

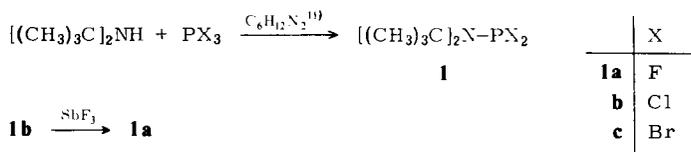
Notiz über eine Rotationsbehinderung um die Phosphor-Stickstoff-Bindung bei Raumtemperatur

Otto J. Scherer* und Norbert Kuhn

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Postfach 3049

Eingegangen am 16. Dezember 1974

Sämtliche bislang untersuchten Aminophosphine des Typs $RR'N-PX_2$ und $RR'N-PR''X$ ($X = F^{1-6}$, Cl^{1-10} , $Br^{5,6}$) lassen bei Raumtemperatur keine 1H -NMR-spektroskopisch nachweisbare P–N-Rotationsbehinderung erkennen. Wir fanden jetzt, daß die (Di-*tert*-butylamino)-dihalogenphosphine **1b–c**, die wie folgt erstmals synthetisiert wurden, bei Raumtemperatur um die P–N-Bindung rotationsbehindert sind. Vergleicht man die Rotationsbarrieren (s. ΔG^\ddagger_c -Werte der Tabelle), so zeigt sich, daß in Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen (z. B. Lit.⁶) das Fluorderivat den niedrigsten Wert aufweist.



Tab. NMR-Daten der Verbindungsklasse R_2N-PX_2

	R	X	$\Delta\nu(Hz)^a)$	$^4J(PH)(37^\circ C)^b)$	$T_c(^{\circ}C)^a)$	$\Delta G^\ddagger_c \left(\frac{kcal}{mol} \right)$	^{31}P -NMR δ (ppm)
1a	$(CH_3)_3C$	F	10.4	2.2	–47	11.7	–158.6
1b	$(CH_3)_3C$	Cl	15.3	<0.3 und 5.2	65	17.5	–163.8
1c	$(CH_3)_3C$	Br	17.0	<0.3 und 5.5	73	17.8	–162.5

a) Ca. 20proz. Lösung in Toluol; Verdünnungsexperimente ergeben eine konzentrationsunabhängige Koaleszenztemperatur.

b) Die größere Kopplungskonstante schreiben wir in Analogie zu anderen Befunden¹⁰⁾ der bei einer *gauche*-Konformation zum „freien“ Elektronenpaar des P-Atoms ekliptisch angeordneten $(CH_3)_3C$ -Gruppe zu (Abb.).

¹⁾ H. Goldwhite und D. G. Rowsell, Chem. Commun. 1969, 713.

²⁾ J. E. Bisse, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, Org. Magn. Resonance 2, 81 (1970).

³⁾ T. T. Bopp, M. D. Havliceck und J. W. Gilje, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3051 (1971).

⁴⁾ M. P. Simonin, C. Charrier und R. Burgada, Org. Magn. Resonance 4, 113 (1972).

⁵⁾ A. Hung und J. W. Gilje, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 662.

⁶⁾ S. Di Stefano, H. Goldwhite und E. Mazzola, Org. Magn. Resonance 6, 1 (1974).

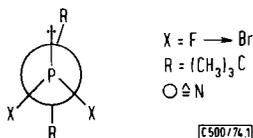
⁷⁾ M. P. Simonin, J. J. Basselier und C. Charrier, Bull. Soc. Chim. France 1967, 3544.

⁸⁾ D. Imbery und H. Friebolin, Z. Naturforsch. 23B, 759 (1968).

⁹⁾ A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und W. R. Jackson, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4185 (1968).

¹⁰⁾ A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson und W. B. Jennings, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1085, 5206 (1970).

¹¹⁾ $C_6H_{12}N_2 = 1,4$ -Diazabicyclo[2.2.2]octan (Ega-Chemie KG).

Abb. *gauche*-Konformation von **1**

(Diese Konformation wird zumindest für **1a** durch ^{19}F -Tiefemperaturmessungen zweifelsfrei bewiesen.)

Während für Verbindungen des Typs $\text{R}'_2\text{NPXR}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}^{6)}$ die Fluor- im Vergleich zu den Chlorverbindungen eine um ca. 2–3 kcal/mol niedrigere P–N-Rotationsbarriere aufweisen, zeigt die Gegenüberstellung von **1a** mit **1b**, daß durch Einführung von zwei Fluoratomen hier die Rotationsbarriere um ca. 6 kcal/mol erniedrigt wird. Nur geringfügig unterscheiden sich dagegen die $\Delta G_{\text{rc}}^\ddagger$ -Werte für die Chlor- und Bromverbindung **1b** und **c**. Der bei **1c** gegenüber **1b** beobachtbare geringfügige Anstieg widerspricht der bei der Verbindungsklasse $\text{XP}(\text{NCH}_3\text{OCH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}^{5)}$ wahrscheinlich gemachten Erniedrigung der P–N-Rotationsbarriere. Ein kaum merklicher Unterschied wurde für $\text{ClCH}_2\text{XPN}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}^{6)}$, dessen Bromderivat offensichtlich nur in Lösung nachweisbar ist, registriert.

Ersetzt man bei **1a–c** die beiden $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - durch $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen, so tritt bei einem Vergleich von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N–PX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \Delta G_{\text{rc}}^\ddagger = < 8.5$; $\text{X} = \text{Cl}, \Delta G_{\text{rc}}^\ddagger = 9.8$; $\text{X} = \text{Br}, \Delta G_{\text{rc}}^\ddagger = 10.0$ kcal/mol) mit den (Di-*tert*-butylamino)dihalogenphosphinen **1** bei ersteren eine drastische Erniedrigung (ca. 8 kcal/mol bei **1b** und **c**) der Rotationsbarriere auf. Dieser Befund muß als starker Hinweis dafür angesehen werden, daß bei den Modellsubstanzen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N–PX}_2$ elektronische (Konkurrenz der Siliciumatome um das „freie“ Elektronenpaar am N-Atom) und weniger sterische Einflüsse der N-Liganden die Höhe der P–N-Rotationsbarriere bestimmen (vgl. dazu auch die Substanzklasse $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N–M}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$; $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}^{12)}$.

Herrn *M. Leis* danken wir für die geschickte präparative Mitarbeit, dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in N_2 -Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. Die ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) wurden in ca. 10proz. Benzol-Lösung (TMS int.), die ^{31}P -NMR-Spektren (85proz. Phosphorsäure ext.) in ca. 30proz. Hexan-Lösung aufgenommen. Bei den Massenspektren (Varian MAT 311) werden nur der Molekül- und der Basis-Peak angegeben. Die Molekülmassen wurden osmometrisch in Benzol bestimmt. $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{NH}^{13)}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPCI}_2^{14)}$ wurden nach Literaturvorschriften, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPBr}_2$ in Analogie zur Chlorverbindung¹⁴⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPF}_2^{15)}$ in Analogie zum anschließend beschriebenen **1a** aus nichtdestilliertem $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPCI}_2$ und SbF_3 (Ausb. 50%; Sdp. 48–50 °C/12 Torr) bei Raumtemp. dargestellt. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) war vorrätig.

¹²⁾ O. J. Scherer und W. Janßen, Chem. Ber. **103**, 2784 (1970).

¹³⁾ P. S. Bailey, J. E. Keller und T. P. Carter jr., J. Org. Chem. **35**, 2777 (1970).

¹⁴⁾ O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. **82**, C 3 (1974).

¹⁵⁾ E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **85**, 586 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 585 (1973). – ^{15b)} T. Kruck, G. Mäueler und G. Schmidgen, Chem. Ber. **107**, 2421 (1974).

(*Di-tert-butylamino*)difluorosphin (**1a**): 6.8 g (37.8 mmol) feingepulvertes SbF_3 werden mit 8.7 g (37.8 mmol) **1b** 3 h auf 80°C erwärmt. Die fraktionierende Destillation ergibt 5.2 g Produkt (26.4 mmol, 70%). Sdp. $58-60^\circ\text{C}/12$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_3\text{C } \delta = -1.35$ ppm (d, t), $^4J(\text{PH}) = 2.2$, $^5J(\text{FH}) = 1.0$ Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$: $^1J(\text{PF}) = 1210$ Hz. — $^{19}\text{F-NMR}$ (in C_6H_{12} , CFCl_3 ext.): $\delta = 57.6$ ppm, $^1J(\text{PF}) = 1210$ Hz. — Massenspektrum (21 eV): $m/e = 197$ (3%, M^+), 126 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NP}$ (197.1) Ber. C 48.76 H 9.20 N 7.11

Gef. C 48.80 H 9.18 N 6.92 Mol.-Masse 188

(*Di-tert-butylamino*)dichlorosphin (**1b**): 30 g (232.6 mmol) *Di-tert-butylamin* und 39.2 g (284.5 mmol) PCl_3 , gelöst in 150 ml Toluol, werden mit 26.1 g (232.6 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ ca. 15 h unter schwachem Rückfluß erwärmt. Anschließend wird über eine G3-Fritte filtriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und fraktionierend destilliert. Ausb. 31.2 g (135.7 mmol, 58%). Sdp. 59 bis $61^\circ\text{C}/0.1$ Torr; Schmp. $30-32^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_3\text{C } \delta = -1.60$ ppm (s), -1.31 (d), $^4J(\text{PH})$ 5.2 Hz. — Massenspektrum (21 eV): $m/e = 215$ (3%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 57 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NP}$ (230.0) Ber. C 41.78 H 7.88 N 6.09

Gef. C 42.58 H 8.14 N 6.51 Mol.-Masse 238

Dibrom(*di-tert-butylamino*)phosphin (**1c**): Zu 21 g (77.5 mmol) PBr_3 , gelöst in 30 ml Benzol, wird bei Raumtemp. eine Lösung von 10 g (77.5 mmol) *Di-tert-butylamin* und 8.7 g (77.5 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ in 45 ml Benzol getropft (exotherme Reaktion). Anschließend wird 15 h auf 60°C erwärmt, über eine G3-Fritte filtriert und mit Pentan gewaschen. Das Filtrat wird i. Ölpumpenvak. (besser Hochvak.) von den flüchtigen Bestandteilen befreit, der feste Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen, erneut über eine G3-Fritte filtriert und das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. entfernt. Die rasche Feststoffdestillation (gelegentlich tritt dabei Zersetzung ein) i. Ölpumpenvak. (Badtemp. ca. 90°C) ergibt schwach gelbe Kristalle. Ausb. 5.0 g (15.7 mmol, 20%). Schmp. $60-62^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_3\text{C } \delta = -1.62$ ppm (s), -1.23 (d), $^4J(\text{PH})$ 5.5 Hz. — Massenspektrum (21 eV): $m/e = 319$ (1%, M^+), 57 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{NP}$ (318.9) Ber. C 30.13 H 5.68 N 4.39

Gef. C 29.57 H 5.88 N 4.03 Mol.-Masse 301

[500/74]