

Beiträge zur Chemie des Bors, 219<sup>[1]</sup>**(Di-tert-butylphosphanylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran: ein BNP-1,3-„Dipol“**Jürgen Kroner, Heinrich Nöth\*, Kurt Polborn<sup>[2]</sup>, Holger Stolpmann<sup>[3]</sup>, Matthias Tacke und Martina Thomann<sup>[4]</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, 80333 München

Eingegangen am 19. April 1993

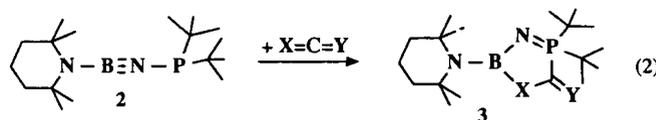
**Key Words:** Boranes, amino(phosphanylimino)- / Phosphaborolines / Iminophosphoranes / 1,3,2,5-Oxazaphosphaboroles / 1,3,4,2-Thiazaphosphaboroles / 1,3,4,2-Diazaphosphaboroles**Contributions to the Chemistry of Boron, 219<sup>[1]</sup>. – (Di-tert-butylphosphanylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane: a BNP 1,3-„Dipol“**

In contrast to amino-imino-boranes  $R_2N-B\equiv N-R'$ , which are susceptible to [2 + 2] cycloadditions, the amino(phosphanylimino)borane **2** [ $R' = P(tBu)_2$ ] performs [3 + 2] cycloadditions with heteroallenes  $X=C=Y$  or nitriles to yield the novel five-membered heterocycles **3a–g**, **6**, **7**, and **8**. The reactions of **2** are dominated by the phosphorus atom as the nucleophile at-

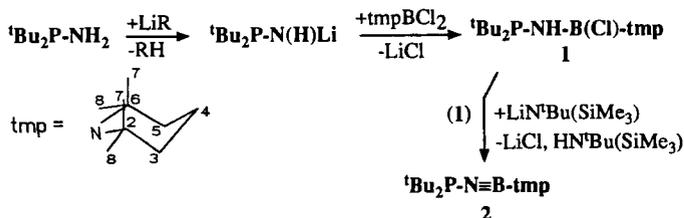
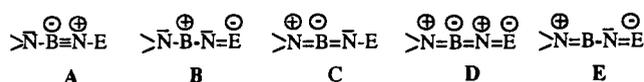
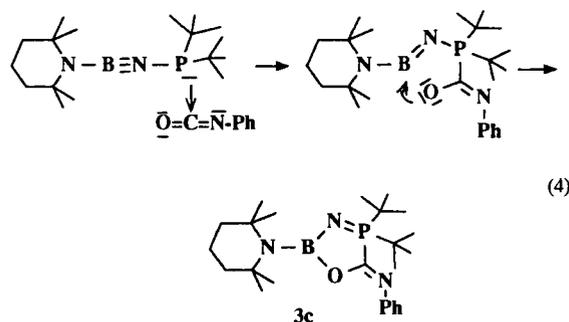
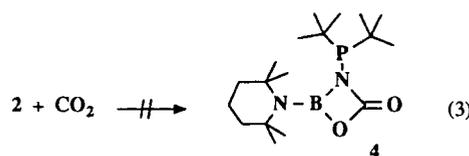
tacking the carbon atom in  $X=C=Y$  and  $R-C\equiv N$ , respectively. The driving force for the formation of the new heterocycles is obviously provided by the formation of an iminophosphorane structure and a three-coordinated environment at the boron atom. The X-ray-structures of **3a**, **3c**, **3e**, and **3g** demonstrate planar heterocyclic rings.

Iminoborane  $R-B\equiv N-R$ <sup>[5]</sup> und Amino-imino-borane  $R_2N-B\equiv N-R$ <sup>[6]</sup> haben sich als vielseitige Synthesebausteine für Bor-haltige Heterocyclen erwiesen. Dabei ergaben sich Analogien im Reaktionsverhalten der  $B\equiv N$ -Dreifachbindung zur isoelektronischen  $C\equiv C$ -Bindung. Für funktionalisierte Amino-imino-borane  $R_2N-B\equiv N-E$  sind jedoch andere Reaktionen zu erwarten, da der Iminosubstituent  $E$  die Ladungsverteilung im Iminoboran im Sinne der Grenzformeln A–E in Richtung  $D$  bzw.  $E$  verschieben kann. Das nucleophile Zentrum verlagert sich damit vom Imino-Stickstoff zur Gruppe  $E$  unter Erhalt des elektrophilen Zentrums am Bor-Atom. Unter diesem Aspekt untersuchten wir Cycloadditionsreaktionen des gut zugänglichen (Di-tert-butylphosphanylimino)(2,2,6,6-methylpiperidino)borans(**2**).

1,3,2-Oxazaboretidin-4-on **4** führende Umsetzung nach Gl. (3), die bei  $R_2N-B\equiv N-R'$  erfolgt<sup>[8]</sup>, wird mit **2** nicht beschrieben.



	3a	3b	3c	3d	3e	3f
X	O	S	O	S	NCy	O
Y	O	S	NPh	NPh	NCy	S

**Reaktionen des Iminoborans tmp-B≡N-PrBu<sub>2</sub>**

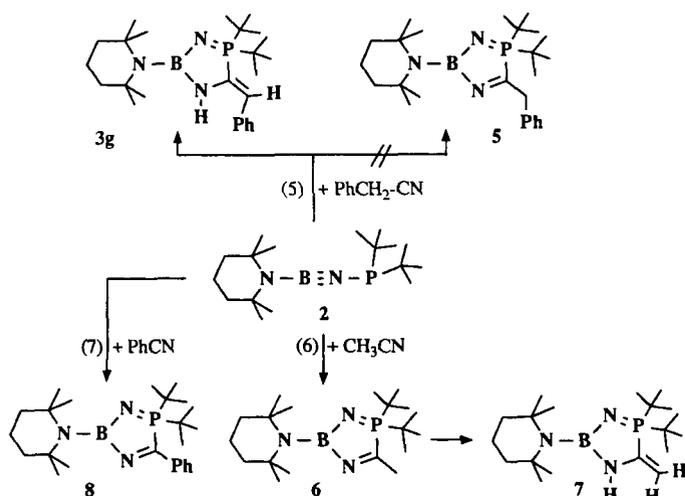
Das nach der Reaktionsfolge (1) zugängliche Amino-(phosphanylimino)boran **2**<sup>[7]</sup> setzt sich bereits bei  $-78^\circ C$  quantitativ mit  $CO_2$  zum farblosen festen 1,3,4λ<sup>5</sup>,2-Oxazaphosphaborol-5(2H)-on **3a** gemäß Gl. (2) um. Eine zum

Daß dieses Reaktionsverhalten von **2** mit Heterocumulenen [ $CS_2$ ,  $COS$ ,  $PhNCO$ ,  $PhNCS$ ,  $Cy-N=C=N-Cy$

(Cy = cyclohexyl)] allgemeiner Art ist, zeigen die nach Gl. (2) erhaltenen [3 + 2]-Cycloaddukte **3b–f**. Diese Derivate neuer Heterocyclen sind wie **3a** Feststoffe und werden in 61–100% Ausbeute isoliert.

Ungewöhnlich sind die Reaktionen von **2** mit Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat. So sollte Phenylisocyanat mit einem 1,3-Dipol unter Addition an der C=N-Bindung reagieren<sup>[9]</sup>. Dies ist bei der Reaktion mit **2** nicht der Fall. Vielmehr steuert die Oxophilie des Bors die Cycloaddition in der Weise, daß diese die C=O-Funktion beansprucht. Dieser Reaktion liegt als erster Schritt offensichtlich ein nucleophiler Angriff des P-Atoms auf den Heteroallenyl-Kohlenstoff zugrunde. In einem zweiten Schritt folgt unter Ringschluß der Angriff des Bor-Atoms auf das Sauerstoffatom von PhNCO, d. h. die Cycloaddition läuft nicht konzertiert ab, sondern über polare Zwischenstufen (Gl. 4). Ein analoger Verlauf ist für alle Reaktionen nach Gl. (2) anzunehmen.

Interessant ist die Reaktion von **2** mit Nitrilen. Sie führt z. B. zum Heterocyclus **3g**, d. h. Cycloaddition des Benzylnitrils unter 1,3-H-Verschiebung im Sinne einer Imin-Enamin-Umlagerung. Das Enamin-Tautomere ist hier das thermodynamisch stabilere, so daß sich die Imin-Form **5** weder nachweisen noch isolieren läßt (Gl. 5).



Im Falle der Addition von Acetonitril an **2** ließen sich Imin- und Enamin-Tautomere getrennt voneinander isolieren. Es gelang, die bevorzugt gebildete Imin-Form **6** durch Erhitzen in Toluol in das Enamin **7** mit exocyclischer Methylengruppe umzulagern, d. h. **6** ist das kinetisch kontrollierte und **7** das thermodynamische Reaktionsprodukt (Gl. 6). Stehen dem Nitril wie in Benzonitril keine  $\alpha$ -H-Atome für die Prototropie im entstandenen Heterocyclus zur Verfügung, so bleibt die Reaktion auf der Stufe des cyclischen Imins **8** stehen (Gl. 7).

### Spektren

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Heterocyclen **3a–g** und **6–8** liegen im Bereich von Bis(amino)oxy-, Bis(amino)thio- bzw. Tris(amino)boranen<sup>[10]</sup>. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen

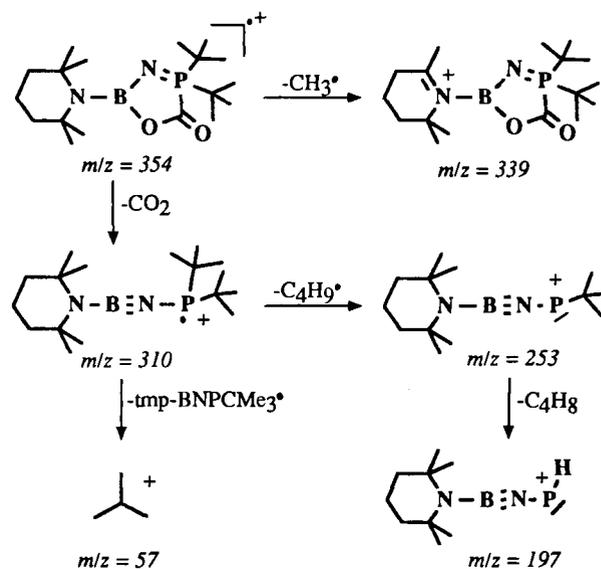
Verschiebungen entsprechen Werten für  $\sigma^4, \lambda^5$ -Phosphor-Atomen<sup>[11]</sup>. Die  $\delta^{31}\text{P}$ -NMR-Werte sind bei identischer chemischer Umgebung abhängig von der Elektronendichte am Iminphosphoran-Stickstoff, die ihrerseits gesteuert wird von der Stärke der Rückbindung des endocyclischen Bindungspartners am Bor-Atom. Dementsprechend steigt die Abschirmung des Phosphorkerns mit zunehmender Rückbindung zum Bor in der Reihe  $\text{X} = \text{O} > \text{N} > \text{S}$ .

Die starke Entschirmung der *ipso*-C-Atome der Phenylringe von **3c** und **3d** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 147.9$  und  $152.9$ ) fällt als charakteristisch auf. Sie läßt sich nur so deuten, daß sich ein Elektronenzug aus dem Heterocyclus bis in den Phenylring fortsetzt, wobei das *ipso*-C-Atom in den negativen Anisotropiebereich der benachbarten C=N-Bindung zu liegen kommt.

Die IR-Spektren der Verbindungen **3a–g** und **6–8** sind sehr bandenreich, die eindeutige Zuordnung ist damit schwierig. Jedoch kann die Bande der C=O-Valenzschwingung in **3a**, der N–H-Valenzschwingung in **3g** sowie der C=N-Valenzschwingung in **3c**, **3d** und **3e** eindeutig zugeordnet werden. Im Falle von **3d** ist  $\nu(\text{C}=\text{N})$  im Vergleich mit **3c** um  $72\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben, d. h. die CN-Bindung in **3d** ist schwächer als in **3c**. Dies ist auf eine Winkelveränderung im Ring durch das erheblich größere Schwefel-Atom zurückzuführen, so daß es durch die Verzerrung am endocyclischen  $\text{sp}^2$ -C-Atom nicht mehr zu einer idealen  $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Überlappung mit dem exocyclischen Stickstoff-Atom kommt. Erwartungsgemäß ist dieser Effekt in **3e** nicht so stark. Dies belegt eine langwellige Verschiebung von  $\nu(\text{C}=\text{N})$  um  $36\text{ cm}^{-1}$ .

Da es sich bei den schwefelhaltigen Heterocyclen **3b**, **3d** und **3f** um gelbe bis grüne Produkte handelt, wurden von diesen Verbindungen UV/Vis-Spektren in Hexan im Bereich von 500–200 nm aufgenommen. Thioketone weisen in der Regel langwellige, intensitätsschwache  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

Schema 1. Zerfallsschema von **3a** im 70-eV-Massenspektrum; Massenangaben bezogen auf  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$



auf<sup>[12]</sup>. Die Elektronenspektren von **3b**, **3d** und **3f** zeigen Banden geringer Intensität: **3b** ( $\tilde{\nu} = 27800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 3362$ ), **3f** ( $\tilde{\nu} = 29400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 353$ ;  $\tilde{\nu} = 35600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 1459$ ); **3d** mit endocyclischem S-Atom eine Bande bei  $\lambda_{\text{max}} \tilde{\nu} = 30700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 1621$ ).

CNDO/S-Rechnungen mit Konfigurationswechselwirkung (CNDO/S-CI)<sup>[13]</sup> für die Grundkörper (MNDO-Geometrieoptimierungen<sup>[14]</sup>) liefern eine Erklärung für die Farbigkeit von **3b** im Gegensatz zu **3c**. Die Energiewerte und die jeweiligen HOMOs und LUMOs (Abb. 1 und 2) zeigen für die  $\pi$ -Orbitale mit vorherrschenden Koeffizientenbeiträgen der Ring- und  $\text{NH}_2$ -Stickstoffatome erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede. Im Gegensatz dazu wird das n-Orbital in **3b** durch „through space“-Wechselwirkung<sup>[15]</sup> zwischen dem  $n_{\text{N}}$ - und  $n_{\text{S}}$ -Orbital destabilisiert. Die deutliche Absenkung des  $\pi^*$ -Orbitals in **3b** gegenüber **3c** durch geringere antibindende Wechselwirkung entspricht den Erwartungen auf Grund des längeren C–S-Abstandes verglichen mit C–N. Dies verursacht eine bathochrome Verschiebung von  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (**3c**  $\rightarrow$  **3b**), was die CNDO/S-CI-Rechnungen bestätigen (Tab. 1).

In Schema 1 sind die wichtigsten Fragmente des Abbaus von **3a** im Massenspektrometer dargestellt. Die Fragmentierung ist exemplarisch für alle hier beschriebenen Heterocyclen und durch die Abspaltung eines Methyl-Radikals

CNDO/S- Orbitalenergien (eV)

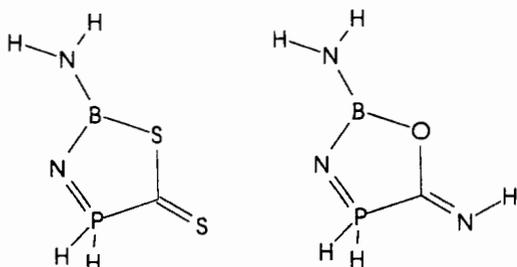
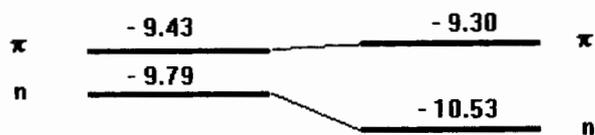
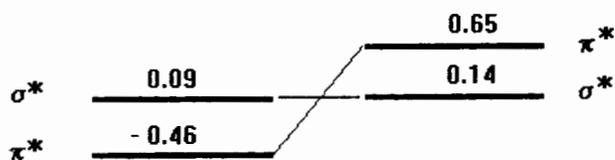


Abb. 1. CNDO/S-Orbitalenergien der Grundkörper von **3b** und **3c**

sowie den Zerfall in die Edukte, **2** und Heteroallen (bzw. Nitril), gekennzeichnet.

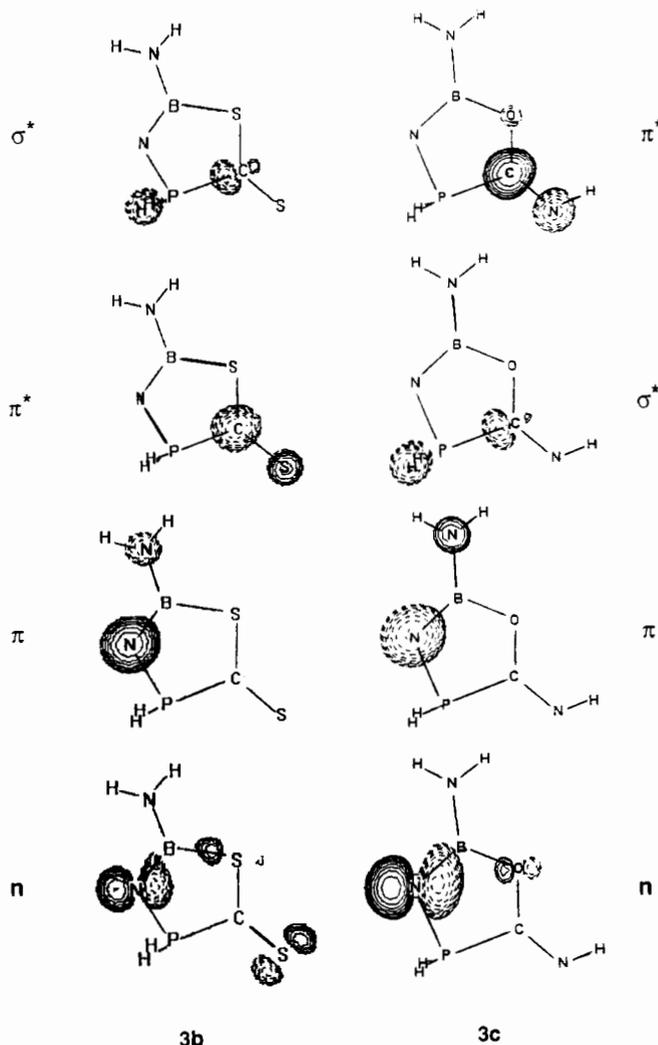


Abb. 2. CNDO/S-Orbitaldiagramme der Grundkörper von **3b** und **3c**

Tab. 1. CNDO/S-CI-Anregungsenergien der Grundkörper von **3b** und **3c**

	<b>3b</b>	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	<b>3c</b>	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$n \rightarrow \pi^*$		16800 (ss)	$\pi \rightarrow \sigma^*$	30150 (s)
$n \rightarrow \sigma^*$		32000 (s)	$n \rightarrow \sigma^*$	38000 (s)
$\pi \rightarrow \pi^*$		36800 (st)	$\pi \rightarrow \pi^*$	42500 (st)

(ss= sehr schwach, s= schwach, st= stark)

Röntgenstrukturanalysen

Die Konformation der neuen Verbindungen **3a**, **3c**, **3e** und **3g** im festen Zustand wurde durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt. Wegen Fehlordnungsproblemen ließen sich die Strukturdaten von **3c** und **3e** nicht <10% verfei-

nern. Im Falle von **3c** liegt Fehlordnung am tmp-Ring (Atome C16, C18) vor, im Falle von **3e** für die *tert*-Butylgruppen. **3a** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. In der Diskussion verwenden wir nur gemittelte Werte.

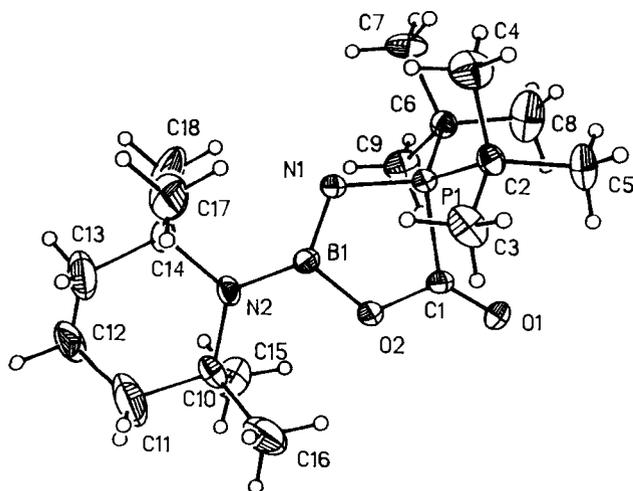


Abb. 3. Molekülstruktur von **3a** im Kristall in ORTEP-Darstellung; die folgenden Werte entstammen nur einem der beiden unabhängigen Moleküle von **3a**; Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: B1–N2 1.419(9), B1–N1 1.388(9), B1–O2 1.490(8), P1–N1 1.562(5), P1–C1 1.852(6), C1–O2 1.326(7), C1–O1 1.206(8); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1–B1–O2 113.9(6), B1–N1–P1 110.2(4), C1–O2–B1 113.4(5), N2–B1–O2 116.7(6), O1–C1–O2 123.6(6), N1–P1–C1 97.8(3), N1–B1–N2 129.4(6), C2–P1–C6 117.5(3)

Tab. 2. Ausgewählte Torsionswinkel a–b–c–d in **3a** [°], Mittelwerte der beiden unabhängigen Moleküle

a	b	c	d	Torsionswinkel [°]
C1	P1	N1	B1	-3.4 (0.5)
B1	O1	C1	P1	-1.9 (0.5)
C1	O2	B1	N1	-0.4 (0.7)
P1	N1	B1	O2	2.8 (0.7)
C1	O2	B1	N2	0.2 (0.5)

Wie aus Abb. 3 und den Torsionswinkeln in Tab. 2 ersichtlich, ist der BNPCO-Cyclus in **3a** nahezu planar. Coplanar zu diesem Cyclus ordnet sich der tmp-Ligand am Bor-Atom an, so daß sich eine B–N– $\pi$ -Rückbindung ausbilden kann [ $d_{\text{B1–N2}} = 1.422(9)$  Å]. Der B1–O2-Abstand ist mit 1.492(8) Å als „Einfachbindung“ im Vergleich zu einer 1.432(4) Å langen Bindung in einem 1,3,2-Oxazaborolidin-Derivat<sup>[16]</sup> zu sehen. Interessant ist die Tatsache, daß es sich bei der B1–N1–P1-Einheit um eine Allen-artige Struktureinheit handelt. B1 bindet weniger stark zu tmp-N2, wie man der Coplanarität der Ringe nach eigentlich erwarten könnte, als zu N1. Diese Tatsache ergibt sich offenbar aus der Ringbildung.

**3c** kristallisiert monoklin. Der Fünfring ist praktisch planar, wie die Summe der Ringinnenwinkel (539.8°) und die Diederwinkel des Fünfrings (+2.7 bis –4.5°) belegen. Die P–N-Bindung ist etwas länger als in **3a**. Die Ring-B–N1-Bindung entspricht der B–N-Bindungslänge zur tmp-

Gruppe. Diese ist mit ihrer NC15C19-Ebene gegenüber der N1BO-Ebene um 9.7° verdrillt. Exocyclischer und endocyclischer B–N-Bindung ist somit praktisch dieselbe  $\pi$ -Bindungsordnung zuzuweisen. Die CN2C9-Ebene der Phenylimino-Gruppe ist gegenüber der besten Ebene durch den Fünfring um 4.5° verdrillt, während die C1PC5-Ebene damit einen Winkel von 89.3° einschließt. Die B–O-Bindung ist mit 1.48 Å vergleichsweise lang, während die C–O-Bindung mit 1.36(1) Å kürzer ist im Vergleich mit Phenolen (1.4 Å). Demnach ist die C–O-Bindung in eine  $\pi$ -Bindung einbezogen. Mit 1.27(1) Å entspricht die exocyclische C–N-Bindung der für Azine typischen Länge. Das Fünfringsystem in **3c** könnte man als 6 $\pi$ -Elektronenheterocyclus auffassen, da keine der Bindungslängen im N1BOC-Fragment einer typischen, lokalisierten Doppelbindung entspricht. Jedoch unterscheidet sich die P–C-Bindungslänge kaum von den P–C-Bindungsängen zu den *tert*-Butylgruppen, d. h. die Ring-P–C-Bindung ist als Einfachbindung aufzufassen. Die geringe Verkürzung zum Ring-C-Atom ist durch die Hybridisierung des Ring-C-Atoms bedingt. Eine mögliche Delokalisierung beschränkt sich also auf das NBOC-Gerüst.

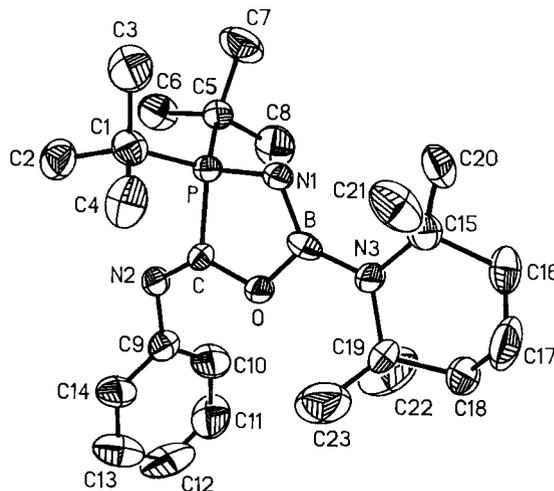


Abb. 4. Molekülstruktur von **3c** im Kristall in ORTEP-Darstellung; Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: P–N1 1.573(8), N1–B 1.41(2), B–O 1.48(1), O–C 1.36(1), C–P 1.84(1), B–N3 1.41(2), P–C1 1.81(1), P–C5 1.86(1), C–N2 1.27(1), N2–C9 1.39(2). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P–N1–B 108.7(7), N1–B–O 115(1), B–O–C 112.8(8), O–C–P 104.2(7), C–P–N1 99.1(4), N1–B–N3 129(1), O–C–N2 126.5(10), C1–P–C5 115.3(5), O–B–N3 115.8(9).  $\Sigma$  Ringinnenwinkel: 539.8°. Die Abb. zeigt die tmp-Anordnung mit der größten Häufigkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome weggelassen

Deutlich länger als in **3c** ist die Ring-P–C-Bindung in **3e**. Kein Unterschied liegt bei dem Ring-P–N- und -B–N1-Bindungen vor. Ferner ist die B–N1-Bindung länger als die B–N2-Bindung. Der Abstand C–N2 ist etwas länger als die C–O-Bindung in **3c**; letzteres entspricht dem kleineren Atomradius des O-Atoms. Im Vergleich mit **3c** ist die exocyclische B–N3-Bindung mit 1.470(8) Å deutlich verlängert und mit der orthogonalen Stellung der NC<sub>2</sub>-Ebene des tmp-Rings (88.3°) vereinbar. Das N3-Atom ist trotzdem weitgehend planar koordiniert. Daher ist auch verständlich, daß der N2–C21-Abstand nur 0.02 Å größer ist, denn das C21-

Atom ist vom  $sp^3$ -Typ. Die C–N4-Bindungslänge entspricht einer Doppelbindung; auch der Abstand C–N2 weist mit 1.390(7) Å eine kurze Bindung auf, wie insbesondere der Vergleich mit C41–N4 (1.439 Å) belegt. Wie bereits aus Abb. 3 ersichtlich, stehen die C22C21C26- bzw. C42C41C46-Ebenen der Cylohexylgruppen fast senkrecht zur Ringebene (89.8, 88.3°).

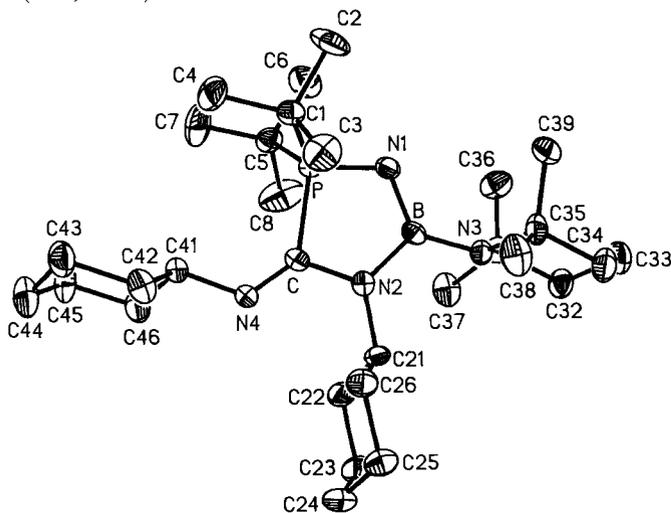


Abb. 5. Molekülstruktur von **3e** im Kristall in ORTEP-Darstellung; Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: P–N1 1.577(5), N1–B 1.420(8), B–N2 1.470(8), N2–C 1.390(7), C–P 1.898(6), B–N3 1.470(8), N2–C21 1.490(7), C–N4 1.263(7), N4–C41 1.439(7), P–C1 1.868(6), P–C5 1.867(6). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P–N1–B 110.6(4), N1–B–N2 113.5(5), B–N2–C 115.8(5), N2–C–P 101.4(4), C–P–N1 98.6(2), N1–B–N3 126.0(5), B–N2–C21 125.2(5), N2–C–N4 124.0(5), C–N4–C41 123.6(5).  $\Sigma$  Ringinnenwinkel: 539.9°

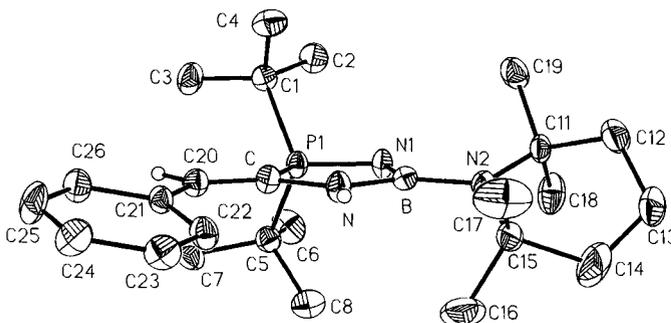


Abb. 6. Molekülstruktur von **3g** im Kristall in ORTEP-Darstellung; Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: P1–N1 1.585(4), N1–B 1.412(7), B–N 1.482(6), N–C 1.389(7), C–P1 1.830(5), B–N2 1.434(8), C–C20 1.350(8), P1–C1 1.861(6), P1–C5 1.852(6), C–C20 1.350(8). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1–N1–B 109.3(4), N1–B–N 112.7(5), B–N–C 115.7(4), N–C–P1 101.7(3), C–P1–N1 100.5(2), N1–B–N2 125.8(5), N–B–N2 121.5(4), N–C–C20 130.5(4), C–C20–C21 131.1(5), C1–P1–C5 113.9(2), C11–N2–C15 118.4(4)

In Verbindung **3g** liegt ebenfalls ein planarer Fünfring vor: Abweichungen von der Ausgleichsebene betragen maximal 0.02 Å, d. h. der größte Diederwinkel beträgt 3.1° (C–P1–N1–B). Erwartungsgemäß ist der Ringinnenwinkel an P1 bei den fünf Ringgliedern am kleinsten, am N-Atom am größten; dabei fällt der mit 101.7° kleine Ringinnenwinkel am Atom C besonders auf. Unter den drei B–N–Ab-

ständen ist der zur NH-Gruppe mit 1.482(6) Å sogar noch länger als in **3e**. Die exocyclische B–N2-Bindung übertrifft die B–N1-Bindung mit 0.02 Å nur geringfügig. Dies ist einseitig, da die C11–N2–C15-Ebene immerhin um 27° gegen die Ringebene verdrillt, die BN- $\pi$ -Wechselwirkung somit etwas geschwächt ist. Dabei ist das N2-Atom planar von C11, C15 und B umgeben, wobei die tmp-Gruppe eine Twist-Konformation aufweist. Die olefinische C–C20-Bindung ist mit 1.35 Å im Vergleich zum Standardwert (1.32 Å) etwas aufgeweitet; dies korreliert mit dem relativ großen C–C20–C21-Winkel von 131.1(5)°. Gegen diese Ebene ist die Phenylgruppe um 12.2° abgewinkelt. Alle diese Daten sind mit einer „Enamin“-Struktur vereinbar, d. h. weder die C20–C- noch die C–N-Bindung zeigen die typischen Werte für die betreffende Doppelbindung. Damit in Übereinstimmung stehen die in der Differenz-Fourier-Synthesen lokalisierten H-Atome an C und N.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß sich **2** gegenüber Heterokumulenen und Nitrilen wie ein „1,3-Dipol“ verhält, mit dem P-Atom als nucleophilem und dem B-Atom als elektrophilem Zentrum. Damit eröffnet die Funktionalisierung des Iminostickstoffatoms in Iminoboranen neue Aspekte und unterstreicht ihre Vielfältigkeit als Synthone für Heterocyclensynthesen.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF-Aktiengesellschaft* und der *Chemetall GmbH*. Dank gilt auch Herrn cand. chem. R. Waldhör, Frau cand. chem. L. Jakobsmeier und Frau cand. chem. Chr. Siedschlag für experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ar sowie unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel in ausgeheizten Glasgeräten bei Anwendung der Schlenktechnik. – NMR: Jeol FX90 ( $^1\text{H}$ ), Bruker ACP 200 ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ), Jeol GSX 270 ( $^{31}\text{P}$ ), Jeol EX 400 ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) [Standards: internes TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), externes  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ), ges. wäßrige Lösung von  $\text{NaNO}_3$  ( $^{14}\text{N}$ ), externe 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ); positives Vorzeichen bei  $\delta$ -Werten: Resonanz bei höherer Frequenz als der Standard]. Wenn nicht anders vermerkt, dient  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel. – MS: Atlas CH 7 (70 eV, Direkteinlaß,  $m/z$ -Werte beziehen sich jeweils auf das häufigste Isotop eines Elements). – UV/Vis: Hitachi 100–60 UV-VIS-Spektrometer (0.5-cm-Küvette gegen Hexan).

*Chlor[(di-tert-butylphosphanyl)amino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1)*<sup>[7]</sup>: 35.6 g (0.227 mol)  $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ <sup>[17]</sup> in 100 ml Hexan werden bei 0°C mit 146 ml 1.6 M  $n\text{BuLi}$ /Hexan-Lösung metalliert. Anschließend wird die Mischung 0.5 h unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das entstehende Lithium-phosphanylamid geht dabei vollständig in Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Amid zu einer Lösung aus 46.7 ml (53.3 g, 0.24 mol)  $\text{tmpBCl}_2$  in 250 ml Hexan getropft. Es wird 17 h bei Raumtemp. gerührt, dann das  $\text{LiCl}$  abzentrifugiert (1200 U/min, 15 min). Das Produkt kristallisiert direkt aus der klaren Lösung bei –78°C. Es wird zweimal aus je 70 ml Hexan bei –78°C umkristallisiert. Ausb. 45.6 g (0.132 mol, 58%) **1** als farbloses Pulver vom Schmp. 70–72°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3338 \text{ cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.08$  [d,  $^3J(\text{PH}) = 11.4 \text{ Hz}$ , 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.39 (m, 18H, tmp), 3.87 (s, breit, 1H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 16.6$  (s, tmp-C4), 32.0 (s, tmp-C7, C7', C8, C8'), 38.3 (s, tmp-C3, C5), 52.4 (s, tmp-C2, C6), 28.4 [d,  $^2J(\text{PC}) = 16.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.3 [d,  $^1J(\text{PC}) = 25.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].

–  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 65.9$ . –  $^{11}\text{B}$  NMR:  $\delta = 33.5$ ,  $h_{1/2} = 227$  Hz. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{BCIN}_2\text{P}$  (346.7): ber. C 58.89, H 10.76, N 8.08; gef. C 59.26, H 11.25, N 8.12. – Molmasse 347 (MS,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

[*(Di-tert-butylphosphanyl)imino*](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**2**)<sup>17</sup>: Zu 35.8 g (0.103 mol) **1** in 400 ml Hexan wird bei Raumtemp. in 2 h eine Suspension aus 15.5 g (0.103 mol)  $\text{Li-N}(\text{SiMe}_3)_2\text{tBu}$  in 200 ml Hexan getropft. Es wird noch 16 h bei Raumtemp. gerührt, dann Unlösliches abzentrifugiert (1200 U/min, 15 min). Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl wird in 100 ml Hexan aufgenommen. Aus der Lösung fällt **2** in 48 h bei  $-78^\circ\text{C}$  als farbloser, grobkristalliner Festkörper aus. Isolierung von **2** bei  $-78^\circ\text{C}$  und zweimaliges Waschen mit  $-78^\circ\text{C}$  kaltem Hexan liefert 21.0 g (0.068 mol, 66%) **2**, das bei  $-28^\circ\text{C}$  wochenlang beständig ist, Schmp. 51–53°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1980$   $\text{cm}^{-1}$  ( $^{10}\text{B}=\text{N}$ ), 1926 ( $^{11}\text{B}=\text{N}$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.20$  [s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.31 [d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.7$  Hz, 18H,  $\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$ ], 1.41 (m, 6H,  $[\text{CH}_2]_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 17.5$  (s, C4), 32.0 (s, C7, C7', C8, C8'), 38.1 (s, C3, C5), 51.9 (s, C2, C6), 28.4 [d,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 16.0$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.9 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 25.0$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 72.6$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 16.5$ ,  $h_{1/2} = 335$  Hz. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{P}$  (310.3): ber. C 65.81, H 11.70, N 9.03; gef. C 62.64, H 12.04, N 9.03. – Molmasse 310 (MS).

4,4-Di-tert-butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,4,5,2-oxazaphosphaborol-5(2H)-on (**3a**): In eine Lösung aus 1.08 g (3.5 mmol) **2** in 30 ml Hexan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  ein durch Ausfrieren getrockneter  $\text{CO}_2$ -Strom (erzeugt aus Trockeneis) geleitet. Nach 5 min fällt bei dieser Temp. ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Man stoppt die  $\text{CO}_2$ -Einleitung nach 15 min und läßt auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich der Niederschlag auflöst. Aus dieser Lösung kristallisiert **3a** bei  $-78^\circ\text{C}$  in 18 h. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die überstehende Lösung abpipettiert. **3a** fällt in farblosen Kristallen vom Schmp. 101–103°C an. Ausb. 1.21 g (3.4 mmol, 98%). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1731$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.03$  [d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 15.1$  Hz, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.59 (m, 6H,  $[\text{CH}_2]_3$ ), 1.68 [s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 16.5$ , 32.6, 39.8, 53.3 (tmp), 26.0 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.0 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 50$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 175.7 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 65$  Hz, C=O]. –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 27.9$ ,  $h_{1/2} = 230$  Hz. –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 58.8$ . –  $^{14}\text{N}$ -NMR:  $\delta = -308$ ,  $h_{1/2} = 625$  Hz (tmp-N). –  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{O}_2\text{P}$  (354.3): ber. C 61.02, H 10.24, N 7.91; gef. C 60.48, H 10.71, N 7.74. – Molmasse 354 (MS).

4,4-Di-tert-butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,4,5,2-thiazaphosphaborol-5(2H)-thion (**3b**): Zu 1.52 g (4.9 mmol) **2** in 20 ml Hexan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.3 ml (0.37 g, 4.9 mmol)  $\text{CS}_2$  in 10 ml Hexan getropft. Man rührt 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und läßt die Reaktionsmischung in 1 h auf Raumtemp. erwärmen. Aus der grünen Lösung erhält man 1.15 g (3.0 mmol, 61%) **3b** durch Kristallisation in 17 h bei  $-78^\circ\text{C}$  als grünes Pulver vom Schmp. 87°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1086$   $\text{cm}^{-1}$  (C=S). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.16$  [d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.7$  Hz, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.56 (m, 6H,  $[\text{CH}_2]_3$ ), 1.58 [s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 16.2$ , 33.0, 38.7, 54.0 (tmp), 26.7 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.6 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 54$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 250.5 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 9$  Hz, C=S]. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 77.1$ . –  $^{14}\text{N}$ -NMR:  $\delta = -269$ ,  $h_{1/2} = 595$  Hz (tmp-N). –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 34.0$ ,  $h_{1/2} = 283$  Hz. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{PS}_2$  (386.4): ber. C 55.95, H 9.39, N 7.25, S 16.59; gef. C 55.58, H 9.60, N 6.30, S 17.06. – Molmasse 386 (MS).

4,4-Di-tert-butyl-2,5-dihydro-5-(phenylimino)-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,4,5,2-oxazaphosphaborol (**3c**): Zu 1.28 g (**2** (4.1 mmol) in 20 ml Hexan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.5 ml (0.5 g, 4.1 mmol) Phenylisocyanat in 15 ml Hexan getropft. Man rührt 20 min bei  $-78^\circ\text{C}$ , taut auf Raumtemp. auf und rührt 16 h bei Raumtemp. Die trübe Lösung wird 17 h bei  $-28^\circ\text{C}$  gelagert, wobei sich farblose

Kristalle bilden, von denen die Lösung abpipettiert wird. Die Kristalle werden mit 10 ml  $-78^\circ\text{C}$  kaltem Hexan gewaschen. Ausb. 1.51 g **3c** (3.5 mmol, 87%), Schmp. 126–128°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1663$   $\text{cm}^{-1}$  (C=N). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.21$  [d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.8$  Hz, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.58 (m, 6H,  $[\text{CH}_2]_3$ ), 1.63 [s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.98 [t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 1H, *p*-Ph-H], 7.24 [t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.8$  Hz, 2H, *m*-Ph-H], 7.40 [d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.4$  Hz, 2H, *o*-Ph-H]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 16.6$ , 32.6, 40.2, 53.1 (tmp), 26.2 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.6 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 80$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 123.6, 124.8, 128.8 (*o*-, *m*-, *p*-Ph-C), 147.9 [d,  $^3\text{J}(\text{PC}) = 12$  Hz, *ipso*-Ph-C], 159.6 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 87$  Hz, C=N]. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 63.6$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 28.2$ ,  $h_{1/2} = 266$  Hz. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{BN}_3\text{OP}$  (429.4): ber. C 67.13, H 9.62, N 9.79; gef. C 67.32, H 9.84, N 9.77. – Molmasse 429 (MS).

4,4-Di-tert-butyl-2,5-dihydro-5-(phenylimino)-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,4,5,2-thiazaphosphaborol (**3d**): Zu 1.10 g (3.5 mmol) **2** in 20 ml Hexan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.48 ml (3.5 mmol) Phenylisothiocyanat pipettiert. Man rührt 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , taut auf Raumtemp. auf und erhält einen gelben Niederschlag in gelber Lösung. Der Niederschlag wird abzentrifugiert (1200 U/min, 15 min) und aus 10 ml Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 1.29 g (2.9 mmol, 83%) **3d** gelber Feststoff vom Schmp. 80–85°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1591$   $\text{cm}^{-1}$  (C=N). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.26$  [d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.0$  Hz, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.59 (m, 6H,  $[\text{CH}_2]_3$ ), 1.64 [s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.94 [t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 1H, *p*-Ph-H], 7.20 [t,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 2H, *m*-Ph-H], 7.26 [d,  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 2H, *o*-Ph-H]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 16.2$ , 33.1, 38.6, 53.7 (tmp), 26.7 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.5 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 55$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 120.9, 125.2, 129.2 (*o*-, *m*-, *p*-Ph-C), 152.9 [d,  $^3\text{J}(\text{PC}) = 17$  Hz, *ipso*-Ph-C], 175.1 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 58$  Hz, C=N]. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 72.1$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 32.8$ ,  $h_{1/2} = 295$  Hz. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{BN}_3\text{PS}$  (445.5): ber. C 64.72, H 9.28, N 9.43; gef. C 64.71, H 9.45, N 9.27. – Molmasse 445 (MS).

4,4-Di-tert-butyl-1-cyclohexyl-5-(cyclohexylimino)-2,5-dihydro-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1H-1,3,4,5,2-diazaphosphaborol (**3e**): Zu einer Lösung aus 0.85 g (2.7 mmol) **2** in 10 ml Hexan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.56 g (2.7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 2 ml Hexan getropft. Man rührt 1.5 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , taut auf Raumtemp. auf und zentrifugiert das unlösliche Produkt ab (1200 U/min, 15 min). Nach zweimaligem Waschen mit je 5 ml Hexan bei Raumtemp. Ausb. 0.86 g **3e** (1.7 mmol, 61%), Schmp. 236–238°C. Einkristalle fallen aus verdünnter  $\text{CHCl}_3$ -Lösung an. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1627$   $\text{cm}^{-1}$  (C=N). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  [d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 14.4$  Hz, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.62 (m, 2H, Cyclohexyl-H4A), 2.95 (m, 1H, Cyclohexyl-H1B), 3.82 (m, 1H, Cyclohexyl-H1A), im Bereich 1.00–1.81 mehrere Multipletts Cyclohexyl-H und tmp-Ring und -Methyl-H (keine eindeutige Zuordnung möglich). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.6$ , 25.9, 41.5, 51.3 (tmp), 27.7 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.3 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 44$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 55.9 [d,  $^3\text{J}(\text{PC}) = 9$  Hz, Cyclohexyl-C1B], 64.3 [d,  $^3\text{J}(\text{PC}) = 9$  Hz, Cyclohexyl-C1A], 155.2 [d,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 24$  Hz, C=N]; Zuordnung weiterer Signale selbst anhand  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -korrelierter NMR-Spektren unsicher. –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 71.5$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.7$ ,  $h_{1/2} = 368$  Hz. – Benennung der Cyclohexylgruppen: an Position X = CyA, Position Y = CyB. –  $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{BN}_4\text{P}$  (516.6): ber. C 69.74, H 11.31, N 10.84; gef. C 70.16, H 10.14, N 10.59. – Molmasse 517 (MS).

4,4-Di-tert-butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,4,5,2-oxazaphosphaborol-5(2H)-thion (**3f**): Zu ca. 3 ml nach Lit.<sup>18</sup>) dargestelltem und bei  $-78^\circ\text{C}$  kondensiertem COS (Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$ -NaOH) wird die Lösung von 1.15 g (3.7 mmol) **2** in 20 ml Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Sofort bildet sich ein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen auf Raumtemp. wieder in Lösung geht. Nach Abdestillieren des Hexans bleibt reines **3f** als gelber Feststoff vom Schmp. 61–64°C zurück; Ausb. 1.37 g (3.7 mmol, 100%). –  $^1\text{H}$ -

NMR:  $\delta = 1.10$  [d,  $^3J(\text{PH}) = 14.9$  Hz, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.59 [m, 6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 1.70 [s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 16.4, 32.7, 39.5, 53.4$  (tmp), 26.2 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.9 [d,  $^1J(\text{PC}) = 50$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 223.9 [d,  $^1J(\text{PC}) = 33$  Hz, C=S]. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 73.2$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 30.1, h_{1/2} = 229$  Hz. — C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>BN<sub>2</sub>OPS (370.4): ber. C 58.38, H 9.80, N 7.56; gef. C 59.54, H 9.91, N 7.15. — Molmasse 370 (MS).

**5-Benzyliden-4,4-di-tert-butyl-1,5-dihydro-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,3,4λ<sup>5</sup>,2-diazaphosphaborol (3g)**: Zu einer Lösung aus 0.75 g **2** (2.4 mmol) in 20 ml Hexan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.28 ml (2.4 mmol, 0.28 g) Benzylcyanid getropft. Es bildet sich eine Suspension. Der feste Stoff geht beim Erwärmen auf Raumtemp. in Lösung. Nach Abkühlen der Lösung auf  $-28^\circ\text{C}$  kristallisiert **5** in 17 h aus. Ausb. 0.83 g (1.9 mmol, 80%) gelbliche Kristalle, Schmp. 75–85°C. Umkristallisieren aus ca. 10 ml Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert analysenreine, farblose Kristalle von **3g**, Schmp. 75–80°C. — IR (Film in Substanz):  $\tilde{\nu} = 3491$  cm<sup>-1</sup> (NH), 1603 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.38$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, *o*-Ph-H), 7.2 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, *m*-Ph-H), 6.98 [t,  $^3J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 1H, *p*-Ph-H], 6.23 [d, breit,  $^3J(\text{HP}) = 32.7$  Hz, 1H, NH], 1.66 [s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.61 (m, 6H, [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>), 1.19 [d,  $^3J(\text{HP}) = 14.2$  Hz, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 141.9$  [d,  $^1J(\text{CP}) = 61.8$  Hz, C1], 138.9 [d,  $^3J(\text{CP}) = 10.8$  Hz, C3], 129.1, 127.3 (Ph-C4,C8,C5,C7), 125.4 (s, Ph-C6), 103.6 [d,  $^2J(\text{CP}) = 12.1$  Hz, C2], 52.5, 40.0, 32.9, 17.2 (tmp), 35.8 [d,  $^1J(\text{CP}) = 55.1$  Hz, C9], 26.5 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 71.2$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 30.1, h_{1/2} = 379$  Hz. — C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>BN<sub>3</sub>P (427.4): ber. C 70.25, H 10.14, N 9.83; gef. C 70.11, H 9.91, N 9.62. — Molmasse 427 (MS).

**4,4-Di-tert-butyl-5-methyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,3,4λ<sup>5</sup>,2-diazaphosphaborol (6)**: Zu 1.48 g **2** (4.8 mmol) in 15 ml Hexan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren tropfenweise 0.26 ml Acetonitril (4.9 mmol, 0.20 g) gegeben. Es wird 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, dann in 1 h auf Raumtemp. erwärmt und danach das Hexan i. Vak. vollständig abkondensiert. Der farblose, feste Rückstand wird aus 10 ml Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 1.49 g **6** (4.2 mmol, 86%), Schmp. 58–65°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1607$  cm<sup>-1</sup> (C=N). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.20$  [d,  $^3J(\text{HP}) = 3.7$  Hz, 3H, C-CH<sub>3</sub>], 1.98 [s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.78 (m, 6H, [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>), 0.98 [d,  $^3J(\text{HP}) = 13.4$  Hz, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 177.9$  [d,  $^1J(\text{CP}) = 5.3$  Hz, C1], 53.5, 39.2, 33.3, 16.4 (tmp), 33.7 [d,  $^1J(\text{CP}) = 45.1$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.0 [d,  $^2J(\text{CP}) = 4.2$  Hz, CH<sub>3</sub>]. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 79.3$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 34.2, h_{1/2} = 187$  Hz. — C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>3</sub>P (351.3): ber. C 64.96, H 11.19, N 11.96; gef. C 64.01, H 10.31, N 11.13. — Molmasse 351 (MS).

**4,4-Di-tert-butyl-2,5-dihydro-5-methylen-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1H-1,3,4λ<sup>5</sup>,2-diazaphosphaborol (7)**: Eine Lösung aus 1.05 g **2** (3.4 mmol) in 20 ml Hexan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.18 ml Acetonitril (3.5 mmol, 0.14 g) versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  läßt man in 1 h auf Raumtemp. erwärmen und rührt dann 6 d. Nach Zugabe von 1 ml Toluol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, und der feste Rückstand wird aus 10 ml Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. 0.56 g **7** (1.6 mmol, 47%), Schmp. 36–37°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1610$  cm<sup>-1</sup> (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.83$  [d, breit,  $^3J(\text{HP}) = 32.2$  Hz, 1H, NH], 4.30 [d,  $^3J(\text{HP}) = 26.1$  Hz, 1H, C=CH<sub>2</sub>-*trans*-H], 3.76 [d,  $^3J(\text{HP}) = 9.1$  Hz, 1H, C=CH<sub>2</sub>-*cis*-H], 1.39 (m, 18H, tmp-H), 1.14 [d,  $^3J(\text{HP}) = 13.9$  Hz, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 147.2$  [d,  $^1J(\text{CP}) = 60.5$  Hz, C1], 87.1 [d,  $^2J(\text{CP}) = 10.8$  Hz, CH<sub>2</sub>], 52.3, 40.0, 32.8, 17.3 (tmp), 35.3 [d,  $^1J(\text{CP}) = 56.4$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 68.2$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 30.0, h_{1/2} = 150$  Hz. — C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>3</sub>P (351.3): ber. C 64.96, H 11.19, N 11.96; gef. C 64.56, H 10.70, N 11.77. — Molmasse 351 (MS).

**4,4-Di-tert-butyl-5-phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2H-1,3,4λ<sup>5</sup>,2-diazaphosphaborol (8)**: Zu einer Lösung aus 1.11 g **2** (3.6 mmol) in 15 ml Hexan werden bei Raumtemp. 0.37 ml (0.37 g, 3.6 mmol) Benzonitril pipettiert. Die gelbe Lösung wird 5 h gerührt, danach 1 d bei  $-28^\circ\text{C}$  und 3 d bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert. Die Lösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  von dem ausgefallenen Feststoff abpipettiert. Man erhält 1.24 g Rohprodukt vom Schmp. 128–131°C. Umkristallisieren aus 5 ml Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert **8** in 4 d als gelben Festkörper; Ausb. 0.88 g **8** (2.1 mmol, 59%), Schmp. 133–136°C. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1585$  cm<sup>-1</sup> (C=C), 1564 (C=N). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.05$  [d,  $^3J(\text{HH}) = 6.6$  Hz, 2H, *o*-Ph-H], 7.18 (m, 3H, *m*- und *p*-Ph-H), 2.00 [s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.80 (m, 6H, [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>), 1.10 [d,  $^3J(\text{HP}) = 13.7$  Hz, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 178.7$  [d,  $^2J(\text{CP}) = 2.5$  Hz, *ipso*-Ph-C], 138.4 [d,  $^1J(\text{CP}) = 36.3$  Hz, N=C], 130.5, 129.7, 128.6 (Ph), 54.0, 40.3, 33.7, 16.7 (tmp), 35.3 [d,  $^1J(\text{CP}) = 44.3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.6 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 87.0$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 34.0, h_{1/2} = 346$  Hz. — C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>BN<sub>3</sub>P (413.4): ber. C 69.73, H 10.00, N 10.02; gef. C 70.06, H 10.40, N 9.78. — Molmasse 413 (MS).

**Röntgenstrukturanalysen**<sup>[19]</sup>: Enraf-Nonius, Siemens-P4- bzw. Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Kristalle unter Ar in Glaskapillaren montiert. 12–25 zentrierte Reflexe zur Bestimmung der Parameter der Elementarzelle. Messungen bei 298 K,  $\omega$ -Scans, SHELXTL-PLUS bzw. SHELXTL-PLUS-PC-Version für Strukturlösung und Verfeinerung. Direkte Methoden. Nichtwasserstoffe anisotrop beschrieben.

**3a**: Kristalle aus Hexan ( $-78^\circ\text{C}$ ). — **Kristalldaten**: C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P;  $M_r = 354.3$ ; orthorhombisch; Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>;  $a = 12.11(1)$ ,  $b = 13.15(1)$ ,  $c = 26.72(3)$  Å;  $V = 4255(7)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $d_r = 1.106$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 1.36$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1552$ ; Einkristallgröße: 0.25 × 0.35 × 0.50 mm. — **Datensammlung**: 2 $\Theta$ -Bereich = 4–46°; Meßgeschwindigkeit = 0.30–1.00°/min; Abtastbreite: 1.00°; 3 Kontrollreflexmessungen nach je 100 Intensitätsmessungen, 4843 symmetrieunabhängige und 3855 beobachtete Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ . — **Strukturlösung und Verfeinerung**: Verfeinerung mit voller Matrix und berechnete H-Atomlagen nach Reiter-Modell,  $R = 0.062$ ;  $R_w = 0.061$ ; 433 Variable; Reflex zu Parameter Verhältnis 8.9:1; größte Restelektronendichte: 1.03 e/Å<sup>3</sup>.

**3c**: Kristalle aus Hexan ( $-78^\circ\text{C}$ ). — **Kristalldaten**: C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>BN<sub>3</sub>OP;  $M_r = 429.4$ ; monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c;  $a = 12.342(4)$ ,  $b = 18.86(1)$ ,  $c = 11.451(5)$  Å;  $\beta = 94.76(4)^\circ$ ;  $V = 2660(5)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_r = 1.072$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 1.17$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 936$ ; Einkristallgröße: 0.15 × 0.20 × 0.50 mm. — **Datensammlung**: 2 $\Theta$ -Bereich = 3–47°; Meßgeschwindigkeit = 2.19–29.30°/min; Abtastbreite = 0.80°; 2 Kontrollreflexmessungen nach je 48 Intensitätsmessungen, 2964 symmetrieunabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.044$ ) und 1591 beobachtete mit  $F > 3\sigma(F)$ . — **Strukturlösung und Verfeinerung**: Verfeinerung mit voller Matrix und berechneten H-Atomlagen nach Reiter-Modell,  $R = 0.098$ ;  $R_w = 0.135$ ; 284 Variable; Reflex zu Parameter Verhältnis = 5.6:1; größte Restelektronendichte = 0.42 e/Å<sup>3</sup>. Die Atomlagen C16 und C18 sind fehlgeordnet. Die mit einem Split-Modell gerechnete Verfeinerung brachte für C16/C16' Besetzungsfaktoren von 0.7/0.3. C18/C18' wurden mit einem Besetzungsgrad 0.5/0.5 in die Verfeinerung einbezogen.

**3e**: Kristalle aus CHCl<sub>3</sub>/Pentan (22°C). — **Kristalldaten**: C<sub>30</sub>H<sub>58</sub>BN<sub>4</sub>P;  $M_r = 516.6$ ; monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n;  $a = 10.923(4)$ ,  $b = 10.712(5)$ ,  $c = 27.249(9)$  Å;  $\beta = 90.13(3)^\circ$ ;  $V = 3188(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_r = 1.076$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 1.05$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1144$ ; Einkristallgröße: 0.3 × 0.2 × 0.7 mm. — **Datensammlung**: 2 $\Theta$ -Bereich = 3–47°; Meßgeschwindigkeit = 2.0–29.3°/min; Abtastbreite: 1.00°; 2 Kontrollreflexmessungen nach je 48 Messungen, 5189 gemessene Intensitäten, 4564 symmetrieunabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.027$ ) und 2970 beobachtete mit  $F > 3\sigma(F)$ . — **Strukturlösung und Verfeinerung**:

Verfeinerung mit voller Matrix und berechneten H-Atomlagen nach Reiter-Modell,  $R = 0.080$ ;  $R_w = 0.104$ ; 325 Variable; Reflex zu Parameter Verhältnis = 9.1:1; größte Restelektronendichte =  $0.25 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

**3g**: Kristalle aus Hexan ( $-78^\circ\text{C}$ ). – *Kristalldaten*:  $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{BN}_3\text{P}$ ;  $M_r = 427.4$ ; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 12.264(7)$ ,  $b = 19.12(1)$ ,  $c = 11.810(6)$  Å;  $\beta = 110.01(1)^\circ$ ;  $V = 2602(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_r = 1.091 \text{ g/cm}^3$ ;  $\mu = 1.21 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F(000) = 936$ ; Einkristallgröße:  $0.4 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}$ . – *Datensammlung*:  $2\Theta$ -Bereich =  $2-48^\circ$ ; Meßgeschwindigkeit:  $3-60^\circ/\text{min}$ ; Abtastbreite:  $1.40^\circ$ ; 3 Kontrollreflexmessungen nach je 100 Reflexen, 4205 gemessene Intensitäten, 3992 symmetrieunabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 3.23\%$ ), 2186 beobachtete mit  $F > 3\sigma(F)$ . – *Strukturlösung und Verfeinerung*: Patterson-Methode, Verfeinerung mit voller Matrix und berechneten H-Atomlagen nach Reiter-Modell (ausgenommen N–H und C=C–H),  $R = 0.0719$ ;  $R_w = 0.0641$ ; 277 Variable; Reflex zu Parameter Verhältnis = 7.9:1; größte Restelektronendichte =  $0.46 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

<sup>[1]</sup> 218. Mitteilung: E. P. Mayer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1551–1557.

<sup>[2]</sup> Röntgenstrukturanalyse von **3a**.

<sup>[3]</sup> Teil der einzurichtenden Dissertation von H. Stolpmann.

<sup>[4]</sup> Röntgenstrukturanalyse von **3c**.

<sup>[5]</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.

<sup>[6]</sup> H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603–1623.

<sup>[7]</sup> P. Kölle, Dissertation, Universität München, **1987**.

<sup>[8]</sup> <sup>[8a]</sup> U. Wietelmann, Dissertation, Universität München, **1986**. – <sup>[8b]</sup> D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3748–3758.

<sup>[9]</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637.

<sup>[10]</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance of Boron Compounds in NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 14, Springer Verlag, Berlin, **1978**.

<sup>[11]</sup> *CRC Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data* (Ed.: John C. Tebby), CRC Press, Boca Raton, **1991**.

<sup>[12]</sup> M. J. Janssen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1960**, *79*, 464–473; *DMS UV Atlas organischer Verbindungen*, vol. 1, Verlag Chemie, Weinheim, Butterworths, London, **1966**.

<sup>[13]</sup> J. Del Bene, H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1807–1813; **1968**, *49*, 1221–1229; **1969**, *50*, 1126–1129; J. Kroner, D. Proch, W. Fuß, H. Bock, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1585–1600.

<sup>[14]</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4917.

<sup>[15]</sup> J. R. Swenson, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 2331–2338.

<sup>[16]</sup> G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 953–959.

<sup>[17]</sup> O. J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4184–4196; *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 83–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 75. O. J. Scherer, W. Janssen, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2784–2793; O. J. Scherer, W. Gick, *ibid.* **1970**, *103*, 71–75.

<sup>[18]</sup> G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, S. 625–626.

<sup>[19]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400198 für **3a**, CSD-400199 für **3c**, CSD-400200 für **3e** und CSD-400201 für **3g**, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[121/93]