

## Kinetische und thermodynamische Produktkontrolle bei der Addition von HX-Verbindungen an ein Amino-phosphanylimino-boran $R_2N-B\equiv N-PR_2^{\star}$

Heinrich Nöth\*, Holger Stolpmann und Martina Thomann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, 80333 München, BRD

Eingegangen am 23. September 1993

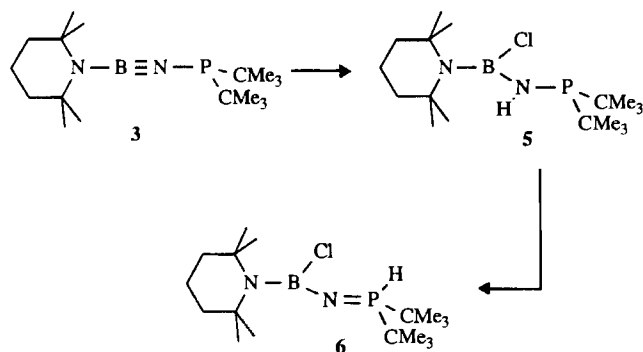
**Key Words:** Boranes / Aminoboranes / Phosphanyliminoboranes

**Contributions to the Chemistry of Boron, 221<sup>[1]</sup>. – Kinetic and Thermodynamic Product Control in the Addition of HX Compounds to an Amino Phosphanylimino Borane  $R_2N-B\equiv N-PR_2^{\star}$**

The reaction of equimolar amounts of HI with  $\text{tmp-B}\equiv\text{N}-\text{P}(\text{tBu})_2$  (**3**) ( $\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-tetramethylpiperidino}$  group) in an unpolar solvent yields the phosphonium salt  $[\text{tmp-B}=\text{N}-\text{P}(\text{tBu})_2]^+\text{I}^-$  (**4**). No such well-defined reaction was observed with triflic or tetrafluoroboric acid. In contrast, HCl reacts

with **3** to produce a mixture of  $\text{tmp-B}(\text{Cl})-\text{NH}-\text{P}(\text{tBu})_2$  (**5**) and  $\text{tmp-B}(\text{Cl})-\text{N}=\text{P}(\text{tBu})_2$  (**6**). On heating or on standing at ambient temperature the unique proton of **5** migrates from the N to the P atom with formation of **6**, which, therefore, is thermodynamically more stable than **5**.

Halogenwasserstoffe HX addieren sich an Iminoborane  $\text{RB}\equiv\text{NR}'$  zu Amino-halogen-boranen  $\text{RB}(\text{X})-\text{NHR}'$ <sup>[2]</sup>. Gleiches gilt auch für das Amino-imino-boran **1**<sup>[3]</sup>. Ist die Gruppe X einer Säure HX sterisch anspruchsvoll wie in  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , dann resultiert nur eine Protonierung zum Kation **2**<sup>[4]</sup>.

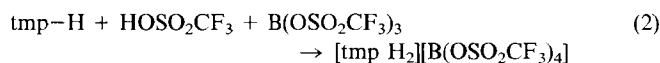
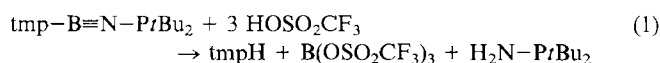


Das [Di-(*tert*-butylphosphanyl)-imino]boran **3**<sup>[5]</sup> enthält im Vergleich mit **1** eine weitere Funktion, die  $\text{R}_2\text{P}$ -Gruppe, die protoniert werden kann. Wie Reaktionen mit Heterocumulenen  $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$  belegen<sup>[6]</sup>, ist das P-Atom in **3** das Zentrum größter Nucleophilie. Es könnte daher auch gegenüber HX-Säuren in Konkurrenz zur Iminofunktion treten. Damit bietet sich **3** als eine Modellverbindung an, um zwischen thermodynamischer und kinetischer Reaktionskontrolle bei der Addition von HX-Verbindungen zu unterscheiden.

### Reaktionen

Untersucht wurden Reaktionen von **3** mit  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{HBF}_4$ , HI und HCl. 1:1-Reaktionen von **3** mit Trifluorme-

thansulfonsäure liefern ein Produktgemisch, wie mehrere Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 10-90$ ) belegen. Dabei bleibt ein Teil von **3** unumgesetzt. Die Einwirkung von 3 Mol  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$  auf 1 Mol **3** führt zu  $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$  und  $\text{H}_2\text{NPrBu}_2$  neben  $[\text{tmpH}_2][\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ : danach greift  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$  bevorzugt die BN-Dreifachbindung in **3** an, was letztlich zur Abspaltung der tmp-Gruppe führt. Die Gleichungen (1) und (2) beschreiben die Bildung dieser Produkte. Die stark raumbeanspruchende Base tmpH addiert sich wohl aus sterischen Gründen nicht an das stark Lewis-acide  $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ <sup>[7]</sup>, sondern wird als Tetrakis(triflato)-borat abgefangen.

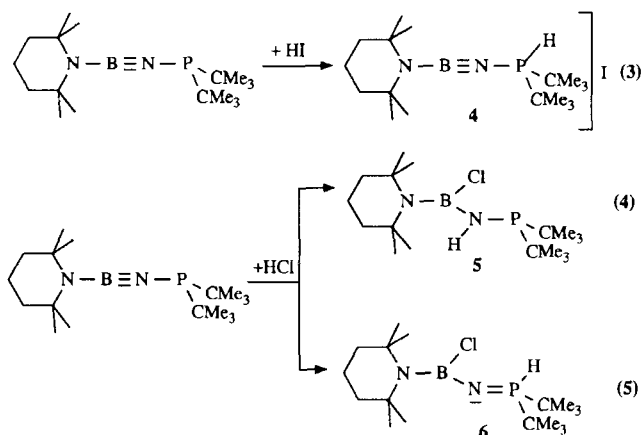


Auch die Reaktion von  $\text{HBF}_4$  mit **3** in Ether verläuft bei einer 1:1-Umsetzung uneinheitlich. Das gebildete unlösliche Produkt enthält gemäß IR-Spektrum keine PH-Komponente, belegt aber durch Abwesenheit einer Bande bei  $1900 \text{ cm}^{-1}$ , daß die  $\text{B}\equiv\text{N}$ -Gruppe fehlt. In  $\text{CDCl}_3$  gelöst, legen Resonanzen bei  $\delta^{11}\text{B} = -0.2$  [ $h_{1/2} = 77 \text{ Hz}$ ] und  $-1.5$  [ $h_{1/2} = 19 \text{ Hz}$ ] das Vorliegen von  $\text{BF}_4^-$ <sup>[8]</sup> und  $\text{tmpH}\cdot\text{BF}_3$ <sup>[9]</sup> nahe. Auch bei Variation der Stöchiometrie war kein eindeutiges Reaktionsverhalten zu erkennen.

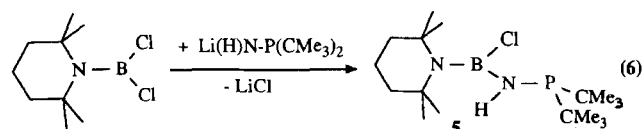
Iodwasserstoff reagiert mit **3** in Toluol im Molverhältnis 1:1 zum Phosphoniumsalz **4**, das durch ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 43.3$ ,  $^1J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 504 \text{ Hz}$ , charakterisiert ist<sup>[10]</sup>. Die Abschirmung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns von **4** ändert sich im Vergleich mit **3** praktisch nicht. Folglich sind auch die Bindungsverhältnisse vergleichbar. Beim Umkristallisieren

wurde allerdings statt **4** das Salz  $[\text{tmpH}_2]\text{I}$  erhalten, das röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde<sup>[11]</sup>.

Im Gegensatz zur 1:1-Umsetzung von HI mit **3** führt die 1:1-Reaktion von **3** mit HCl in Ether gemäß Gl. (4) und (5) zu einem 1:3-Gemisch der Isomeren **5** und **6**.



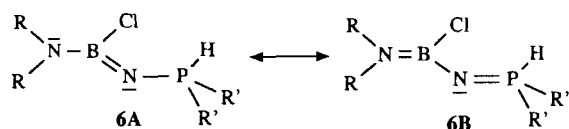
Wird das Gemisch von **5** und **6** 5h in Hexan unter Rückfluß erhitzt, dann liegt nurmehr **6** vor. Diese Protonenwanderung findet auch bei Lagerung des Gemisches von **5** und **6** (3 Monate) bei Raumtemperatur statt. Da sich **6** nicht in **5** umwandeln läßt (tiefere Temperaturen, Variation der Lösemittel), ist **6** das thermodynamisch stabilere Isomer und **5** somit das kinetisch kontrollierte Reaktionsprodukt. Reines **5** fällt bei der Umsetzung von  $\text{tmpBCl}_2$  mit  $\text{LiNHP}t\text{Bu}_2$  gemäß Gl. (6) an.



## Spektren

Tab. 1 ermöglicht einen Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **5** und **6**. Das Dublett im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **6** belegt mit  $^1J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 244 \text{ Hz}$  und  $\delta = 40.9$  das Vorliegen einer Phosphonium-Struktur<sup>[10]</sup>, während das Singulett von **5** bei  $\delta = 64.9$  einem Aminophosphan  $\text{R}_2\text{N}-\text{PR}_2$ <sup>[12]</sup> entspricht. Die Abschirmung seines  $^{11}\text{B}$ -Atoms fällt in den Bereich von Diaminoborboranen<sup>[13]</sup>. In **6** ist der  $^{11}\text{B}$ -Kern hingegen um 8 ppm besser abgeschirmt. Im Vergleich zu **3** führt die Protonierung am P-Atom jedoch zu einem Abschirmungsverlust von 9 ppm. Damit wird **6** zweckmäßig durch die beiden Grenzformeln **6A** und **6B** beschrieben.

Einen ähnlichen Abschirmungsgewinn erfahren die Borkerne auch in Ketimino-borboranen  $\text{R}_2\text{B}-\text{N}=\text{CR}_2$  im Ver-



gleich zu Aminoborboranen  $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}_2$ <sup>[13]</sup>. Relativ wenig unterscheidet sich die Abschirmung der  $\text{CMe}_3$ -Protonen mit  $\delta = 1.08$  bei **5** und 0.96 bei **6**. Gleiches trifft auch für den Wert von  $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$  mit 11.4 bzw. 15.1 Hz zu, trotz der unterschiedlichen Koordination am P-Atom. Dies spiegelt sich auch in einer mit  $\Delta^{13}\text{C} = 1.7 \text{ ppm}$  geringen Differenz der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die quartären C-Atome der  $\text{CMe}_3$ -Gruppen in **5** und **6** wider. In Übereinstimmung damit steht der größere C-P-C-Bindungswinkel in **6**, der jenen in **5** um  $6.5^\circ$  übertrifft (s.w.u.).

Bei Raumtemperatur beobachtet man für **5** und **6** nur je ein einziges  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal für die Methylgruppen der tmp-Substituenten. Danach liegt in Lösung keine Rotationsbehinderung um die BN-Achse der tmp-B Teilstruktur vor (vgl. mit der Struktur im festen Zustand).

Die eindeutige Unterscheidung zwischen den Isomeren **5** und **6** durch die NMR-Spektren spiegelt sich nicht in den Massenspektren beider Verbindungen, denn es gibt praktisch keine Unterschiede bei der Untersuchung des **5**+**6**-Gemisches und von reinem **6**. Dies legt nahe, daß **5** in der Gasphase bereits als **6** vorliegt.  $\text{M}^+$  tritt mit 33% relativer Intensität auf. Das 100%-Signal stammt von  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ . In untergeordnetem Maße verlassen  $\text{Cl}^-$  (15%), tmp $^+$  (30%) bzw.  $t\text{Bu}^-$  (68%) das Mutter-Ion  $\text{M}^+$ .

## Molekülstrukturen

IR- und NMR-Spektren der HCl-Addition an **3** belegen die Konstitutionen von **5** und **6** zweifelsfrei. Abgesehen von der Stellung des „singulären“ Protons sollten sich die Gerüststrukturen beider Verbindungen nicht gravierend unterscheiden. Um dies zu überprüfen, wurden die Molekülstrukturen mittels Röntgenstrahlbeugung bestimmt. Die Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse.

Charakteristisches Merkmal von **5** ist die Planarität des  $\text{N1}-\text{B}(\text{Cl})-\text{N2}-\text{P1}$ -Gerüsts. Auf dieser Ebene steht die  $\text{C5}-\text{N1}-\text{Cl1}$ -Ebene der tmp-Gruppe praktisch senkrecht ( $93.8^\circ$ ). Damit ist die B-N1-Bindung zur tmp-Gruppe als  $\text{N}(\text{sp}^2)-\text{B}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindung anzusprechen, da das N1-Atom planar von den Atomen B, Cl und C5 umgeben ist. Die B-N1-Bindungslänge ist mit  $1.420(7)\text{Å}$  kaum länger als die B-N2-Bindung mit  $1.412(8)\text{Å}$ , obwohl für die B-N2-Bindung geometrisch optimale Voraussetzungen für eine  $\text{BN}-\pi$ -Bindung gegeben sind. Die Aufweitung des B-N2-P-Bindungswinkels auf  $130.0(5)^\circ$  geht vor allem auf die Van der Waals-Abstoßung zwischen den Methylgruppen in **5** zurück. Der  $\text{Cl11}-\text{P}-\text{Cl15}$ -Bindungswinkel entspricht mit  $109.1(3)^\circ$  praktisch dem Tetraederwinkel, obgleich ein  $\lambda^3\text{-P(III)}$ -Atom vorliegt. Dem üblichen Bindungswinkel an P(III)-Atomen kommen hingegen die Winkel  $\text{N2}-\text{P}-\text{C}$  mit  $99.7(2)$  bzw.  $101.7(2)^\circ$  nahe (Tab. 2).

Das NH-Proton steht *trans* zur B-Cl-Bindung und zum freien Elektronenpaar am P-Atom. Somit treten keine intra-, aber auch keine intermolekularen H-Brückenbindungen auf. Der P-N-Abstand in **5** ist mit  $1.741(4)\text{Å}$  länger als in Aminophosphanen üblich ( $1.67-1.70\text{Å}$ )<sup>[14]</sup>. Mit  $1.838(9)\text{Å}$  zählt die B-Cl-Bindung zu den langen B-Cl-Bindungen<sup>[15]</sup> und übertrifft damit den berechneten Einfachbindungsabstand ( $1.72\text{Å}$ ) nicht unerheblich.

Tab. 1. Charakterisierende NMR- und IR-Daten der Isomeren **5** und **6** (in  $C_6D_6$ ) sowie des Phosphoniumsalzes **4** (in  $C_2D_2Cl_4$ );  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz,  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$

|                | <b>5</b>  | <b>6</b>  | <b>4</b>  |
|----------------|---|---|---|
| $\delta^{11}B$ | 33.5  | 25.5  | 22.7  |
| $\delta^{31}P$ | 64.9  | 40.9 [d, $^1J(PH) = 40$ ]   | 43.3 [ $^1J(PH) = 540$ ]  |
| $\delta^1H$    | 1.08 [d, $^3J(PH) = 11.4$ Hz, 18H]<br>1.39 (m, br, 18H)   | 0.96 [d, $^3J(PH) = 15.1$ , 18H]<br>1.72 (br, 6H, $[CH_2]_3$ )<br>1.75 [s, 12H, $C(CH_3)_2$ ]<br>6.12 [d, $^1J(PH) = 400$ ]<br>26.7 [s, $C(CH_3)_3$ ] | 1.39 [18H, $^3J(PH) = 17.9$ ]<br>1.61 (s, 12H, $CMe_3$ )<br>1.72 (br, 6H, $[CH_2]_3$ )<br>8.03 (d, 1H, PH)<br>26.1 [d, $C(CH_3)_2$ ,<br>$J = 24$ Hz]<br>32.2 [d, $C(CH_3)_2$ ,<br>$J = 86$ Hz]<br>15.7 (s, C4)<br>16.2 (s, C4)<br>27.5 (s, C7, 8)<br>35.4 (s, C3, 5)<br>53.9 (s, C2, 6) |
| $\delta^{13}C$ | 3.87 (s, br, 1H, NH)<br>28.4 [d, $^2J(PC) = 16.6$ ,<br>$C(CH_3)_3$ ]<br>23.3 [d, $^1J(PC) = 25.7$ ,<br>$C(CH_3)_3$ ]<br>16.6 (s, C4)<br>32.0 (s, C7, 8)<br>38.3 (s, C3, 5)<br>52.4 (s, C2, 6) | 33.5 [d, $^1J(PC) = 68$ ,<br>$C(CH_3)_3$ ]<br>15.7 (s, C4)<br>32.5 (s, C7, 8)<br>36.9 (s, C3, 5)<br>53.3 (s, C2, 6)                                   | 2305<br>1946/1886   |
| $\nu_{PH/NH}$  | 3338  | 2292  | 2305  |
| $\nu_{BN}$     | 1490  | 1520  | 1946/1886   |

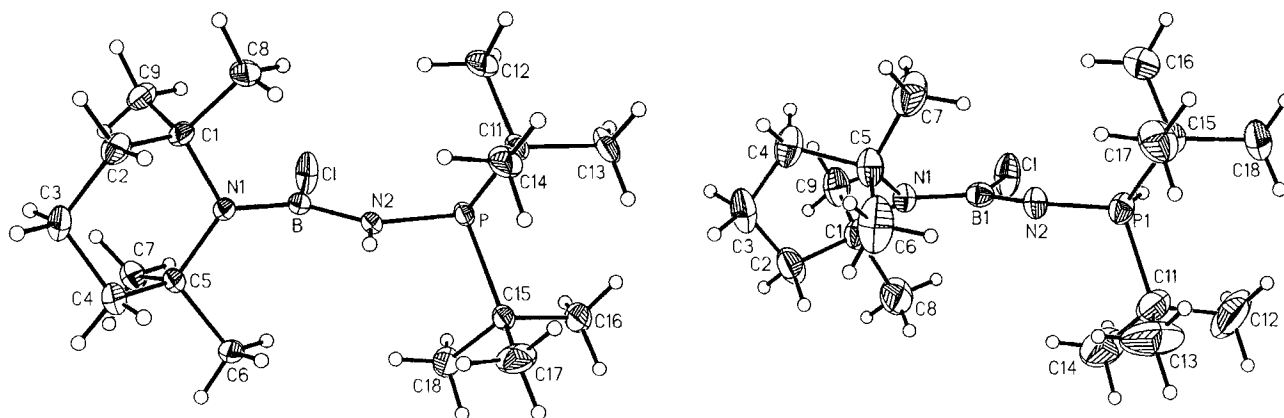


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Thermische Ellipsoide repräsentieren eine 25proz. Wahrscheinlichkeit

Auch in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen von **6** (das zweite wird mit **6'** bezeichnet, Werte stehen in Klammern) liegen planare N1–B(Cl)–N2–P1–Gerüste vor. In diesen Molekülen sind die C1–N1–C5-Gruppen gegen das Molekülgerüst nur um 37.3 bzw. 40° verdreht. Trotz der deshalb (im Vergleich mit **5**) zu erwartenden größeren BN-Bindungsordnung sind die B–N1-Bindungen mit 1.418(6) [1.423(7)] Å kaum kürzer als im Isomer **5**. Dies trifft allerdings nicht für die B–N2-Bindung mit 1.383(4) [1.370(7)] Å zu. Hingegen ist die B–Cl-Bindung in **6** mit 1.863(5) bzw. 1.868(6) Å noch länger als in **5**. Die P–N2-Bindungslänge beträgt in **6** 1.571(4) bzw. 1.567(4) Å. Sie entspricht der P–N-Bindungslänge in Iminophosphoranen  $R_3P=NR$ '<sup>[14]</sup>.

Im Vergleich mit **5** sind die P1–N2–B1-Bindungswinkel in **6** mit 132.6(3) bzw. 133.5(4)° etwas aufgeweitet. Das PH-Proton steht in **6** *cis* zum Cl-Atom. Die C–P–C-Bindungswinkel betragen im Mittel 115.6(2)°. Durch die Protonierung am P-Atom wird dieser Winkel im Vergleich mit **5** um etwa 6° aufgeweitet, Hinweis darauf, daß er weitgehend

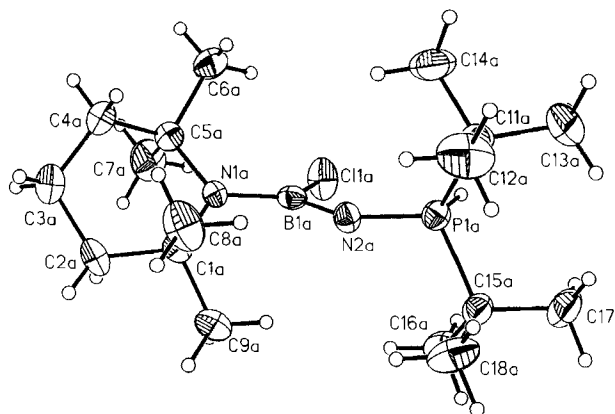


Abb. 2. Molekülstruktur der beiden unabhängigen Moleküle **6** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen einer 25proz. Wahrscheinlichkeit

durch den Raumbedarf der beiden *tert*-Butylgruppen bestimmt wird.

Während die Bindungsparameter der beiden **6**-Moleküle in der kristallographischen Einheit sich erwartungsgemäß nur innerhalb der Standardabweichungen, d.h. nicht signifikant unterscheiden und die *tmp*-Gruppe in beiden vonein-

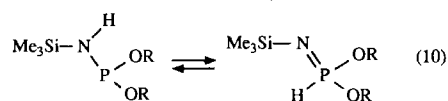
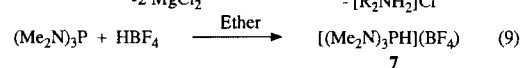
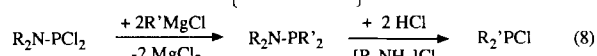
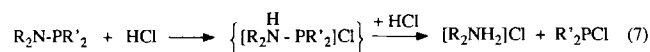
Tab. 2. Ausgewählte Bindungsparameter des Isomerenpaares **5** und **6**. Das kristallographisch unabhängige, zweite Molekül der Elementarzelle ist mit **6'** bezeichnet. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °, Standardabweichungen in Klammern

| Bindungslängen | <b>5</b> | <b>6</b> | <b>6'</b> |
|----------------|----------|----------|-----------|
| B–N1           | 1.429(7) | 1.418(6) | 1.423(7)  |
| B–N2           | 1.412(8) | 1.383(7) | 1.370(7)  |
| B–Cl           | 1.838(9) | 1.863(5) | 1.868(6)  |
| N2–P           | 1.741(4) | 1.571(4) | 1.567(4)  |
| P–C11          | 1.886(5) | 1.830(5) | 1.840(6)  |
| P–C15          | 1.898(6) | 1.837(6) | 1.828(5)  |
| N1–C1          | 1.492(6) | 1.493(6) | 1.483(6)  |
| N1–C5          | 1.498(5) | 1.494(6) | 1.497(7)  |
| Bindungswinkel |          |          |           |
| N1–B–N2        | 123.7(7) | 127.4(4) | 127.4(5)  |
| N1–B–Cl        | 121.5(5) | 116.5(4) | 116.4(4)  |
| N2–B–Cl        | 114.9(4) | 116.1(4) | 116.1(4)  |
| B–N2–P         | 130.0(5) | 132.6(3) | 133.5(4)  |
| N2–P–C11       | 99.7(2)  | 110.5(3) | 109.5(2)  |
| N2–P–C15       | 101.7(2) | 110.3(3) | 111.2(2)  |
| B–N1–C1        | 118.5(4) | 122.9(4) | 122.9(4)  |
| B–N1–C5        | 119.3(4) | 118.6(4) | 118.6(4)  |
| C11–P–C15      | 109.1(3) | 115.3(2) | 115.9(2)  |

ander unabhängigen Molekülen Twist-Konformation einnehmen, resultiert der Unterschied zwischen beiden, wie aus Abb. 2 ersichtlich, in einer unterschiedlichen Orientierung der C<sub>2</sub>N-Ebenen zur N1–B(Cl)–N2-Ebene.

## Diskussion

Phosphan ist bekanntlich eine schwächere Base gegenüber H<sup>+</sup>-Ionen als Ammoniak. Gleiches gilt für Organylphosphane und Amine. Konsequenterweise erwartet man für Systeme, die über eine >P–N<-Einheit verfügen, daß die Umsetzung mit Protonensäuren, die letztlich zur Spaltung der PN-Bindung führt<sup>[16]</sup>, primär mit einer Protonierung am N-Atom beginnt. So dienen die Reaktionen nach Gl. (7) und (8) zur Darstellung von Dialkylphosphor(III)-chloriden<sup>[17]</sup>.



Vor einigen Jahren zeigten allerdings Nifant'ev et al.<sup>[18]</sup>, daß Tris(dimethylamino)phosphan mit HBF<sub>4</sub> in Ether nicht unter N-Protonierung reagiert, sondern nach Gl. (9) das Phosphoniumsalz **7** entsteht. Und Bertrand et al.<sup>[9]</sup> wiesen nach, daß Aminophosphane R<sub>2</sub>P–NH–PR'<sub>2</sub> bei der Einwirkung starker Elektrophile X unter Protonenwanderung in R<sub>2</sub>HP=N–PR'<sub>2</sub>X-Verbindungen übergehen. Andererseits fanden Schmidpeter et al.<sup>[19]</sup>, daß die Protonierung

von (Phosphanylimino)phosphanen in Gegenwart stark elektronenziehender Substituenten Y am N-Atom stattfindet, bei elektronenreichen Substituenten Y hingegen das PH-Tautomere resultiert.

Das erste reversible, tautomere Gleichgewicht wurde von Binder et al. bei Aminodialkoxyphosphanen gemäß Gl. (10) beobachtet<sup>[20]</sup>. Allerdings ist das Tautomerenpaar **5/6** unseres Wissens das erste Beispiel, von dem beide Isomere isoliert werden konnten, und die Umlagerung von **5** in **6** letzteres als das thermodynamisch stabilere Produkt ausweist. Der Protonentransfer von **5** und **6** ist allerdings nicht symmetrieerlaubt. Er bedarf einer Base, die das Molekül selbst stellt, das über mehrere basische Zentren verfügt.

Zur Stabilität von **6** trägt sicher nicht die im Vergleich mit der NH-Bindung schwächere PH-Bindung bei, sondern vor allem der Gewinn an π-Bindungsenergie durch die Iminophosphoran-Stufe. Aus den Strukturdaten geht aber hervor, daß mehrere Parameter für die größere thermodynamische Stabilität von **6** im Vergleich zu **5** verantwortlich sind, die wir über Ab-initio-Rechnungen auffinden wollen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten, sowie den Damen und Herren am Institut, die zahlreiche NMR- und MS-Messungen sowie die Elementaranalysen ausführten.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgas mit Schlenk-Techniken durchgeführt. **3** erhielten wir nach Lit.<sup>[5]</sup> HI-Gas wurde aus konz. Iodwasserstoffsäure und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> gemäß Lit.<sup>[21]</sup> dargestellt. HOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ist käuflich. Alle Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter N<sub>2</sub>-Schutzgas destilliert und aufbewahrt. – Spektren: Bruker AC 200 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), Jeol 270 (<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) sowie Jeol 400 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C). – MS: Varian CH7 (70 eV).

*Chlor[(di-tert-butylphosphanyl)amino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (5)*: Zu 35.6 g *t*Bu<sub>2</sub>PNH<sub>2</sub> (227 mmol), gelöst in 100 ml *n*-Hexan, wurden bei 0°C unter Rühren 146 ml einer 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan getropft. Anschließend wurde die Suspension 30 min unter Rückfluß erhitzt; dabei löste sich das gebildete *t*Bu<sub>2</sub>PNHLi. Danach tropfte man die gelbe *t*Bu<sub>2</sub>PNHLi-Lösung bei Raumtemp. unter Rühren zu einer Lösung von 46.7 ml tmpBCl<sub>2</sub> (240 mmol) in 250 ml Hexan. In schwach exothermer Reaktion bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach 18 h von der Lösung abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen wurde. Abkühlen der vereinigten Lösungen auf –78°C lieferte nach 17 h **5** als Rohprodukt (39.9 g). Aus dem Filtrat wurden nach Einengen weitere 9.7 g **5** gewonnen. Ausb. 45.6 g **5** (58%), Schmp. 70–72°C. Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten einer gesättigten Hexanlösung erhalten. – C<sub>17</sub>H<sub>37</sub>BClN<sub>2</sub>P (346.7): ber. C 58.89, H 10.76, N 8.08; gef. C 59.26, H 11.25, N 8.12.

*Chlor[(di-tert-butylphosphoranylid)amino](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (6)*: Zu einer Lösung von 1.33 g **3** (4.3 mmol) in 10 ml Hexan wurden unter Rühren 0.93 ml einer 4.61 M etherischen HCl-Lösung pipettiert. Der rasch gebildete Niederschlag wurde in 2 h auf Raumtemp. erwärmt, durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt und mit 5 ml Hexan gewaschen. Die vereinigten Hexanlösungen enthielten gemäß NMR-Spektren ein 1:3-Gemisch von **5** und **6**. Ausb. 1.35 g (90%). Nach 3 Monaten Lagerung bei Raumtemp. lag nurmehr **6** vor (<sup>31</sup>P-NMR). 5stdg. Erhitzen des Gemisches unter Rückfluß in Hexan führte zum gleichen Ergebnis. Aus Hexan-Lösung fielen zur Kristallstrukturanalyse

lyse geeignete Kristalle an. –  $C_{17}H_{37}BClN_2P$  (346.7): ber. C 58.89, H 10.76, N 8.08; gef. C 58.64, H 10.91, N 8.06.

*Di-tert-butyl* {[ (2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranyliden]amino}phosphonium-iodid (**4**): In eine Hexan-Lösung von **3** (1.2 g, 3.7 mmol, 20 ml) wurde bei Raumtemp. unter Rühren gasförmiges HI eingeleitet (Freisetzen von HI aus 0.5 ml einer 7.8 M HI-Lösung mit  $P_4O_{10}$ , Trocknen über  $P_4O_{10}$ , Trägergas<sup>[21]</sup>). Dabei fiel sofort ein farblos-voluminöser Niederschlag aus, der nach 30 min durch Zentrifugieren abgetrennt wurde. Nach Waschen mit 5 ml Hexan und Trocknen i. Vak. betrug die Ausb. 0.70 g **4** (20%) Schmp. >210°C (Zers.). Im Filtrat ließ sich unumgesetztes **3** nachweisen. –  $C_{17}H_{37}BIN_2P$  (428.8): ber. C 47.61, H 6.35, N 6.53; gef. C 46.15, H 6.33, N 6.47.

*Reaktion von 3 mit  $HOSO_2CF_3$* : In eine  $-78^\circ C$  kalte Lösung von 836 mg **3** (2.7 mmol) in 10 ml Hexan wurde unter Rühren eine Lösung von 1.22 g  $HOSO_2CF_3$  (8.1 mmol) in Hexan getropft. Dabei fiel ein Produkt aus. Beim Auftauen bildeten sich drei Phasen: ein farbloses, festes Produkt in einer gelblichen, schwereren, öligen Phase und eine klare Lösung. Letztere zeigten im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein schwaches Signal bei  $\delta = -21.5$  [möglicherweise  $tBu_2P(O-SO_2CF_3)_2$ ]. Nach Abtrennen der Hexan-Lösung, Entfernen des Hexans i. Vak. und Lösen in  $C_6H_6$  lieferte ein  $^{31}P$ -NMR-Spektrum vier Signale bei  $\delta = 59, 61.2, 61.8$  und  $88.5$  (Intensitätsverhältnis etwa 1:3.5:1:0.5). Das intensivste Signal stammt von  $tBu_2PNH_2$ . Das in  $C_6H_6$  aufgenommene Öl zeigte ein  $^{11}B$ -NMR-Signal bei  $\delta = 0.65$  mit Schulter bei  $\delta = -2$ . Ersteres ordnen wir dem  $B[O-SO_2CF_3]_4^-$ -Anion zu, letztere  $B(OSO_2CF_3)_3$  [ $\delta^{11}B(Toluol)$ ]:  $\delta = -2.2$ <sup>[22]</sup>.

*Kristallstrukturanalyse*<sup>[23]</sup>: Die Messungen erfolgten mit einem Nicolet-R3- (**5**) bzw. einem Siemens-P4 (**6**)-Vierkreisdiffraktometer mit  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Zur Strukturlösung und Verfeinerung dienten die Programme SHELXTL PLUS und SHELXTL PLUS PC. Einkristalle wurden unter Ar in Glaskapillaren eingeschmolzen und bei  $20^\circ C$  gemessen.

**5**:  $C_{17}H_{37}BClN_2P$ ,  $M_r = 346.7$ , farblose Einkristalle aus Hexan,  $0.28 \times 0.32 \times 1.05$  mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c, a = 6.326(2), b = 22.434(8), c = 14.735(5) \text{ \AA}, \beta = 90.97(3)^\circ, V = 2091(1) \text{ \AA}^3, Z = 4, d_r = 1.101 \text{ Mg/m}^3, \mu = 0.256 \text{ mm}^{-1}, F(000) = 760$ . –  $2\theta$ -Bereich:  $3-49^\circ$  in  $h, k, \pm l$ . Meßgeschwindigkeit:  $2.19-29.3^\circ/\text{min}$ ; Scan-Breite:  $0.8^\circ$ ; 3042 gemessene Reflexe, davon 2495 symmetrieunabhängig und 1889 beobachtet [ $3\sigma(F)$ ]. – Strukturlösung mit Direkten Methoden, Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome mit Reitermodell und fixiertem  $U_1(H) = 80 (\text{ \AA}^2 \cdot 10^3)$ .  $R = 0.0832, R_w = 0.129; w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0116 F^2$ , 119 verfeinerte Parameter, GOOF = 1.12, größte Restelektronendichte:  $0.45 e \text{ \AA}^{-3}$ .

**6**,  $C_{17}H_{37}BClN_2P$ ,  $M_r = 346.7$ , Kristallgröße:  $0.35 \times 0.4 \times 0.45$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c, a = 16.792(5), b = 15.120(3), c = 17.096(4) \text{ \AA}, \beta = 90.41(1)^\circ, V = 4340(2) \text{ \AA}^3, Z = 8, d_r = 1.061 \text{ Mg/m}^3, \mu = 0.249 \text{ mm}^{-1}, F(000) = 1520$ . –  $2\theta$ -Bereich:  $2-50^\circ$  in  $h, k, \pm l$ , 7482 gemessene, 7199 unabhängige und 3550 beobachtete [ $4\sigma(F)$ ]Reflexe, 405 verfeinerte Parameter, Reitermodell für die H-Atome, außer den  $P$ -gebundenen, die frei verfeinert wurden<sup>[24]</sup>.

$R = 0.0634, R_w = 0.0629, w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$ ; GOOF = 1.59, größte Restelektronendichte:  $0.35 e \text{ \AA}^3$ .

- ☆ Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] 220. Mitteilung B. Ederer, N. Metzler, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2002–2010.
- [2] P. I. Paetzold, C. von Plotho, H. Schram, H.-U. Meier, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 610–616.
- [3] P. I. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216; H. Nöth, S. Weber, *ibid.* **1985**, *118*, 2144–2146.
- [4] U. Wietelmann, Dissertation, Universität München, **1986**.
- [5] P. Kölle, Dissertation, Universität München, **1987**; H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603–1621.
- [6] J. Kroner, H. Nöth, K. Polborn, H. Stolpmann, M. Tacke, M. Thomann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1995–2002.
- [7] G. A. Olah, K. Laali, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4591–4593; Ch. Euringer, Dissertation, Universität München, **1988**.
- [8] J. S. Hartman, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 940–951.
- [9] S. Weber, Dissertation, Universität München, **1984**.
- [10]  $^{31}P$ -NMR-Signale von Phosphorverbindungen des Typs  $tBu_2PH=NR$  liegen bei  $\delta = 45$  mit  $J(^{31}P^1H) = 444-456$  Hz. A. M. Caminada, E. Ocando, J. P. Majoral, C. Cristante, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 712–714.
- [11] H. Nöth, unveröffentlicht.
- [12]  $\delta^{31}P$  von Verbindungen des Typs  $R_2N-PR_2$  findet man im Bereich von  $\delta = 37-65$  M. N. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 5, Interscience Publ., New York, London, Sidney, **1967**.
- [13] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- [14] Bereich  $1.67-1.70 \text{ \AA}$ ; D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, **1974**.
- [15] Beispiele:  $BCl_3$  1.71,  $B_2Cl_4$  1.73,  $PhBCl_2$  1.72  $\text{ \AA}$ .
- [16] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1109–1118.
- [17] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2683–1612.
- [18] E. E. Nifant'ev, S. Yu. Burmistrov, L. K. Vasyanina, M. Grachov, *Zh. Obshh. Khim.* **1989**, *59*, 2639–2640; E. E. Nifant'ev, M. K. Grachov, S. Yu. Burmistrov, A. R. Bekker, L. K. Varsanina, M. Yu. Antipia, Yu. T. Struchkov, *J. Gen. USSR, Engl. Transl.* **1992**, 1201–1208.
- [19] H. Rossknecht, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1971**, *26*, 81–82.
- [20] H. Binder, R. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 205–209.
- [21] G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Enke-Verlag, **1975**, S. 300.
- [22] Chr. Euringer, Dissertation, Universität München, **1988**. Der  $\delta^{11}B$ -Wert von Tris(triflato)boran legt nahe, daß kein monomeres Molekül in Benzol- oder Toluol-Lösung vorliegt.
- [23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57718, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [24] Die gefundenen P–H-Bindungslängen sind mit 1.19 und 1.28  $\text{ \AA}$  für eine P–H-Bindung (1.4  $\text{ \AA}$ ) zu kurz. In der vorausgehenden Differenz-Fourier-Synthese ergaben sich günstigere Lagen. Wurden diese Positionen festgehalten, wich der  $R$ -Wert im Vergleich mit dem frei verfeinerten Modell nicht ab.

[319/93]