

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### NIEDERKOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN, 63<sup>1</sup>. IMINO(BISMETHYLEN)PHOSPHATE

Rolf Appel<sup>a</sup>; Peter Schulte<sup>a</sup>; Falk Knoch<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Bonn

**To cite this Article** Appel, Rolf, Schulte, Peter and Knoch, Falk(1988) 'NIEDERKOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN, 63<sup>1</sup>. IMINO(BISMETHYLEN)PHOSPHATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 37: 3, 195 – 198

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808079037

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079037>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## NIEDERKOORDINIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN, 63<sup>1</sup>. IMINO(BISMETHYLEN)PHOSPHATE

ROLF APPEL, PETER SCHULTE und FALK KNOCH

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn*

*(Received January 4, 1988)*

Two imino(bismethylene)phosphat-ions can be synthesized via reaction of phenylamino- and  $\alpha$ -naphthylaminobismethylenephosphorane with *n*-butyllithium in tetrahydrofuran. Anions containing  $\sigma^3\lambda^6$ -bonded phosphorus are stabilized in the crystal with THF-solvated lithium-kations.

Zwei Imino(bismethylen)phosphat-ionen werden durch Umsetzung des Phenylamino- und des  $\alpha$ -Naphthylaminobismethylenphosphorans mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran erhalten. Die Anionen mit  $\sigma^3\lambda^6$ -gebundenem Phosphor werden im Kristall durch THF-solvatisierte Lithium-Kationen stabilisiert.

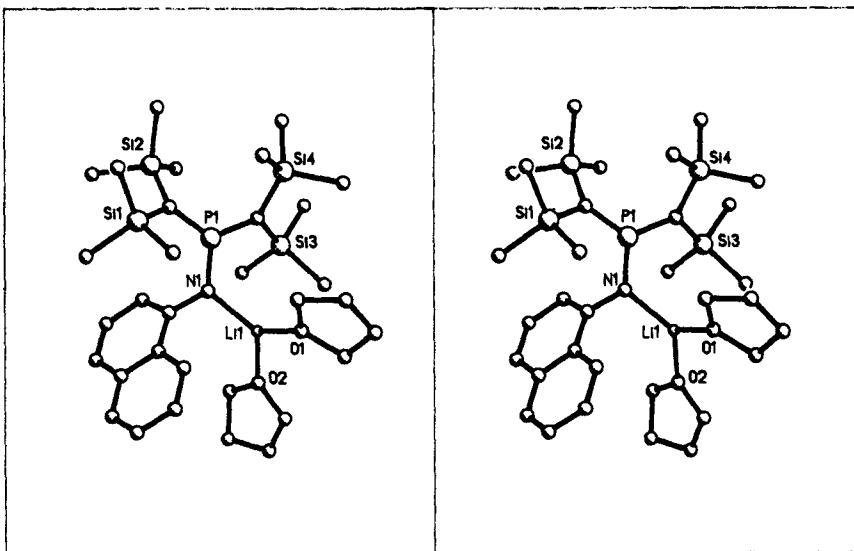
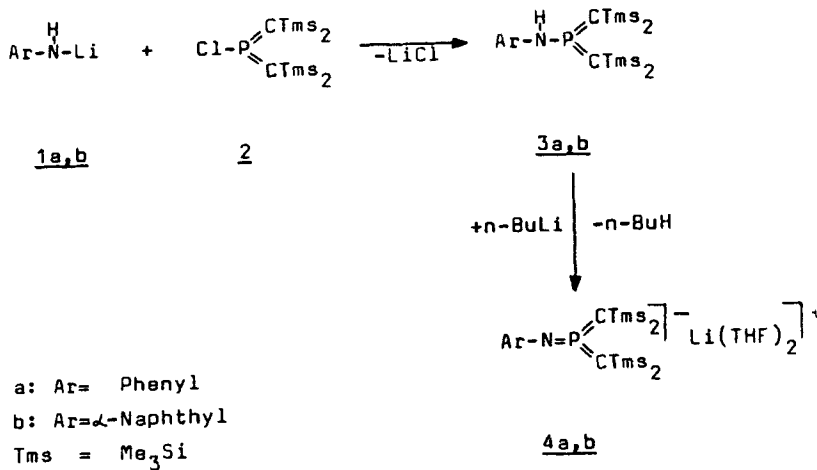
Fünfwertiger Phosphor bevorzugt in seinen Verbindungen bekanntlich die Koordinationszahlen 4, 5 und 6. Dreifach koordiniert liegt er in den Bisimino- und Bismethylenphosphoranen<sup>2</sup> vor und vom dreifach koordinierten, sechsbindigen Phosphor existiert als bisher einzige Verbindung das Trismethylenphosphat-ion.<sup>3</sup> Wir berichten nun über die Synthese von zwei Imino(bismethylen)phosphat-ionen mit  $\sigma^3\lambda^6$ -Konfiguration.

Als Ausgangsverbindung dient das Chlorbismethylenphosphoran **2**,<sup>4</sup> das mit lithiiertem Phenylamin in das Phenylaminobismethylenphosphoran **3a** übergeführt wird. Dabei darf die Temperatur  $-5^\circ\text{C}$  nicht überschreiten. Nach zwei Tagen ist im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei 145 ppm nur noch das Signal des Aminobismethylenphosphorans **3a** zu erkennen. Es wird isoliert und mit *n*-Butyllithium in Hexan zum Imino(bismethylen)phosphat-ion deprotoniert, das beim Einengen als durch 2 THF-Moleküle stabilisiertes Lithiumsalz ausfällt.

Auf analoge Weise konnte das  $\alpha$ -Naphthylimino(bismethylen)phosphat-ion **4b** in Form hellgelber Kristalle isoliert werden, dessen Struktur mit Hilfe einer Röntgenbeugungsanalyse bestimmt wurde.

Lithium ist darin dreifach von 2 THF-Molekülen und dem Stickstoffatom des  $\alpha$ -Naphthylrestes koordiniert. Die (PN)-Bindung zeigt mit 162 pm Doppelbindungsanteil (P—N: 176 pm; P=N: 152 pm), der durch Koordination am Lithium etwas abgeschwächt ist. Die (PC)-Abstände liegen mit 166 und 167 pm im Doppelbindungsbereich. Der (CPC)-Winkel beträgt  $125^\circ$ , die beiden (NPC)-Winkel 120 und  $115^\circ$ .

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Stereobild des  $\alpha$ -Naphthylimino(bismethylen)phosphat-ions **4b**.

## EXPERIMENTELLES

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. –  $^{31}\text{P}$ -NMR: Varian CFT 20-Spektrometer, 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern. –  $^1\text{H}$ -NMR: Varian EM 360. – Bruker WH 90-Spektrometer, TMS extern. –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian FT 80 A-Spektrometer, TMS intern. – Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. Alle NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Massenspektren: LKB 9000 S-Spektrometer. – Mikroanalyse: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

*Phenylamino-bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (3a).* 1.8 g (20 mmol) Phenylamin werden in 30 ml THF auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt und dann mit 12.5 ml einer 1.6 m Lösung von *n*-Buli in *n*-Hexan lithiiert. Die lithiierte Verbindung wird anschließend noch 1 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt und portionsweise zu einer auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 7.6 g (20 mmol) Chlorbismethylenphosphoran **2** in 20 ml THF gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird 2 d bei  $-10^\circ\text{C}$  gehalten und dann aufgearbeitet. Bei  $-5^\circ\text{C}$

wird das THF abgezogen, der Rückstand mit gekühltem Pentan aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach dem Einengen der Reaktionslösung gelbe Kristalle der Verbindung **3a** aus. Ausb. 7.4 g (84%), Zers. 95°C.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 145$  ppm (s) (d,  $^1J(\text{PH}) = 3$  Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (d-THF):  $\delta = -0.1$  ppm (Tms), 5.2 ppm (N—H), 6.7 ppm (m, Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.2$  ppm (s, Tms), 121.5 ppm (d,  $^3J(\text{PC}) = 5.8$  Hz), 123.5 ppm (s, Ph), 129.3 ppm (s, Ph), 140.6 ppm ( $d^2J(\text{PC}) = 3.6$  Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{PNSi}_4$  (439) Ber. C 54.61% H 9.62% P 7.04%  
Gef. C 54.61% H 9.58% P 6.89%  
Molmasse 439 (MS)

$\alpha$ -Naphthylaminobis[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphoran (**3b**). Synthese analog Verbindung **3a**. Ausb. 6.4 g (65%).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146$  ppm (s). Molmasse 489 (MS).

Phenyliminobis[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphat-ion (**4a**). 8.7 g (20 mmol) **3a** werden in 30 ml THF auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt und langsam 12.5 ml einer 1.6 m Lösung von *n*-Buli in *n*-Hexan zugetropft. Man rührt noch 0.5 h nach, dann wird die Lösung eingeeengt und bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man einen gelben Niederschlag von **4a**. Ausb. 9.5 g (81%), Zers.  $74^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 177$  ppm (s).  $^1\text{H}$ -NMR (d-THF):  $\delta = 0.1$  ppm (s, Tms), 6.8 ppm (m, Ph), 1.8 ppm und 3.6 ppm (m, THF).  $^{13}\text{C}$ -NMR (d-THF):  $\delta = 4.1$  ppm (d,  $^3J = 5.1$  Hz, Tms) 118.7 ppm (s, Ph), 125.4 ppm (d,  $^3J = 13.9$  Hz, Ph), 128.7 ppm (s, Ph), 153.5 ppm (s, Ph).

$\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{PNO}_2\text{Si}_4\text{Li}$  (590) Ber. C 56.94% H 9.66%  
Gef. C 56.29% H 9.71%

$\alpha$ -Naphthyliminobis[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphat-ion (**4b**). Synthese analog Verbindung **4a**. Ausb. 9.2 g (72%), Zers.  $86^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (d-THF):  $\delta = 173$  ppm (s).  $^1\text{H}$ -NMR (d-THF):  $\delta = 0.1$  ppm (Tms), 7 ppm, 8.2 ppm (m, Naphthyl).  $^{13}\text{C}$ -NMR (d-THF):  $\delta = 4.5$  ppm (d,  $^3J = 4.3$  Hz, Tms), 45.8 ppm (d,  $^1J = 61.5$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ), 115.1 ppm (d,  $^4J = 2, 19$  Hz), 117.7 ppm (d,  $^3J = 15.38$  Hz), 122 ppm (s), 124.5 ppm (s), 127.3 ppm (s), 127.4 ppm (s), 132.9 ppm (d,  $^3J = 19.02$  Hz), 136 ppm (s), 152.5 ppm (d,  $^2J = 8.78$  Hz) – Naphthyl.

$\text{C}_{32}\text{H}_{59}\text{PNO}_2\text{Si}_4\text{Li}$  (633) Ber. C 60.04% H 9.29% P 4.83%  
Gef. C 59.83% H 9.30% P 4.78%

Röntgenstrukturanalyse.<sup>5</sup> Automatisches Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m),  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt,  $\omega$ -Scan mit  $2\text{--}30^\circ/\text{min}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom herumgedreht, die Wasserstoffatome der THF-Moleküle wurden nicht berücksichtigt. Isotrope Wasserstoffatome mit gemeinsamem Temperaturfaktor, Wichtung der letzten Verfeinerung mit  $1/\sigma^2$ .

Röntgenstrukturdaten von **4b**. Quader, aus THF gewonnen, Einkristall mit den Maßen  $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ . Winkelbereich  $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ , 12660 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 8944 Reflexe, davon 3891 mit  $F > 6\sigma$  (F) "beobachtet". Monokline Symmetrie, Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ ,  $a = 1550.8$  (4),  $b = 1350.6$  (4),  $c = 2001.3$  (5) ppm,  $\beta = 99.75^\circ$  (2),  $V = 4131$  (2)  $\times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.03 \text{ g/cm}^3$  ( $Z = 4$ ).  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.061$ , 428 verfeinerte Parameter.

## REFERENCES

63. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphorverbindungen 62. Mitteilung R. Appel, V. Winkhaus und J. Kochta, Chem. Ber. eingereicht.
- (a) E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **86**, 128 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 134 (1974); (b) O. J. Scherer und N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **78**, C 17 (1974); (c) *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 811 (1974); (d) E. Niecke und O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **23**, 395 (1975); (e) E. Niecke und D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **90**, 209 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 199 (1978); (f) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72; (g) R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **94**, 76 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 80 (1982); (h) R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, *ibid.* **95**, 1008 (1983) bzw. **22**, 1004 (1983); (i) J. Navech, J. P. Majoral und R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5885 (1983); (j) M. Yoshifuji, K. Shibayama und W. Inamoto, *Chem. Lett.* 1984, 603; (k) R. H. Neilson, M. Cairn,

- W. H. Watson, P. Wisian-Neilson und Ze-Min Xie, *Organometallics* 1983, 1406. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 698.
3. R. Appel, E. Gaitzsch und F. Knoch, *Angew. Chem.* **97**, 574 (1985).
  4. R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch und T. Gaitzsch, *Z. Chem.* **24**, 384 (1984).
  5. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GMBH D 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52651 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.