

Azaphosphaboriridine und Azadiphosphiridine durch Phosphandiyl-Transfer[☆]

Rainer Streubel^a, Edgar Niecke^{*a}, und Peter Paetzold^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Institut für Anorganische Chemie der TH Aachen^b,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 4. Dezember 1990

Key Words: Phosphinediyl transfer reactions / Azaphosphaboriridines / Azadiphosphiridines

Azaphosphaboriridines and Azadiphosphiridines by Phosphinediyl Transfer Reactions

The azaphosphaboriridines $t\text{BuB}=\text{N}(t\text{Bu})-\text{PR}$ (**4a–d**) are obtained by the reaction of the corresponding chloro(trimethylsilyl)phosphines $\text{RP}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$ (**1a–d**) with the iminoborane **2**. Equally, reaction of **1a–c** with the iminophosphine **5** leads to

the azadiphosphiridines $\text{RP}-\text{N}(t\text{Bu})-\text{PCet}_3$ (**8a–c**) via an imino- λ^3, λ^5 -diphosphene intermediate $t\text{BuN}=\text{P}(\text{Cet}_3)=\text{PCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**7a**).

Von den zahlreichen zu Phosphor-Dreiring-Heterocyclen führenden Synthesen¹⁾ verdient die Reaktion zwischen terminalen Phosphandiyl-Komplexen und Mehrfachbindungssystemen besondere Beachtung²⁾. Diese Route hat in jüngster Zeit den Zugang zu einer Reihe präparativ und bindungstheoretisch interessanter Phosphor-Dreiringe geöffnet³⁾. Halogen(silyl)phosphane haben sich ebenfalls, wie wir kürzlich zeigen konnten, erfolgreich als Phosphandiyl-Syntheseäquivalent gegenüber Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen nutzen lassen⁴⁾. Um den Anwendungsbereich derartiger Phosphane als Phosphandiyl-Quelle weiter auszuloten haben wir ihr Reaktionsverhalten gegenüber Iminoboranen und -phosphanen im Hinblick auf die Synthese von Azaphosphaboriridinen⁵⁾ und Azadiphosphiridinen untersucht⁶⁾. Zum Einsatz gelangten hierbei die Chlor(trimethylsilyl)phosphane **1a**, **b**⁴⁾, **c**⁷⁾, **d**⁸⁾ als Phosphandiyl-Edukte, sowie als Doppelbindungssysteme Di-*tert*-butyliminoboran (**2**)⁹⁾ und *tert*-Butylimino(1,1-diethylpropyl)phosphan (**5**)¹⁰⁾.

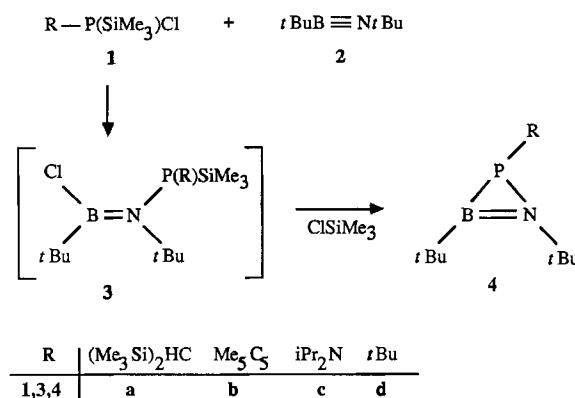
Wie die ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle zeigt, reagiert das Iminoboran **2** mit den Phosphanen **1a–d** bereits unter milden Bedingungen (0°C) unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan und Bildung der Azaphosphaboriridine **4a–c**, **d**¹¹⁾. Als ein plausibles Zwischenprodukt der Reaktion ist aufgrund von Ergebnissen früherer Untersuchungen des Systems Aminoiminoboran/Hauptgruppenelementhalogenid¹²⁾ das 1,2-Addukt **3** aus Iminoboran **2** und Phosphan **1** anzusehen.

Die Azaphosphaboriridine **4a–d** lassen sich nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile durch Tieftemperaturkristallisation (**4a**, **b**) bzw. Vakuumdestillation (**4c**, **d**) rein isolieren. Die Verbindungen zeichnen sich durch hohe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit aus und sind nur bei tiefen Temperaturen über längere Zeit haltbar. Bei Raumtemperatur erfolgt langsame Zersetzung unter Bildung von Iminoboran **2** und Oligocyclophosphan⁵⁾.

Im Vergleich zum Iminoboran **2** zeigt das Iminophosphan **5** gegenüber den Chlor(trimethylsilyl)phosphanen **1a–c** eine deutlich herabgesetzte Reaktivität. So erfolgt bei Raumtemperatur erst nach Zugabe einer katalytischen Menge Hexamethylphosphorsäuretriimid (HMPT) die Bildung der Azadiphosphiridine **8a–c**. Bei der Reaktion des Phosphans **1a** wird ³¹P-NMR-spektroskopisch darüber hinaus das Auftreten eines weiteren AB-Spinsystems beobachtet, mit einem bemerkenswert großen Betrag für die P,P-Kopplung

{ $\delta^{31}\text{P} = 31.3$ [P(III)], 189.1 [P(V)]; $^1J_{\text{P,P}} = 782.8$ Hz}. Bei Erwärmung der Reaktionslösung nehmen die Resonanzsignale dieses Produkts zugunsten des Azadiphosphiridins **8a** ab. Dieser Befund deutet darauf hin, daß es sich bei dem beobachteten Zwischenprodukt um das offenkettige zu **8a** isomere Diylid **7a** handelt. Gestützt wird diese Vermutung ebenfalls durch einen Vergleich der Daten von **7a** mit denen des einzig bekannten Imino- λ^3, λ^5 -diphosphens, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{P}(=\text{NSiMe}_3)-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\delta^{31}\text{P} = 62, 171$; $^1J_{\text{P,P}} = 881$ Hz¹³⁾).

Schema 1

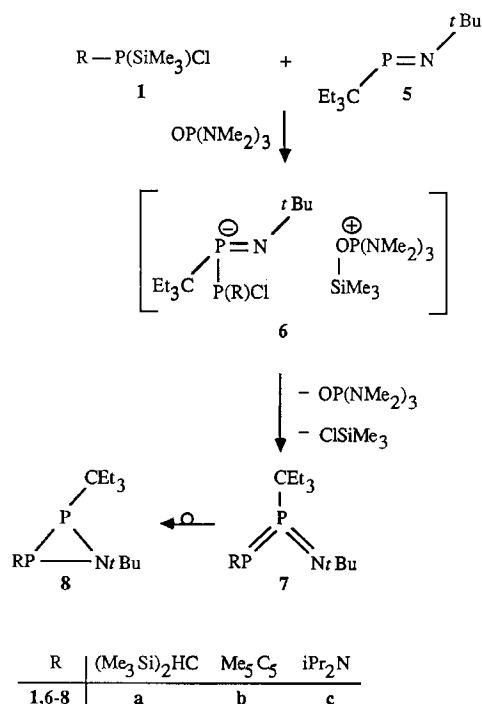


Unter Annahme einer derartigen Zwischenstufe erscheint für die Bildung der Azadiphosphiridine **8** folgender Reaktionsablauf plausibel: Im Primärschritt der Reaktion erfolgt die Ausbildung eines Iminophosphoranid-Anions **6**¹⁴⁾. Dieses stabilisiert sich durch Chlorid-Eliminierung unter Bildung eines Iminodiphosphens **7**, aus dem dann unter Ringschluß das Azadiphosphiridin **8** entsteht (Schema 2). Die Isolierung der Verbindungen gelang im Falle von **8a**, **b** durch Tieftemperaturkristallisation und bei **8c** durch Vakuumdestillation.

Die Azadiphosphiridine **8** zeichnen sich gegenüber den Azaphosphaboriridinen **4** durch eine größere Thermostabilität bezüglich der [2 + 1]-Retroreaktion aus.

Beiden Phosphor-Dreiring-Systemen **4** und **8** ist die Hochfeldlage der Resonanzsignale für die ³¹P- und ¹¹B-Kerne gemeinsam. Die

Schema 2



der Resonanzsignale für die ^{31}P - und ^{11}B -Kerne gemeinsam. Die massenspektrometrische Untersuchung der Azaphosphaboriridine **4a–d** zeigt als Fragmentierungswege der entsprechenden Molekülradikalkationen sowohl die Spaltung der exocyclischen Bindungen als auch die [2+1]-Retroreaktion. Im Unterschied dazu, ist bei den Azadiphosphiridinen **8a–c** die exocyclische Bindungsspaltung bevorzugt.

Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — NMR: ^{11}B : Varian FT 80 A (25.5 MHz), externer Standard $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$; ^{31}P : Varian FT 80 A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 ; ^{13}C : Bruker WH 90 (22.6 MHz), externer Standard TMS; ^1H : Bruker WH 90 (90 MHz), externer Standard TMS. Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. ^{31}P -, ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem ^{31}P -Kern. — MS: VG Instruments VG 12-250 bzw. Kratos MS 50, 70 eV, Direktinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. — Analysen der Elemente C, H, N wurden im Mikromaßstab mit Hilfe eines Geräts Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

Umsetzung der Halogen(silyl)phosphane 1a–d mit dem Bis(tert-butyl)iminoboran 2 zur Darstellung der Azaphosphaboriridine 4a–d: Zu 0.9 g (6.5 mmol) Iminoboran (ca. 50% Überschuß) gibt man jeweils 4.3 mmol **1a–d** bei 0°C. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und rührt noch ca. 2.5 h. Anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und reinigt **4a, b** durch mehr-

malige Kristallisation aus Pentan bei -78°C bzw. **4c, d** durch Destillation im Hochvak.

2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1,3-di-tert-butyl-azaphosphaboriridin (4a): Man erhält so 0.17 g (12%) **4a** vom Schmp. ca. $-15/-10^\circ\text{C}$. — ^{11}B -NMR: $\delta = 18.1$ (s), $h_{1/2} = 178$ Hz. — ^{31}P -NMR: $\delta = -95$ (s), $h_{1/2} = 13$ Hz. — MS: m/z (%) = 329 [M^+] (1), 314 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (36), 272 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$] (31), 190 [$\text{H}_9\text{Si}_2\text{C}_7\text{P}^+$] (8), 73 [$\text{H}_9\text{C}_3\text{Si}^+$] (100), 57 [C_4H_9^+] (71) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{BNPSi}_2$ (329.2) Ber. 329.2295 Gef. 329.2293 (MS)

1,3-Di-tert-butyl-2-(pentamethylcyclopentadienyl)azaphosphaboriridin (4b): Man erhält so 0.21 g (16%) **4b** vom Schmp. ca. 0°C . — ^{11}B -NMR: $\delta = 20.2$ (s), $h_{1/2} = 200$ Hz. — ^{31}P -NMR: $\delta = -56.8$ (s), $h_{1/2} = 20$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta = 11.2$, -11.5 , 2 , 3 , 4 , 5 - CH_3 von C_5Me_5 ; 19.8 (d, $J = 13.1$ Hz), 1 - CH_3 von C_5Me_5 ; 27.4 (s), BCCH_3 ; 29.1 (s), BC; 31.2 (d, $J = 1.5$ Hz), NCCH_3 ; 54.1 (d, $J = 3.8$ Hz), NC; 57.6 (d, $J = 23.2$ Hz), PC; 128.3 (s), C-2,-3,-4,-5 von C_5Me_5 ; 139.7 (s) C-1 von C_5Me_5 . — MS: m/z (%) = 305 [M^+] (1), 166 [$\text{H}_{15}\text{C}_{10}\text{P}^+$] (29), 135 [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$] (100), 119 [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+ - \text{CH}_4$] (27), 57 [C_4H_9^+] (66) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BNP}$ (305.2) Ber. 305.2444 Gef. 305.2479 (MS)

1,3-Di-tert-butyl-2-(diisopropylamino)azaphosphaboriridin (4c): Man erhält so 0.50 g (39%) **4c** vom Sdp. $61^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. — ^{11}B -NMR: $\delta = 17.4$ (s), $h_{1/2} = 250$ Hz. — ^{31}P -NMR: $\delta = -46.4$ (s), $h_{1/2} = 56$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta = 24.3$ (d, $J = 7.3$ Hz), NCHCH_3 ; 24.6 (d, $J = 5.9$ Hz), NCHCH_3 ; 29.4 (s), BC; 29.7 (s), BCCH_3 ; 31.5 (d, $J = 2.2$ Hz), NCCH_3 ; 49.4 (d, $J = 3.4$ Hz), PNCH ; 54.3 (s), NC. — MS: m/z (%) = 270 [M^+] (16), 227 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$] (75), 213 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$] (65), 131 [$\text{H}_{14}\text{C}_6\text{NP}^+$] (30), 100 [$\text{H}_{14}\text{C}_6\text{N}^+$] (83), 88 [$\text{H}_7\text{C}_3\text{NP}^+$] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{P}$ (270.2) Ber. 270.2396 Gef. 270.2392 (MS)

1,2,3-Tri-tert-butylazaphosphaboriridin (4d): Man erhält so 0.70 g (70%) **4d** vom Sdp. $12-15^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. — ^{11}B -NMR: $\delta = 18.2$ (s), $h_{1/2} = 230$ Hz. — ^{31}P -NMR: $\delta = -76.9$ (s), $h_{1/2} = 19$ Hz. — ^{13}C -NMR: $\delta = 28.5$ (s), BC; 29.3 (s), BCCH ; 29.4 (d, $J = 16.8$ Hz), PCCH_3 ; 31.5 (s), NCCH_3 ; 32.7 (d, $J = 24.2$ Hz), PC; 53.6 (d, $J = 4.4$ Hz), NC. — MS: m/z (%) = 227 [M^+] (9), 170 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$] (39), 139 [$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BN}^+$] (2), 57 [C_4H_9^+] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BNP}$ (227.1) Ber. C 63.46 H 11.98 N 6.17
Gef. C 61.82 H 10.62 N 5.97

Umsetzung der Halogen(silyl)phosphane 1a–c mit dem tert-Butylimino(1,1-diethylpropyl)phosphan 5 zur Darstellung der Azadiphosphiridine 8a–c: Zu 0.78 g (3.9 mmol) tert-Butylimino(1,1-diethylpropyl)phosphan (**5**) gibt man bei 0°C jeweils 2.6 mmol der Chlor(trimethylsilyl)phosphane **1a–c** sowie 2 Tropfen HMPT. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und läßt noch etwa 3 h rühren. Hiernach entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. Im Falle von **8a, b** nimmt man den Rückstand in wenig Pentan auf und kristallisiert bei -78°C bzw. destilliert **8c** im Hochvak.

2-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-1-tert-butyl-3-(1,1-diethylpropyl)-azadiphosphiridin (8a): Man erhält so 0.26 g (26%) **8a** vom Schmp. ca. 0°C . — ^{31}P -NMR: $\delta = -72.4$ (d, $^1J_{\text{P-P}} = 130.1$ Hz), $\text{P}(\text{CH}_3\text{Si}_2)$; -76.6 (d, $^1J_{\text{P-P}} = 130.1$ Hz), $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — ^1H -NMR: $\delta = 0.23$ (s, 9H), SiCH_3 ; 0.27 (s, 9H), SiCH_3 ; 0.93 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 9H), CH_2CH_3 ; 1.26 (s, 9H), CCH_3 ; 1.30 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 6H), CH_2 . — MS: m/z (%) = 391 [M^+] (11), 334 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$] (4), 292 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{17}$] (18), 236 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{17} - \text{C}_4\text{H}_8$] (47), 214 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_7 - \text{SiC}_3\text{H}_9$] (4), 73 [$\text{H}_9\text{C}_3\text{Si}^+$] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{NP}_2\text{Si}_2$ (391.2) Ber. 391.2409 Gef. 391.2411 (MS)

1-tert-Butyl-3-(1,1-dimethylpropyl)-2-(pentamethylcyclopentadienyl)azadiphosphiridin (8b): Man erhält so 0.20 g (21%) **8b** vom Schmp. -10°C . — ^{31}P -NMR: $\delta = -69.5$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 124.5$ Hz), $\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_5)$; -77.5 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 124.5$ Hz), $\text{P}(\text{CEt}_3)$. — MS: m/z (%) = 367 [M^+] (1), 268 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{17}$] (2), 135 [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{15}$] (47), 57 [C_4H_9] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{NP}_2$ (367.3) Ber. 367.2558 Gef. 367.2550 (MS)

1-tert-Butyl-2-(diisopropylamino)-3-(1,1-diethylpropyl)azadiphosphiridin (8c): Man erhält so 0.41 g (47%) **8c** vom Sdp. $87-90^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -64.2$ (d, $^1J_{\text{P,P}} = 136.1$ Hz), PN ; -75.8 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 136.1$ Hz), PC . — ^1H -NMR: $\delta = 0.91$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 9H), CH_2CH_3 ; 1.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz; 6H), CHCH_3 ; 1.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz, 6H), CHCH_3 ; 1.25 (s), CCH_3 ; 1.25 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 6H), CH_2 ; 2.96 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz, 2H), NCH . — ^{13}C -NMR: $\delta = 9.1$ (dd, $^3J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, $^4J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz), CH_2CH_3 ; 23.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz), CHCH_3 ; 23.8 (dd, $^3J_{\text{P,C}} = 12.4$ Hz, $^4J_{\text{P,C}} = 2.2$ Hz), CHCH_3 ; 27.6 (dd, $^2J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz), CCH_2 ; 32.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.5$ Hz), CCH_3 ; 41.5 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 65.3$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz), PC ; 45.0 („t“, „ $^3J_{\text{P,C}} = 8.9$ Hz), NCH ; 53.2 (dd, $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 4$ Hz), NC . — MS: m/z (%) = 332 [M^+] (6), 275 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$] (30), 233 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{17}$] (39), 100 [$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+$] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2$ (332.3) Ber. 332.2511 Gef. 332.2510 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 125455-15-4 / **1b**: 125455-16-5 / **1c**: 123452-38-1 / **1d**: 79044-45-4 / **2**: 89786-99-2 / **4a**: 131513-92-3 / **4b**: 131513-93-4 / **4c**:

131513-94-5 / **4d**: 131513-95-6 / **5**: 122768-55-2 / **7a**: 131513-96-7 / **8a**: 131513-97-8 / **8b**: 131513-98-9 / **8c**: 131513-99-0

- Herrn Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ¹⁾ M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.
 - ²⁾ F. Mathey, *Angew. Chem.* **99** (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 275.
 - ³⁾ A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4484.
 - ⁴⁾ E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1673; R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1245; E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **103** (1991) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 90.
 - ⁵⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 475.
 - ⁶⁾ E. Niecke, A. Nickloweit-Lücke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **93** (1981) 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 385.
 - ⁷⁾ H. Westermann, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1989.
 - ⁸⁾ R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 869.
 - ⁹⁾ P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1045.
 - ¹⁰⁾ D. Barion, *Diplomarbeit*, Univ. Bonn, 1987.
 - ¹¹⁾ D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **12** (1988) 565.
 - ¹²⁾ K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1045.
 - ¹³⁾ W. Güth, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1987.
 - ¹⁴⁾ A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 547.

[402/90]