

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: Phosphinediy transfer reactions / Azaphosphaboriridines / Azadiphosphiridines

Azaphosphaboriridines and Azadiphosphiridines by Phosphinediy 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 RP(Cl)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**⁹, **c**⁷, **d**⁸ als Phosphandiyl-Edukte, sowie als Doppelbindungssysteme Di-*tert*-butyliminoboran (**2**)⁹ und *tert*-Butylimino(1,1-diethylpropyl)phosphan (**5**)¹⁰.

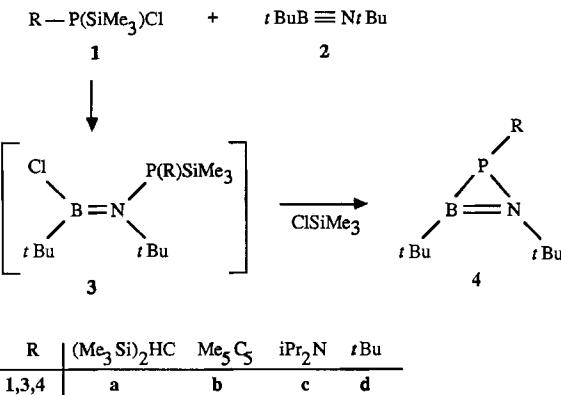
Wie die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigt, reagiert das Iminoboran **2** mit den Phosphanen **1a–d** bereits unter milden Bedingungen (0°C) unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan und Bildung der Azaphosphaboriridine **4a–c**, **d**¹¹⁾. Als ein plausibles Zwischenprodukt der Reaktion ist aufgrund von Ergebnissen früherer Untersuchungen des Systems Aminoiminoboran/Hauptgruppen-elementhalogenid¹²⁾ 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 Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) die Bildung der Azadiphosphiridine **8a–c**. Bei der Reaktion des Phosphans **1a** wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch darüber hinaus das Auftreten eines weiteren AB-Spinsystems beobachtet, mit einem bemerkenswert großen Betrag für die P,P-Kopplung

$\{\delta^{31}\text{P} = 31.3 [\text{P(III)}], 189.1 [\text{P(V)}]; ^1J_{\text{P},\text{P}} = 782.8 \text{ Hz}\}$. 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 einzigen bekannten Imino- λ^3,λ^5 -diphosphens, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{P}=(\text{NSiMe}_3)-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\delta^{31}\text{P} = 62, 171$; $^1J_{\text{P},\text{P}} = 881 \text{ Hz}$ ¹³⁾.

Schema 1



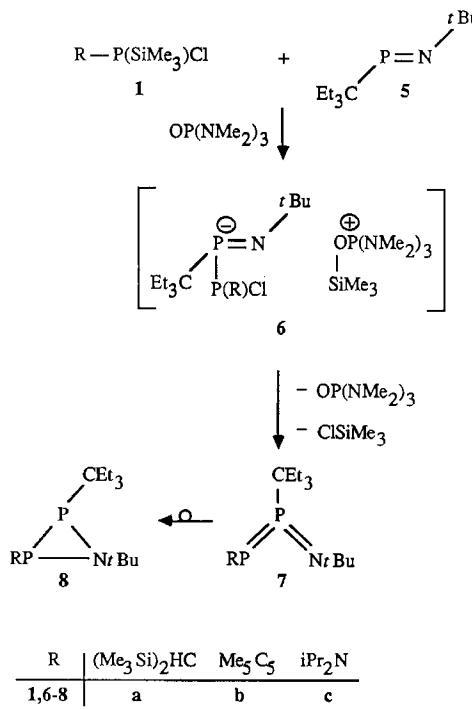
	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}$	Me_5C_5	$i\text{Pr}_2\text{N}$	<i>t</i> Bu
1,3,4	a	b	c	d

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 ^{31}P - und ^{11}B -Kerne gemeinsam. Die

Schema 2



der Resonanzsignale für die ³¹P- und ¹¹B-Kerne gemeinsam. Die massenspektrometrische Untersuchung der Azaphosphoriridine **4a–d** zeigt als Fragmentierungsweg der entsprechenden Molekülradikalkationen sowohl die Spaltung der exocyclischen Bindungen als auch die [2+1]-Retroreaktion. Im Unterschied dazu, ist bei den Azadiphosphoriridinen **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: ¹¹B: Varian FT 80 A (25.5 MHz), externer Standard Et₂O—BF₃; ³¹P: Varian FT 80 A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H₃PO₄; ¹³C: Bruker WH 90 (22.6 MHz), externer Standard TMS; ¹H: Bruker WH 90 (90 MHz), externer Standard TMS. Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt, [D₆]Benzol. ³¹P-, ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem ³¹P-Kern. — MS: VG Instruments VG 12-250 bzw. Kratos MS 50, 70 eV, Direkteinlaß. 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 Azaphosphoriridine **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 röhrt 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-azaphosphoriridin (**4a**):* Man erhält so 0.17 g (12%) **4a** vom Schmp. ca. −15/−10°C. — ¹¹B-NMR: δ = 18.1 (s), h_{1/2} = 178 Hz. — ³¹P-NMR: δ = −95 (s), h_{1/2} = 13 Hz. — MS: m/z (%) = 329 [M⁺] (1), 314 [M⁺ − CH₃] (36), 272 [M⁺ − C₄H₉] (31), 190 [H₉Si₂C₃P⁺] (8), 73 [H₉C₃Si⁺] (100), 57 [C₄H₉⁺] (71) und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₇BNPSi₂ (329.2) Ber. 329.2295 Gef. 329.2293 (MS)

*1,3-Di-tert-butyl-2-(pentamethylcyclopentadienyl)azaphosphoriridin (**4b**):* Man erhält so 0.21 g (16%) **4b** vom Schmp. ca. 0°C. — ¹¹B-NMR: δ = 20.2 (s), h_{1/2} = 200 Hz. — ³¹P-NMR: δ = −56.8 (s), h_{1/2} = 20 Hz. — ¹³C-NMR: δ = 11.2, −11.5, 2-3,4-,5-CH₃ von C₅Me₅; 19.8 (d, J = 13.1 Hz), 1-CH₃ von C₅Me₅, 27.4 (s), BCCH₃; 29.1 (s), BC; 31.2 (d, J = 1.5 Hz), NCCH₃; 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 C₅Me₅; 139.7 (s) C-1 von C₅Me₅. — MS: m/z (%) = 305 [M⁺] (1), 166 [H₁₅C₁₀P⁺] (29), 135 [C₁₀H₁₅⁺] (100), 119 [C₁₀H₁₅ − CH₄] (27), 57 [C₄H₉⁺] (66) und weitere Fragmente.

C₁₈H₃₃BNP (305.2) Ber. 305.2444 Gef. 305.2479 (MS)

*1,3-Di-tert-butyl-2-(diisopropylamino)azaphosphoriridin (**4c**):* Man erhält so 0.50 g (39%) **4c** vom Sdp. 61 °C/10^{−4} Torr. — ¹¹B-NMR: δ = 17.4 (s), h_{1/2} = 250 Hz. — ³¹P-NMR: δ = −46.4 (s), h_{1/2} = 56 Hz. — ¹³C-NMR: δ = 24.3 (d, J = 7.3 Hz), NCHCH₃; 24.6 (d, J = 5.9 Hz), NCHCH₃; 29.4 (s), BC; 29.7 (s), BCCH₃; 31.5 (d, J = 2.2 Hz), NCH₃; 49.4 (d, J = 3.4 Hz), PNCH; 54.3 (s), NC. — MS: m/z (%) = 270 [M⁺] (16), 227 [M⁺ − C₃H₇] (75), 213 [M⁺ − C₄H₉] (65), 131 [H₁₄C₆NP⁺] (30), 100 [H₁₄C₆N⁺] (83), 88 [H₇C₃NP⁺] (100) und weitere Fragmente.

C₁₄H₃₂BN₂P (270.2) Ber. 270.2396 Gef. 270.2392 (MS)

*1,2,3-Tri-tert-butylazaphosphoriridin (**4d**):* Man erhält so 0.70 g (70%) **4d** vom Sdp. 12–15 °C/10^{−4} Torr. — ¹¹B-NMR: δ = 18.2 (s), h_{1/2} = 230 Hz. — ³¹P-NMR: δ = −76.9 (s), h_{1/2} = 19 Hz. — ¹³C-NMR: δ = 28.5 (s), BC; 29.3 (s), BCCH; 29.4 (d, J = 16.8 Hz), PCCH₃; 31.5 (s), NCCH₃; 32.7 (d, J = 24.2 Hz), PC; 53.6 (d, J = 4.4 Hz), NC. — MS: m/z (%) = 227 [M⁺] (9), 170 [M⁺ − C₄H₉] (39), 139 [C₈H₁₈BN⁺] (2); 57 [C₄H₉⁺] (100) und weitere Fragmente.

C₁₂H₂₇BNP (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 Azadiphosphoriridine **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 röhren. 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)-azadiphosphoriridin (**8a**):* Man erhält so 0.26 g (26%) **8a** vom Schmp. ca. 0°C. — ³¹P-NMR: δ = −72.4 (d, ¹J_{P,P} = 130.1 Hz), P(CHSi₂); −76.6 (d, ¹J_{P,P} = 130.1 Hz), P(CEt₃). — ¹H-NMR: δ = 0.23 (s, 9H), SiCH₃; 0.27 (s, 9H), SiCH₃; 0.93 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 9H), CH₂CH₃; 1.26 (s, 9H), CCH₃; 1.30 (q, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H), CH₂. — MS: m/z (%) = 391 [M⁺] (11), 334 [M⁺ − C₄H₉] (4), 292 [M⁺ − C₆H₁₇] (18), 236 [M⁺ − C₆H₁₇ − C₄H₉] (47), 214 [M⁺ − C₆H₇ − SiC₃H₉] (4), 73 [H₉C₃Si⁺] (100) und weitere Fragmente.

C₁₈H₄₃NP₂Si₂ (391.2) Ber. 391.2409 Gef. 391.2411 (MS)

Azaphosphaboriridine und Azadiphosphiridine

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), P(C₅Me₅); – 77.5 (d, $^1J_{\text{P,P}} = 124.5$ Hz), P(CEt₃). – MS: m/z (%) = 367 [M⁺] (1), 268 [M⁺ – C₆H₁₇] (2), 135 [M⁺ – C₁₀H₁₅] (47), 57 [C₄H₉⁺] (100) und weitere Fragmente.

C₂₁H₃₉NP₂ (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°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), CH₂CH₃; 1.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz; 6H), CHCH₃; 1.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz, 6H), CHCH₃; 1.25 (s), CCH₃; 1.25 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, 6H), CH₂; 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), CH₂CH₃; 23.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz), CHCH₃; 23.8 (dd, $^3J_{\text{P,C}} = 12.4$ Hz, $^4J_{\text{P,C}} = 2.2$ Hz), CHCH₃; 27.6 (dd, $^2J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz), CCH₃; 32.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.5$ Hz), CCH₃; 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 [M⁺ – C₄H₉] (30), 233 [M⁺ – C₆H₁₇] (39), 100 [C₆H₁₄N⁺] (100) und weitere Fragmente.

C₁₇H₃₈N₂P₂ (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-Lüke, 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 Plotto, 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.* **121** (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]