

# Über die Reaktion von *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)phosphan mit *tert*-Butyl- (*tert*-butylimino)boran

Dietrich Gudat<sup>a</sup>, Edgar Niecke<sup>a\*</sup>, Martin Nieger<sup>a</sup> und Peter Paetzold<sup>b</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>b</sup>,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

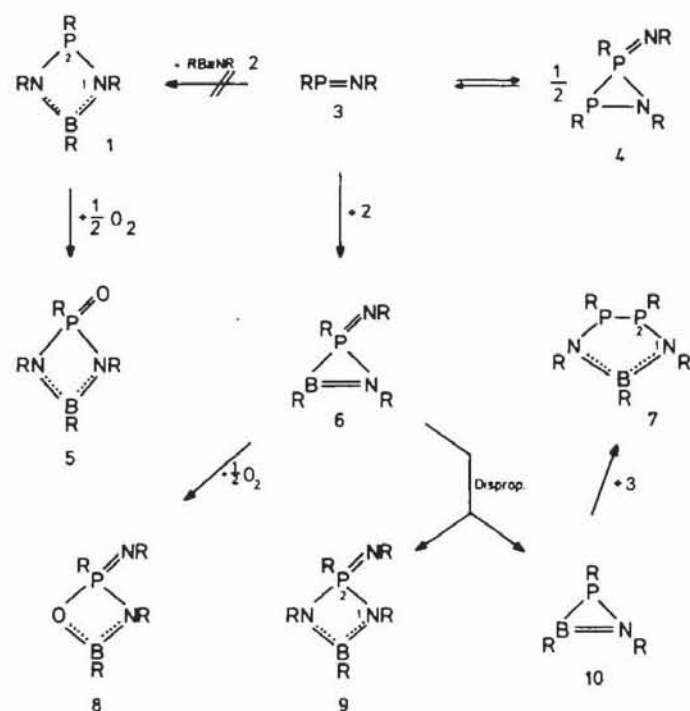
Eingegangen am 5. Oktober 1987

## On the Reaction of *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)phosphane with *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)borane

Contrary to the [2 + 2] cycloaddition reaction of aminoiminophosphanes with iminoboranes, the title compounds react to yield the heterocyclic products **7** and **9**, the structures of which were determined by means of spectroscopic methods and, in the case of **9**, additionally by X-ray structural analysis. Further investigations on the reaction mechanism suggest that the first step of the reaction sequence is an oxidative [2 + 1] cycloaddition of the iminophosphane **3** to **2**.

Die Dimerisierung von Iminophosphanen  $X-P=N-R'$  verläuft je nach Art des P-ständigen Substituenten als [2 + 2]-Cycloaddition (Aminoiminophosphane,  $X = NR_2$ )<sup>1)</sup> oder als [2 + 1]-Cycloaddition ( $X = \text{Alkyl}$ )<sup>2)</sup>. Eine der Selbstaddition entsprechende Regio-selektivität wurde bei der Reaktion von Aminoiminophosphanen mit dem Iminoboran  $Bu^tB \equiv NBu^t$  beobachtet, als deren einzige Produkte 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine erhalten werden konnten<sup>3)</sup>. Wir berichten hier über die Umsetzung des P-alkylierten Iminophosphans  $Bu^tP=N Bu^t$  **3**<sup>2a)</sup> mit dem Iminoboran  $Bu^tB \equiv NBu^t$  **2**<sup>1)</sup>, für die, in Analogie zur Dimerisation von **3**, ein geänderter Reaktionsverlauf beobachtet wird.

### Schema 1



Eine nachweisbare Reaktion zwischen dem Iminophosphan **3** und dem Iminoboran **2** setzt in inerten Lösungsmitteln (Hexan, THF) bei etwa 45°C ein und erfolgt innerhalb von 8–10 h bei 60°C vollständig. Im Unterschied zu den bekannten Reaktionen von Aminoiminophosphanen<sup>3)</sup>, bei denen ausschließlich [2 + 2]-Cycloaddukte gebildet werden, verläuft die Umsetzung in diesem Fall im Molverhältnis 1.5:1 und liefert ein Gemisch aus zwei unter den Reaktionsbedingungen stabilen Endprodukten, die als das 1,3,2λ<sup>5</sup>,4-Diazaphosphaboretidin **9** bzw. 1,4,2λ<sup>3</sup>,3λ<sup>3</sup>,5-Diazadiphosphaborolidin **7** identifiziert werden konnten. Das 2λ<sup>5</sup>-Diazaphosphaboretidin **9** wurde durch Sublimation des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes analysenrein erhalten. Während **7** unter diesen Bedingungen thermisch unter Bildung nicht identifizierter Produkte zersetzt wurde, gelang die Isolation eines Gemischs aus **7** und **9** durch Kristallisation aus der Reaktionslösung bei –30°C. Reines **7** konnte auf diesem Weg jedoch nicht erhalten werden, da eine Trennung der beiden Komponenten durch fraktionierende Kristallisation nicht gelang. Die Konstitutionsermittlung der Reaktionsprodukte erfolgte auf der Basis spektroskopischer Methoden<sup>5)</sup> und wurde für **9** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Tab. 1. <sup>31</sup>P-, <sup>11</sup>B- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **7**–**9**

	$\delta^{31}P$	$\delta^{11}B$	$P-CMe_3$	$>N-CMe_3$	$B-CMe_3$	$=N-CMe_3$
<b>9</b>	3.5	35.1	1.24 (16.2)	1.48	1.22	1.25 (1.0)
<b>7</b>	51.1	—	1.10 (25.4) <sup>b)</sup>	1.50	1.32	—
<b>8</b>	15.9	36.9	1.19 (17.1)	1.40	1.08	1.21 (1.0)

<sup>a)</sup> In Klammern  $J_{PH}$  [Hz]. — <sup>b)</sup>  $\Sigma |^3J_{PH} + ^4J_{PH}|$ .

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **7**–**9** ( $J$  [Hz])

	P-C	P-CC	$>N-C$	$>N-CC$	=N-C	=N-CC	B-CC
<b>9</b>	33.9 (133.2)	31.5 (0.7)	50.8	33.8 (4.7)	50.7 (10.3)	33.4 (11.1)	28.3
<b>7</b> <sup>a)</sup>	32.1 (27.2)	29.2 (25.4)	55.8 (19.4)	34.2 (10.6)	—	—	35.6
<b>8</b>	32.8 (134.6)	27.9	49.5 (1.6)	32.3 (4.2)	51.3 (11.2)	34.3 (12.4)	26.8

<sup>a)</sup>  $\Sigma |J_{PC} + J_{PC}|$ .

Die <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **7** und **9** sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Die Lage des <sup>31</sup>P-Resonanzsignals von **9** ist im Vergleich zu bekannten λ<sup>3</sup>-Diazaphosphaboretidinen<sup>3,6)</sup> signi-

fikant hochfeldverschoben. Die Signale der *tert*-Butylsubstituenten in den  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen sich aufgrund der Größe der Kopplungsaufspaltung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern sowie anhand der Signalintensitäten einwandfrei zuordnen; die erhaltenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ordnen sich in die für ähnliche Verbindungen bekannten Bereiche ein. Ebenso entspricht die Lage der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz ( $\delta = 35.1$ ) einem für diaminoalkylsubstituierte Borane charakteristischen Wert<sup>7)</sup>.

Tab. 3. MS-Daten<sup>a)</sup> von 7–10

	9	7	8	10
$\text{M}^+$	369 (4)	386 (<1)	314 (3)	227 (3)
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$	313 (40)			171 (16)
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$	312 (77)	329 (32)		170 (12)
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$	298 (66)		243 (38)	
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, - \text{C}_4\text{H}_8$	256 (25)	273 (26)		114 (24)
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, - 2 \text{C}_4\text{H}_8$	200 (33)	217 (39)		58 (15)
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, - 3 \text{C}_4\text{H}_8$	144 (37)	161 (100)		
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9, - 4 \text{C}_4\text{H}_8$	88 (22)	104 (4)		
$\text{C}_4\text{H}_9^+$	57 (98)	57	57 (100)	57 (85)

<sup>a)</sup>  $m/z$ , in Klammern % rel. Intensität bezogen auf Basispeak; 7–9: Varian MAT 511, EI, 70 eV, 10 siehe Lit.<sup>8)</sup>.  
Sonstige: 9: 354 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], – 7: 298 (17) [ $\text{M}^+ - \text{PC}_4\text{H}_9$ ], – 8: 299 (93) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 187 (15) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}, - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 130 (12) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}, - 2 \text{C}_4\text{H}_8$ ], – 10: 82 (100) [ $\text{BNC}_4\text{H}_9^+$ ], 72 (47) [ $\text{HNC}_4\text{H}_9^+$ ].

Im Fall von 7 kann neben den NMR-Daten die Massenspektrometrie (Tab. 3) als wesentliches Kriterium zur Strukturermittlung herangezogen werden. Im MS des Gemischs aus 7 und 9 wird, unter Nichtberücksichtigung der 9 zugehörigen Signale, ein Ion mit der höchsten Masse bei  $m/z = 386$  beobachtet, das einer Summenformel  $\text{R}_5\text{P}_2\text{N}_2\text{B}$  ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ) entspricht. Der dominierende Zerfallsprozess, der durch eine Ionenserie bei  $m/z = 386$  ( $\text{M}^+$ ), 329, 273, 217, 161 (Basispeak) gekennzeichnet ist, entspricht der Abspaltung eines  $\text{C}_4\text{H}_9$ -Radikals, gefolgt von Eliminierungen neutraler  $\text{C}_4\text{H}_8$ -Moleküle und läßt auf die Existenz eines verhältnismäßig stabilen  $\text{P}_2\text{N}_2\text{B}$ -Ringsystems schließen. Eine Erhärtung dieser Hypothese bietet das Auftreten von jeweils drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis von 2:2:1 im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der P- und N-ständigen *tert*-Butylgruppen beobachtete Aufspaltung in Pseudo-Triplets belegt die Anwesenheit von zwei P-Atomen im Molekül, wobei aus der fehlenden Aufspaltung im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum auf die chemische Äquivalenz beider Kerne geschlossen werden muß. Da für das  $^{11}\text{B}$ -Spektrum des Gemischs von 7 und 9 lediglich eine geringe Signalverbreitung gegenüber reinem 9 beobachtet wird, kann auch für 7 als Strukturelement eine Diaminoborylgruppe angenommen werden. Die Gesamtheit der spektroskopischen Befunde ist damit mit dem Vorliegen eines Penta-*tert*-butyl-1,4,2,3,5-diazadiphosphorolidins vereinbar. Die gegenüber 9 sowie anderen *tert*-butylsubstituierten Boranen<sup>4)</sup> beobachtete bemerkenswerte Entschirmung der der B-*tert*-Butylgruppe zuzuordnenden  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -Signale kann durch einen starken van-der-Waals-Entschirmungseffekt erklärt werden, der durch die Abstoßung der *tert*-Butylreste am Diaminoborylfragment verursacht wird. (Im Vergleich zu 9 ist, bedingt durch die Vergrößerung des Ringsystems, ein geringerer Abstand der B- und N-ständigen Substituenten zu erwarten.)

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von 9 sind in Abb. 1 sowie Tab. 4 dargestellt. Im Molekül liegt ein nahezu planarer, im Rahmen der experimentellen Genauigkeit spiegelsymmetrischer, Vierring vor. Die mittlere Abweichung der Ringatome von der besten Least-squares-Ebene beträgt 0.05 Å. Die Ringstickstoffatome

sowie das Boratom zeigen eine schwache Abweichung von der idealen planaren Koordinationsgeometrie, die durch die Häufung der extrem sperrigen *tert*-Butylsubstituenten bedingt ist. Die signifikante Verkürzung des exocyclischen P–N-Abstands ( $r_{\text{PN}} = 1.51$  Å) gegenüber den P–N-Bindungslängen im Ring ( $r_{\text{PN}} = 1.71$  Å), sowie die Aufweitung des Valenzwinkels am exocyclischen Stickstoffatom auf  $146.5^\circ$ , entsprechen für Iminophosphoranen typischen Strukturmerkmalen.

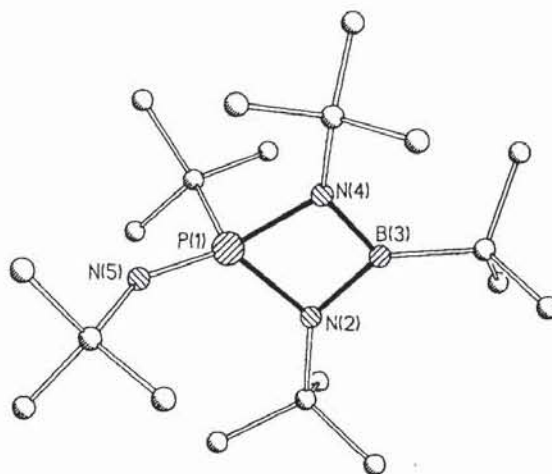


Abb. 1. Molekülstruktur von 9. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N2 1.709(2); P1–N4 1.711(2); P1–N5 1.512(2); B3–N2 1.458(3); B3–N4 (1.448(3)); N4–B3–N2 98.0(2); P1–N2–B3 90.5(1); P1–N4–B3 90.8(1); N2–P1–N4 79.7(1); P1–N5–C5 146.5(2).

Tab. 4. Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] von 9 (äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	U
P(1)	437(1)	6906(1)	2367(1)	32(1)
N(2)	-68(1)	7189(1)	3406(1)	37(1)
B(3)	-893(2)	6430(2)	3275(2)	39(1)
N(4)	-479(1)	5998(1)	2464(1)	36(1)
N(5)	1680(1)	6845(1)	2194(1)	42(1)
C(1)	-262(2)	7685(2)	1421(1)	43(1)
C(11)	-145(2)	7258(2)	451(2)	61(1)
C(12)	373(2)	8625(2)	1474(2)	65(1)
C(13)	-1536(2)	7840(2)	1504(2)	60(1)
C(2)	304(2)	7918(2)	4123(2)	51(1)
C(21)	1512(2)	8250(2)	4006(2)	64(1)
C(22)	-509(3)	8761(2)	4033(2)	76(1)
C(23)	364(3)	7486(2)	5120(2)	74(1)
C(3)	-2008(2)	6202(2)	3795(2)	58(1)
C(31)	-1679(3)	5532(3)	4638(2)	94(1)
C(32)	-2548(3)	7074(2)	4168(3)	88(1)
C(33)	-2986(2)	5751(2)	3122(2)	81(1)
C(4)	-629(2)	5103(1)	1937(2)	46(1)
C(41)	-1697(2)	5103(2)	1183(2)	72(1)
C(42)	415(2)	4913(2)	1437(2)	61(1)
C(43)	-692(3)	4310(2)	2645(2)	67(1)
C(5)	2820(2)	6474(2)	2518(2)	47(1)
C(51)	2845(3)	5883(2)	3412(2)	71(1)
C(52)	3218(2)	5895(2)	1717(2)	72(1)
C(53)	3651(2)	7294(2)	2702(2)	68(1)

Angesichts des Auftretens zweier unterschiedlicher Reaktionsprodukte muß für die Umsetzung des P-alkylierten Iminophosphans 3 mit dem Boran 2 ein mehrstufiger Reaktionsmechanismus angenommen werden. Die Bestätigung dieser Annahme gelingt durch  $^{31}\text{P}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle, wobei neben 3 sowie den Produkten 7 und 9 das Auftreten mehrerer Zwischenprodukte direkt nachgewiesen werden kann. Neben dem aus der reversiblen [2+1]-Cyclodimerisation von 3 gebildeten Azadiphosphiridin 4, das anhand seiner bekannten  $^{31}\text{P}$ -Parameter<sup>2a)</sup> iden-

tifiziert wird, tritt bei  $\delta = -76.4$  (s) ein weiteres Signal in einem für Phosphor-Dreiringverbindungen typischen Verschiebungsreich auf. In Verbindung mit einer Untersuchung des Reaktionsgemischs mit Hilfe der GC-MS-Technik<sup>81</sup> ordnen wir dieses Resonanzsignal einem 1,2,3-Tri-*tert*-butylazaphosphaboriridin **10** zu. Grundlage dieser Zuordnung ist dabei das Auftreten einer Komponente im Gaschromatogramm, deren MS neben dem bei der Masse  $m/z = 227$  mit dem erwarteten Isotopenmuster erscheinenden Molekül-Ion ein der Fragmentierung der Heterocyclen **7** und **9** ähnliches, charakteristisches Zerfallsmuster aufweist (Tab. 3). Versuche, **10** aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, verliefen ohne Erfolg; ebenso gelang weder die Isolierung noch die spektroskopische Identifizierung eines weiteren, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Zwischenprodukts<sup>91</sup>. Darüber hinaus ergaben die spektroskopischen Untersuchungen jedoch keinen Anhaltspunkt für die Bildung eines 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidins im Reaktionsverlauf, so daß ein der Addition von Iminoboranen an Aminoiminophosphane analoger [2 + 2]-Cycloadditionsmechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

Wir vermuten vielmehr, daß im ersten Reaktionsschritt ein instabiles 2-(*tert*-Butylimino)-1,2λ<sup>5</sup>,3-azaphosphaboriridin **6** gebildet wird, wobei ähnlich wie bei der Cyclodimerisation eine oxidative Addition von **3** an das Iminoboran anzunehmen ist. Für den Zerfall von **6** erscheint die Annahme einer Disproportionierung sinnvoll, aus der über eine intermolekulare Übertragung eines Imin-Fragments das 2λ<sup>3</sup>-Azaphosphaboriridin **10** sowie das 2λ<sup>5</sup>-Iminodiazaphosphaboretidin **9** resultieren. **10** reagiert anschließend unter Addition eines weiteren Moleküls **3** unter Ringaufweitung zum Diazaphosphaborolidin **7** (Schema 1). Als weiteres Indiz für den angenommenen Mechanismus kann die Isolation eines Oxidationsproduktes angesehen werden, das neben **7** und **9** in geringer Menge erhalten wird, wenn während der Reaktion unter ungenügendem Luftaustausch gearbeitet wird, und das mit Hilfe spektroskopischer Methoden als 2-(*tert*-Butylimino)-1,3,2,4-oxaazaphosphaboretidin **8** identifiziert wird. Die Bildung dieses Produktes kann wie die Entstehung von **9** durch die Insertion eines Sauerstoffatoms in die reaktive Bor-Phosphor-Bindung von **6** verstanden werden. Da die Oxidation eines als Alternative zu **6** denkbaren [2 + 2]-Cycloadditionsproduktes **1** aus **3** und **2** ein zu **8** isomeres 2-Oxo-1,3,2λ<sup>5</sup>,4-Diazaphosphaboretidin **5** (Schema 1) liefern sollte, weist die Konstitution von **8** mit großer Sicherheit auf die Dreiringstruktur der Vorstufe **6** hin.

Die vorliegenden Ergebnisse, im Vergleich mit den Untersuchungen zum Cycloadditionsverhalten von Aminoiminophosphanen<sup>31</sup>, liefern ein weiteres eindrucksvolles Beispiel dafür, wie eine durch die Variation von Substituenten bedingte Änderung der elektronischen Struktur im Iminophosphansystem mit einer unterschiedlichen Reaktivität korreliert<sup>101</sup>. In Übereinstimmung mit Untersuchungen zur Reaktivität eines 2λ<sup>3</sup>-Azaphosphaboriridins, über die vor kurzem berichtet wurde<sup>111</sup>, erscheint die Insertion nucleophiler Atome oder Atomgruppen unter Ringaufweitung als eine allgemeine Möglichkeit zur Stabilisierung der reaktiven B-P-Bindung in hochgespannten Dreiringsystemen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Eckardt Gärtner, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon durchgeführt. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und vor Gebrauch destilliert.

*Umsetzung von tert-Butyl(tert-butylimino)phosphan mit tert-Butyl(tert-butylimino)boran:* Zu einer Lösung von 667 mg (4.2 mmol) **3**, das durch Vakuumthermolysen des [2 + 1]-Cyclodimeren **4** dargestellt wurde<sup>2a)</sup>, in 5 ml THF werden mittels einer Spritze 390 mg (2.8 mmol) frisch umkondensiertes **2** gegeben. Die Reaktionslösung wird 6 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Reaktionslösung auf 2 ml eingengt und auf -30 °C gekühlt. Die nach einigen Tagen ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet. Nach spektroskopischen Untersuchungen liegt ein Gemisch der Reaktionsprodukte **7** und **9** (Verhältnis 1.5:1) vor.

*1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-2-(tert-butylimino)-1,3,2λ<sup>5</sup>,4-diazaphosphaboretidin (9):* 3.18 g (20 mmol) **3** und 1.84 g (13 mmol) **2** werden wie beschrieben in 30 ml Hexan umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand sublimiert. Umkristallisation des Sublimats bei -80 °C aus wenig Hexan liefert 2.10 g analysenreines **9** (44% Ausb., bezogen auf **2**) als farblosen, bei 168 °C schmelzenden Feststoff. Eventuell vorhandenes Oxidationsprodukt **8** kann vor der Sublimation bei 40–44 °C/0.01 Torr abdestilliert werden.

$C_{20}H_{45}BN_3P$  (369.4) Ber. C 65.03 H 12.28 N 11.38  
Gef. C 64.14 H 11.57 N 10.81

*Strukturbestimmung von 9<sup>12)</sup>:* Ein farbloser Kristall (aus Hexan) wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer vom Typ Nicolet R3m mit Graphit-monochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) vermessen. Von insgesamt 8680 gemessenen Reflexen wurden 3579 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F > 3 \sigma(F)$  zur Strukturlösung mittels direkter Methoden (SHELXTL<sup>13)</sup> herangezogen. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „Riding-Modell“ verfeinert.

Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.6 mm; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Summenformel  $C_{20}H_{45}BN_3P$ ; Molekülmasse 369.4;  $a = 11.727(4) \text{ \AA}$ ;  $b = 14.428(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 14.198(4) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 97.56(3)^\circ$ ;  $V = 2.381 \text{ nm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) = 0.12 \text{ mm}^{-1}$ ;  $d_{\text{r.ber.}} = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $2 \Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ; 271 verfeinerte Parameter;  $R = 0.052$ ;  $R_w = 0.051$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$ ).

CAS-Registry-Nummern

**2:** 89786-99-2 / **3:** 95552-76-4 / **4:** 79933-17-8 / **7:** 112021-75-7 / **8:** 112021-77-9 / **9:** 112021-76-8

<sup>11)</sup> <sup>1a)</sup> E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **88** (1976) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 309. — <sup>1b)</sup> O. J. Scherer, H. Conrad, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 515.

<sup>2a)</sup> E. Niecke, R. Rürger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1034. — <sup>2b)</sup> E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **40** (1986) 202.

<sup>3)</sup> P. Paetzold, Ch. v. Plotho, E. Niecke, R. Rürger, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1678.

<sup>4)</sup> P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.

<sup>5)</sup> Die spektroskopischen Daten von **7** konnten durch Vergleich der im Gemisch aus **9** und **7** erhaltenen Spektren mit denjenigen von reinem **9** erhalten werden.

<sup>6)</sup> E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **87** (1975) 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 56.

<sup>7)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR – Basic Principles and Progress*, Bd. 14, Springer, Berlin 1978.

<sup>8)</sup> GC: 50-m-Kapillarsäule, stat. Phase OV1, Inj. 270 °C, Säule Temperaturprogramm 50 °C (3 min), 6°/min, 270 °C (5 min); MS: VG 12–250, EI (70 eV).

- <sup>9)</sup> <sup>31</sup>P-Parameter: AX-System,  $\delta_A = 30.6$ ,  $\delta_B = -63.7$ ,  $J_{AX} = 114$  Hz.
- <sup>10)</sup> E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050.
- <sup>11)</sup> H. Nöth, P. Kölle, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 475.
- <sup>12)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52701, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>13)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, SHELXTL User Manual. Nicolet XRD Corp., Fremont/California 1981.

[277/87]