

Synthesen, Struktur und Eigenschaften von 1,2,5-Phosphadiborolanen[☆]

Pascal Frankhauser, Matthias Drieß, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Eingegangen am 20. September 1993

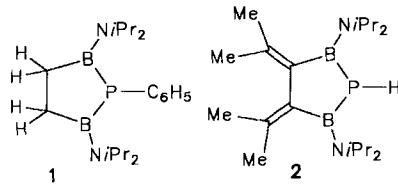
Key Words: 1,2,5-Phosphadiborolanes / 1,2,5-Thiadiborolanes

Syntheses, Structure and Properties of 1,2,5-Phosphadiborolanes

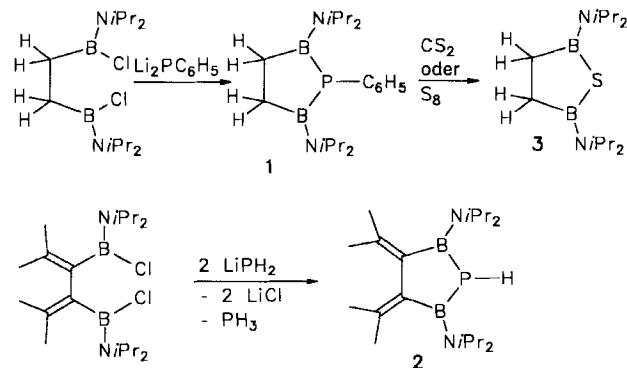
Reactions of (Z)-1,2-bis[chloro(diisopropylamino)boryl]ethane with $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ and of 1,2-bis[chloro(diisopropylamino)boryl]-1,2-diisopropylideneethane with $[\text{LiPH}_2 \cdot \text{dme}]$ yield the 1,2,5-phosphadiborolanes **1** and **2**, respectively. The compounds are characterized by ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, and ^{31}P -NMR spectroscopy as well as an X-ray structure analysis of **2**. Low-

temperature ^1H -NMR studies show that the inversion barrier at P is distinctly lower than that of related unsaturated compounds. This might be the result of a favorable B-P- π interaction in the transition state of the inversion at the phosphorus atom. Reaction of **1** with S_8 or CS_2 leads to the 1,2,5-thiadiborolane **3**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Liganden-eigenschaften von Heterocyclen mit einem $\text{C}_2\text{B}_2\text{P}$ -Ringge-rüst haben wir ausgehend von (Z)-1,2-Bis(dichlorboryl)-ethen 1,2,5-Phosphadiborole^[1], Spiro-Verbindungen vom Typ $[(\text{C}_2\text{B}_2)_2\text{P}]^{+}$ ^[2], P-P-verknüpfte 1,2,5-Phosphadiborol-Verbindungen^[3] sowie einen Bicyclus mit gemeinsamer C-C-Gruppierung^[4] synthetisiert und ihre Reaktivität hin-sichtlich einer Komplexbildung sowie eines Austauschs des Heteroatoms untersucht. Da Phosphadiborole eine deutlich niedrigere Energiebarriere für die P-Inversion (10–15 kcal/mol)^[1] als PH_3 oder Organophosphane (ca. 35 kcal/mol)^[5] zeigen, interessierte uns das dynamische Verhalten der gesättigten Heterocyclen **1** und **2**, über die im folgenden be-richtet wird.



borolan **3** wird aus **1** und S_8 in Toluol erhalten. Die NMR-Kontrolle der Umsetzung gab keinen Hinweis auf ein Zwischenprodukt mit der B-S-P-B-Sequenz; **3** kristallisiert in Form farbloser, unangenehm riechender Kristalle, die ebenfalls gut löslich in organischen Lösungsmitteln sind. Einen weiteren Zugang zum 1,2,5-Thiadiborolan **3** ermöglicht die Umsetzung von **1** mit CS_2 in Petrolether bei Raumtemperatur.



Darstellung und Eigenschaften

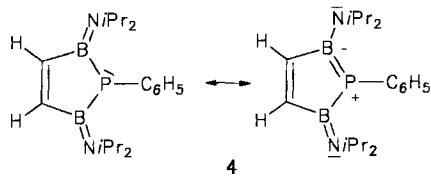
Zur Synthese des 1-Phenyl-1,2,5-phosphadiborolans **1** wird (Z)-1,2-Bis[chloro(diisopropylamino)boryl]ethan mit $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ bei 80°C in Toluol umgesetzt und nach Kristalli-sation sowie Sublimation das Produkt mit 82% Ausbeute erhalten; **1** bildet farblose, penetrant riechende Kristalle, die in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Durch Umsetzung von 1,2-Bis[chloro(diisopropylamino)boryl]-1,2-diisopropylideneethan mit zwei Äquivalenten $[\text{LiPH}_2 \cdot \text{DME}]$ in Toluol bei 120°C entsteht **2** das in Form farblosen, mäßig luftstabilen Kristalle anfällt, die sich sehr gut in aromatischen Solventien und THF lösen. Das 1,2,5-Thiadi-

Spektren und Konstitution

^1H -NMR-Spektren

In einem Meßbereich von –90 bis +100°C ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 200 MHz) ist das ^1H -NMR Spektrum von **1** temperaturin-variant. Aufgrund der gehinderten Rotation um die B-N-Bindungsachse liegen zwei anisochrone Isopropyl-Gruppen vor, je nachdem, ob diese (E)- oder (Z)-ständig zum Phosphor-Atom angeordnet sind. Im Falle einer starren, pyramidalen Koordinationsgeometrie am P-Atom sollte für die Methyl-Gruppen der Diisopropylamino-Substituenten zu-sätzlich die Unterscheidung zwischen (E)- und (Z)-ständig zum P-Phenyl-Substituenten gegeben sein, weshalb unter

Ausschluß einer Zufallsentartung (vgl. ^{13}C -NMR-Spektrum) vier Doublets für die Methyl-Gruppen zu erwarten sind. Das Auftreten von zwei Signalen bedeutet, daß die Inversion des P-Atoms so rasch erfolgt, daß im Rahmen der NMR-Zeitskala eine planare Koordinationsgeometrie am Phosphor-Atom beobachtet wird. Dies ist um so bemerkenswerter, als die gleichwertig substituierte, ungesättigte Verbindung **4** bereits unterhalb 5°C in der Phosphor-Inversion erheblich eingeschränkt ist, so daß eine Diastereotopie aller vier Methyl-Gruppen der Diisopropylamino-Substituenten zu beobachten ist^[1]. Dies läßt sich sowohl mit sterischen als auch elektronischen Effekten erklären: Das gesättigte Ringgerüst ist flexibler als in **4**, und im ungesättigten Ring **4** wechselwirken während des planaren Übergangszustandes vier Elektronen miteinander, was einer antiaromatischen Destabilisierung gleichkommt. Dagegen wird im gesättigten System **1** die Inversionsbarriere durch bindende Wechselwirkung mit den p_z -Orbitalen der Bor-Atome herabgesetzt. Der Habitus des ^1H -NMR-Spektrums von **3** entspricht dem von **1**.



Das ^1H -NMR Spektrum von **2** ist im gesamten Meßbereich temperaturinvariant (−80 bis +100°C, 200 MHz). Die vier Methyl-Gruppen der Isopropyliden-Substituenten sind paarweise isochron und werden durch Fernkopplungen zwischen P und H zu Doublets aufgespalten. Ihre beiden Signale entsprechen der (*E*)- bzw. (*Z*)-Stellung relativ zum Bor-Atom. Das direkt an das Phosphor-Atom gebundene Wasserstoff-Atom zeigt ein Doublett mit charakteristisch hoher $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung^[6]. Für die acht Methyl-Protonen der Diisopropylamino-Gruppen finden sich vier Doublets, für die entsprechenden Methin-Protonen zwei Septetts. Die Anzahl der Signale erklärt sich einerseits aus der partiellen Doppelbindung zwischen Bor- und Stickstoff-Atom und andererseits aus dem Wegfall der Spiegelebene durch das Gerüst des Heterocyclus: Die Methyl-Gruppen der Isopropyliden-Substituenten können sich nicht in einer Ebene anordnen, so daß das Phosphadiborolan in einer fixierten Halbsesselform vorliegt (s. Röntgenstrukturanalyse). Somit werden lediglich rechter und linker Molekülteil durch die Symmetrieroberfläche der C_2 -Achse senkrecht zur C–C-Bindung und durch das P-Atom ineinander übergeführt.

^{13}C -NMR-Spektren

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** weist die korrespondierenden Signalmuster wie das entsprechende Protonen-Resonanzspektrum auf. Die Signale der unmittelbar am Bor-Atom gebundenen Kohlenstoff-Atome konnten aufgrund der hohen Quadrupolrelaxation (^{13}C – ^{11}B) nicht gefunden werden^[7].

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **2** zeigt für die acht Methyl-Gruppen der Diisopropylamino-Substituenten ent-

sprechend der C_2 -Symmetrie des Moleküls vier Singulets. Die entsprechenden Methin-Kohlenstoff-Atome ergeben zwei Resonanzsignale, die durch ^{13}C – ^{31}P -Kopplung zu Doublets aufgespalten sind. Die Methyl-Gruppen der Isopropyliden-Substituenten ergeben zwei Doublets, die einer $^4J_{\text{PC}}$ -Kopplung entsprechen. Das Signal des exocyclischen, olefinischen Kohlenstoff-Atoms wird durch eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung zum Doublet aufgespalten. Das borylierte olefinische C-Atom ergibt ein relaxationsverbreitertes Signal mit geringer Intensität im aromatischen Bereich.

^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{11}B -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen je ein Singulett bei $\delta = 48.7$ bzw. 49.3; diese liegen damit im Verschiebungsbereich von Heterocyclen mit C–B(N)–P-Sequenz, ($\delta = 53$ –47)^[1,3,4,8]. Die ^{11}B -chemische Verschiebung von **3** entspricht mit $\delta = 49.0$ dem für Alkyl(amino)thioboranen zu erwartenden Wert^[8].

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett bei $\delta = -101.8$ mit einer Halbwölbigenbreite von 120 Hz, die ungesättigte Verbindung **4** bei $\delta = -124.6$ (120 Hz)^[11]. Die im Vergleich zu **4** auftretende Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 22.8$ ist wahrscheinlich auf die Änderung der $C_2\text{B}_2\text{P}$ -Ringgeometrie zurückzuführen^[6]. Für **2** findet sich im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ein Doublet bei $\delta = -191.8$ mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 197.9 Hz. Die Linienbreite ist durch das Quadrupolmoment der Bor-Atome vergrößert.

Kristallstrukturanalyse von **2**^[9]

Das Molekül liegt im Kristall angenähert in der Halbsesselkonformation vor (Abb. 1). Eine „beste Ebene“ durch den Heterocyclus ergibt die Abweichungen B1 +0.19, P2 −0.04, B3 −0.11, C4 +0.28, C5 −0.33 Å. die B–P-Abstände entsprechen mit 1.95 Å denen in Phosphadiborolen^[11]. Die B–N-Bindungslänge weist mit 1.381 bzw. 1.367 Å eine Größenordnung auf, wie man sie bei Bor–Stickstoff-Bindungen mit Doppelbindungscharakter findet. Der Winkel B1–P2–B3 beträgt 90.2° und entspricht somit dem idealen Bindungswinkel in Organophosphanen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC-200 (^1H , ^{13}C), Jeol-FX 90Q (^1H , ^{11}B , ^{31}P); Standards: TMS (ext.), $[\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3]$ (ext.), 85% H_3PO_4 (ext.). – MS: MAT CH7 und MAT 8230 70 eV. – Alle Versuche wurden unter N_2 durchgeführt, die Lösungsmittel nach Standardmethoden absolutiert und mit N_2 gesättigt. – Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2,5-Bis(diisopropylamino)-1-phenyl-1,2,5-phosphadiborolan (1): 0.90 g (2.75 mmol) (*Z*)-1,2-Bis[chlor(diisopropylamino)boryl]ethan und 0.41 g (3.30 mmol) $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ werden in 30 ml Toluol 1 h auf 80°C erwärmt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und anschließend bei 10^{-3} Torr/120°C Ölbadtemp. sublimiert; Ausb. 0.81 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 158°C. – ^1H -NMR (200

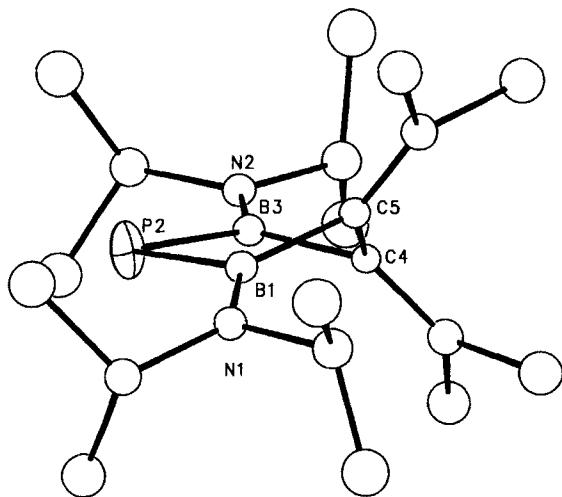


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**; ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P2–B1 1.950(1), P2–B3 1.953(11), B1–C5 1.576(13), B3–C4 1.604(13), C4–C5 1.470(11), C4–C41 1.344(11), C5–C51 1.302(11); B1–P2–B3 90.2(5), P2–B1–C5 105.4(6), P2–B3–C4 105.0(7), B3–C4–C5 107.8(8), C4–C5–B1 105.3(8)

MHz, C_6D_6): $\delta = 0.75$ (d, 12H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz), 1.21 (d, 12H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz), 1.69 (d, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 9.3$ Hz), 3.04 (dsept, 2H, NCH , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz), 4.09 (dsept, 2H, NCH , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz), 7.03–7.10 (m, 3H, C_6H_5), 7.60–7.68 (m, 2H, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.31$ (s, CH_3), 24.60 (s, CH_3), 45.77 (d, NC, $^3J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz), 56.38 (d, NC, $^3J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz), 127.25 (d, C_6H_5 , $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz), 138.00 (d, C_6H_5 , $J_{\text{PC}} = 15.0$ Hz), 140.38 (d, C_6H_5 , $J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz). – ^{31}P -NMR (36 MHz, C_6D_6): $\delta = -101.8$ (s, $b_{1/2} = 120$ Hz). – ^{11}B -NMR (28 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.7$ (s, $b_{1/2} = 366$ Hz). – MS (EI): m/z (%) = 358 (37) [M^+], 315 (68) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 251 (59) [$\text{M}^+ - \text{PC}_6\text{H}_5 + 1$], 108 (43) [PC_6H_5^+], 44 (100) [C_3H_8^+]. – $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}$ (357.8): ber. C 67.07, H 10.34, N 7.82, P 8.65; gef. C 67.31, H 10.40, N 7.99, P 8.48.

2,5-Bis(diisopropylamino)-1,2,5-thiadiborolan (3). – a) *Umsetzung von 1 mit S₈*: Zu einer Lösung von 0.42 g (1.17 mmol) **1** in 20 ml Toluol werden 37.5 mg (0.14 mmol) S₈ gegeben. Die Mischung wird so lange zum Rückfluß erhitzt, bis sich der gesamte Schwefel aufgelöst hat. Nach Abkühlen auf Raumtemp. kristallisiert farbloses **3** aus, das aus CH_2Cl_2 bei -30°C umkristallisiert wird; Ausb. 0.31 g (92%).

b) *Umsetzung von 1 mit CS₂*: Zu einer Lösung von 0.63 g (1.75 mmol) **1** in 30 ml Petrolether (Siedebereich 40–60°C) werden bei -44°C 0.19 g (2.50 mmol) CS₂, in 10 ml Petrolether (Siedebereich 40–60°C) getropft. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und das Rohprodukt wird bei -30°C aus CH_2Cl_2 umkristallisiert; Ausb. 0.41 g (83%), farblose Kristalle, Schmp. 145°C; Subl. 90°C/10⁻³ Torr. – ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.59$ (d, 12H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.82 (d, 12H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.87 (s, 4H, CH_2), 3.68 (sept, 2H, NCH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 4.10 (sept, 2H, NCH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz). – ^{11}B -NMR (28 MHz, C_6D_6): $\delta = 49.0$ (s, $b_{1/2} = 253$ Hz). – MS (EI): m/z (%) = 282 (15) [M^+], 267 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 225 (13) [$\text{M}^+ - \text{NC}_3\text{H}_7$], 43 (32) [C_3H_7^+].

2,5-Bis(diisopropylamino)-3,4-diisopropyliden-1,2,5-phosphadiborolan (2): Zu einer Suspension von 0.65 g (5.00 mmol) [LiPH₂ ·

DME] in 30 ml Toluol wird bei 0°C langsam eine Lösung von 1.00 g (2.50 mmol) 1,2-Bis[chlor(diisopropylamino)boryl]-1,2-diisopropylidenethan in 20 ml Toluol getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 4 h zum Rückfluß erhitzt, danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in *n*-Hexan aufgenommen. Ausgefallenes LiCl wird mit einer G-III-Fritte abfiltriert und das Produkt bei -30°C auskristallisiert; Ausb. 0.25 g (27%) farblose Kristalle, Schmp. 127°C. – ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.00$ (d, 6H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 1.06 (d, 6H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 1.44 (d, 6H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.50 (d, 6H, NCCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.70 (d, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $^5J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz), 1.74 (d, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $^5J_{\text{PH}} = 0.7$ Hz), 2.45 (d, 1H, PH, $^1J_{\text{PH}} = 197.9$ Hz), 3.25 (sept, 2H, NCH , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 4.30 (sept, 2H, NCH , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.59$ (s, NCCH_3), 21.33 (s, NCCH_3), 23.58 (s, NCCH_3), 24.58 (d, = $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $^4J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz), 25.15 (s, NCCH_3), 26.17 (d, = $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $^4J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz), 45.93 (s, NC), 53.40 (d, NC, $^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz), 126.74 (d, = $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz), 148 (br, s, BC). – ^{31}P -NMR (36 MHz, C_6D_6): $\delta = -191.8$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 197.9$ Hz). – ^{11}B -NMR (28 MHz, C_6D_6): $\delta = 49.3$ (s, $b_{1/2} = 430$ Hz). – MS (EI): m/z (%) = 362 (65) [M^+], 319 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 220 (34) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$]. – $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}$ (362.1): ber. H 11.41, C 66.33, N 7.73; gef. H 10.89, C 64.61, N 7.30.

Kristallstrukturanalyse von 2: Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}$; $M = 362.1$; Raumgruppe $Pcab$; $a = 13.177(9)$, $b = 15.077(9)$, $c = 24.536(17)\text{\AA}$; $Z = 8$; $V = 4875\text{\AA}^3$; $d_{\text{ber.}} = 0.99\text{ g cm}^{-3}$. Intensitätsmessung: Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer; Mo- K_α -Strahlung; ω -Scan; $\Theta_{\text{max}} = 22^\circ$; hkl -Bereich: 13, 15, 25; 3900 gemessene Reflexe, davon 1192 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_I$); empirische Absorptionskorrektur; Kristallgröße $0.3 \times 0.4 \times 0.6$ mm; $\mu = 0.9\text{ cm}^{-1}$. Sturkturbestimmung: Direkte Methoden; Phosphor-Atom anisotrop, die übrigen Nichtwasserstoff-Atome isotrop; Wasserstoff-Atome in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe mit gruppenweise isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (145 Parameter); $R = 0.093$; $R_w = 0.088$ ($w = 1/\sigma_F^2$); Restelektronendichte $0.3\text{ e}/\text{\AA}^3$. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELLX 76 und SHELLXS 86^[10] durchgeführt.

* Herr Professor Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] P. Frankhauser, M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1341–1350.
- [2] M. Drieß, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 219–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 217.
- [3] M. Drieß, P. Frankhauser, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1497–1503.
- [4] P. Frankhauser, F. Kuhlmann, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1291–1297.
- [5] R. D. Beachler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090.
- [6] L. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York, **1981**.
- [7] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [8] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Heidelberg **1978**.
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57906, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, **1976**; *SHELXS 86*, Universität Göttingen, **1986**.