhafte Durchführung zahlreicher Messungen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

## Experimenteller Teil

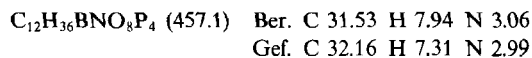
Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen, vor allem von **1**, erfordern das Arbeiten unter Feuchtigkeitsschutz, d. h. die Verwendung wasserfreier Lösemittel und von N<sub>2</sub>-Schutzgas. Zur Kontrolle der Reaktionsabläufe diente vor allem die <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektroskopie. — NMR: 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.<sup>23)</sup>, (*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran nach Lit.<sup>24)</sup> 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)(dimethylphosphinoxyloxy)(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 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(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<sup>+</sup> (316, 4.2), M<sup>+</sup> – Me (301, 100), M<sup>+</sup> – NHMe<sub>3</sub> (244, 2.6), tmpBNHMe<sub>3</sub><sup>+</sup> (223, 2.6), M<sup>+</sup> – tmp (176, 93.2), tmpH<sup>+</sup> – Me (126, 26), Me<sub>2</sub>PO<sup>+</sup> (77, 36.5), Me<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub><sup>+</sup> (56, 9.4), PO<sup>+</sup> (47, 1)

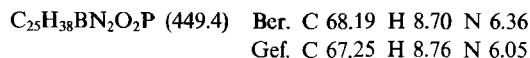


*tert*-Butylammonium-tetrakis(dimethylphosphinoxyloxy)borat (**3a**): Wie vorstehend wird eine Lösung von 2.0 mmol **1** in 27.9 ml Hexan unter Rühren bei –25°C in 2 min zu 800 mg (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(O)OH in 40 ml Hexan getropft. Es wird 3.3 h gerührt, dann das Unlösliche abgetrennt, mit Hexan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

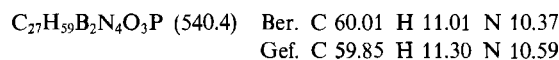


(*tert*-Butylamino)(diphenylphosphinoxyloxy)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2b**): Zu einer Lösung von 400 mg Diphenylphosphinsäure in 40 ml Dichlormethan tropft man bei –20°C unter Rühren in 30 min eine Lösung von 2.0 mmol **1** in Hexan/Dichlormethan (1:7). Während des Rührens (5 h bei –15 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.

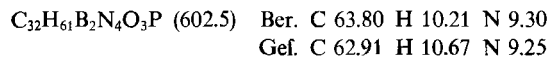
45–47°C. — Eine analoge Umsetzung nur in Hexan führte bei gleicher Ansatzgröße zu 500 mg **2b** (60%), Schmp. 49–52°C. — MS (*m/z*, %): M<sup>+</sup> (440, 1.7), M<sup>+</sup> – Me (425, 65.5), M<sup>+</sup> – tmp (300, 43.9), M<sup>+</sup> – tmpH (299, 9), Ph<sub>2</sub>P(O)OBNC(Me)CH<sub>2</sub><sup>+</sup> (284, 7.8), Ph<sub>2</sub>P(O)OBNH<sub>2</sub><sup>+</sup> (244, 18.2), Ph<sub>3</sub>PO<sup>+</sup> (201, 29.1), tmpH<sup>+</sup> (141, 4.7), tmpH<sup>+</sup> – Me (126, 79.7), Ph<sup>+</sup> (77, 8.1), Me<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub><sup>+</sup> (56, 16.8), PO<sup>+</sup> (47, 24.4).



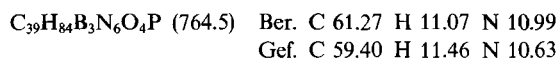
Bis[*tert*-butylamino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]-methylphosphonat (**4a**): Wie bei der Darstellung von **2a** setzt man 300 mg MeP(O)(OH)<sub>2</sub> (3.2 mmol) in 40 ml Hexan mit 6.6 mmol **1** in 39 ml Hexan um. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem kristallisiert **4a** aus dem eingeeengten Filtrat bei –18°C. Ausb. 1.3 g **4a** (80%), Schmp. 96–98°C. — MS (*m/z*, %): M<sup>+</sup> (540, 0.8), M<sup>+</sup> – Me (525, 57.8), M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> (428, 15.7), M<sup>+</sup> – tmpBNMe<sub>3</sub> (318, 0.6), MeP(O)(OH)OBNHCMe<sub>3</sub>(tmp)<sup>+</sup> – Me (288, 3.3), M<sup>+</sup> – 2tmp (260, 1.4), tmpBNHCMe<sub>3</sub><sup>+</sup> (223, 44.6), MeP(O)(OH)OBNCMe<sub>3</sub><sup>+</sup> (177, 1.5), MeP(O)OH(OBNC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup> (148, 4.1), tmpH<sup>+</sup> – Me (126, 78.4), MePO<sub>3</sub>BH<sub>2</sub><sup>+</sup> (107, 8.8), MeP(O)(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (96, 3.1), C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N (69, 100).



Bis[*tert*-butylamino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]-phenylphosphonat (**4b**): Wie vorstehend werden 500 mg C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> (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<sup>+</sup> (602, 0.8), M<sup>+</sup> – Me (587, 37.6), M<sup>+</sup> – tmp (462, 2.9) M<sup>+</sup> – tmp – Me (447, 43.5), PhP(O)(OBNHCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (322, 3.5), PhP(O)(OBNHCMe<sub>3</sub>)(OBNHCMe<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (306, 12.3), tmpBNHCMe<sub>3</sub><sup>+</sup> (223, 31), tmpBNHCMe<sub>2</sub><sup>+</sup> (207, 19.4), tmpH<sup>+</sup> – Me (126, 100), Ph<sup>+</sup> (77, 3.5).



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.



Röntgenstrukturanalyse<sup>25)</sup> von **2a**: Kristalldaten: C<sub>15</sub>H<sub>34</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P, M<sub>r</sub> = 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 Å<sup>3</sup>, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, F(000) = 692, μ = 1.4 cm<sup>-1</sup>. — Datensammlung: Mo-K<sub>α</sub>-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  $U_{\text{eq}}$ -Werte ( $\times 10^3 \text{\AA}^2$ ). Äquivalente isotrope  $U$  sind als ein Drittel der Spur des pur des  $\text{\AA}^2$ ). Äquivalente isotrope  $U$  sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
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 /  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 7664-38-2

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

- <sup>3)</sup> G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 953.  
<sup>4)</sup> A. Brandl, G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 63.  
<sup>5)</sup> A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.  
<sup>6)</sup> J. Schübel, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1989.  
<sup>7)</sup> 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.  
<sup>8)</sup> 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.  
<sup>9)</sup> M. M. Crutchfield, C. H. Duncan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *P<sup>31</sup> Nuclear Magnetic Resonance*, Bd. 5, *Topics in Phosphorus Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, London, 1967.  
<sup>10)</sup> F. Seel, K.-D. Velleman, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2972; P. Haake, P. S. Osip, *Tetrahedron* **24** (1968) 565.  
<sup>11)</sup> 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.  
<sup>12)</sup> *International Tables of Crystallography* **3** (1965) 259; C. P. Brook, R. P. Minton, K. Niedenzu, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43** (1988) 2075.  
<sup>13)</sup> W. F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 1876.  
<sup>14)</sup> J. Dunitz, J. S. Rollett, *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 327.  
<sup>15)</sup> Aus den NMR-Spektren der Reaktionsgemische (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 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.  
<sup>16)</sup> W. Gerrard, M. F. Lappert, C. A. Pearce, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 292.  
<sup>17)</sup> D. W. Aubrey, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 2927.  
<sup>18)</sup> Die erste Verbindung des Typs  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BOP}(\text{O})\text{R}_2$  wurde durch  $\text{O}_2$ -Oxidation von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BP}(\text{Et})_2$  erhalten. H. Nöth, W. Schrägle, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1464.  
<sup>19)</sup> J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 717; H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *ibid.* **21** (1982) 706.  
<sup>20)</sup> P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **85** (1985) 399.  
<sup>21)</sup> D. Gabel, J. A. Coderre, *Spektrum Wissensch.* **1989/8**, 46.  
<sup>22)</sup> H. Reinhardt, D. Bianchi, D. Mölle, *Chem. Ber.* **90** (1957) 2650.  
<sup>23)</sup> H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.  
<sup>25)</sup> 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]