

## [2 + 2]-Cycloaddition von Iminoboran und Iminophosphan

Peter Paetzold<sup>\*a</sup>, Christoph von Plotho<sup>a</sup>, Edgar Niecke<sup>b</sup> und Reinhold Rürger<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>a</sup>,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen, und

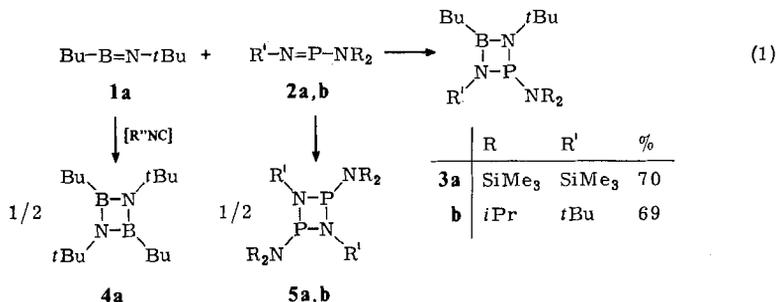
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 13. September 1982

### [2 + 2]-Cycloaddition Products from Iminoborane and Iminophosphane

The iminoborane  $\text{Bu}-\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$  (**1a**) and the iminophosphane  $\text{R}'_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{R}'$  (**2a, b**) undergo a cyclisation to the corresponding 1,3,2,4-diazaphosphaboretidines (**3a, b**).

Das bei  $-50^\circ\text{C}$  lagerfähige Iminoboran  $\text{Bu}-\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$  (**1a**) trimerisiert bei Raumtemp. langsam zum entsprechenden Borazin<sup>1)</sup>; unter dem katalytischen Einfluß von Isonitrilen kann es auch zum entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiboretidin (**4a**) dimerisieren<sup>2)</sup>. Noch langsamer, nämlich bei Raumtemp. im Verlauf mehrerer Monate, dimerisieren die Iminophosphane  $\text{R}'_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{R}'$  (**2a, b**) zu den entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen (**5a, b**)<sup>3,4)</sup>. Wir haben nunmehr aus **1a** und **2a, b** die 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine **3a, b** nach Gl. (1) hergestellt.



Wie anhand zweier Diazadiboretidine vom Typ 4 mittels Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde, liegt bei dieser Verbindungsklasse wohl im allgemeinen ein planarer Vierring mit koplanaren Nachbaratomen vor. Auch die NPNP-Vierring-Verbindung **5a** ist planar gebaut, die beiden Nachbaratome Si sind hierzu koplanar angeordnet, nicht jedoch die *P*-gebundenen Gruppen  $\text{NR}_2$ , die aus der Vierringe ebene in *trans*-Stellung zueinander herausragen. Es liegt nahe, den Verbindungen **3a, b** einen planaren NPNB-Vierring mit koplanaren Nachbaratomen zuzuschreiben mit Ausnahme des nicht koplanaren N-Atoms der  $\text{NR}_2$ -Gruppe. Hierfür spricht die Verwandtschaft der NMR-Signale von **4a** und der Iminoboran-Hälfte von **3a, b** (Tab. 1) sowie von **5a, b** und der Iminophosphan-Hälfte von **3a, b** (Tab. 2, 3). Aus den NMR-Daten von **5a** wurde eine unerwartet hohe Barriere für die Rotation der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe um die PN-Achse abgeleitet<sup>3)</sup>. Wir finden jetzt ebenfalls im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur eine Nichtäquivalenz der beiden Reste R

der NR<sub>2</sub>-Gruppe in **3a** und **3b**. Hier wie dort stellen wir uns den einen der Reste R, und zwar den in der *exo*-Stellung zum Vierring, dem P-Atom und insbesondere dessen freiem Elektronenpaar enger benachbart vor als den anderen Rest R in der *endo*-Stellung. Eine Folge hiervon ist die starke HP-Kopplung zwischen *exo*-SiMe<sub>3</sub> und P, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5a** als Pseudotriplett<sup>3)</sup> und von **3a** als Dublett in Erscheinung tritt (Tab. 5). Wir finden HP-Kopplungen auch zwi-

Tab. 1. NMR-Signale des Iminoboran-Fragments in **4a**, **3a** und **3b** (ppm)

|                         |                     | B-Bu               |                            |                    | N- <i>t</i> Bu |                    |
|-------------------------|---------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|----------------|--------------------|
|                         |                     | CH <sub>2</sub> -1 | CH <sub>2</sub> -2 bzw. -3 | CH <sub>3</sub>    | N-C            | CH <sub>3</sub>    |
| <b>4a</b> <sup>2)</sup> | δ( <sup>1</sup> H)  |                    | 1.2 – 1.7 <sup>a)</sup>    | 1.12 <sup>a)</sup> | –              | 1.18 <sup>a)</sup> |
| <b>3a</b>               | δ( <sup>1</sup> H)  |                    | 1.1 – 1.4                  | 0.89               | –              | 1.27               |
| <b>3b</b>               | δ( <sup>1</sup> H)  |                    | 0.9 – 1.5                  | 0.86               | –              | 1.17               |
| <b>4a</b> <sup>2)</sup> | δ( <sup>13</sup> C) | 14.1               | 26.3 26.5                  | 13.8               | 49.2           | 32.6               |
| <b>3a</b>               | δ( <sup>13</sup> C) | 17.3               | 26.3 27.0                  | 13.8               | 51.5           | 32.2               |
| <b>3b</b>               | δ( <sup>13</sup> C) | 16.8               | 26.5 27.9                  | 13.8               | 50.4           | 32.4               |

a) In [D<sub>8</sub>]Toluol, Gerät: Jeol JNM-PS-100.

Tab. 2. NMR-Signale des Iminophosphan-Fragments in **5a** und **3a** (ppm)

|                         |                     | SiMe <sub>3</sub>  | SiMe <sub>3</sub>  | SiMe <sub>3</sub>  |
|-------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                         |                     | ( <i>exo</i> )     | ( <i>endo</i> )    | (R')               |
| <b>5a</b> <sup>3)</sup> | δ( <sup>1</sup> H)  | 0.26 <sup>a)</sup> | 0.52 <sup>a)</sup> | 0.08 <sup>a)</sup> |
| <b>3a</b>               | δ( <sup>1</sup> H)  | 0.27               | 0.24               | 0.16               |
| <b>5a</b>               | δ( <sup>13</sup> C) | 4.7                | 4.9                | 1.2                |
| <b>3a</b>               | δ( <sup>13</sup> C) | 4.4                | 5.2                | 1.9                |

a) In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Tab. 3. NMR-Signale des Iminophosphan-Fragments in **5b** und **3b** (ppm)

|                         |                     | <i>exo</i> - <i>i</i> Pr |                    | <i>endo</i> - <i>i</i> Pr |                    |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|
|                         |                     | CH                       | CH <sub>3</sub>    | CH                        | CH <sub>3</sub>    |
| <b>5b</b> <sup>4)</sup> | δ( <sup>1</sup> H)  | 3.4 – 4.3 <sup>a)</sup>  | 1.23 <sup>a)</sup> | 3.4 – 4.3 <sup>a)</sup>   | 1.23 <sup>a)</sup> |
| <b>3b</b>               | δ( <sup>1</sup> H)  | 3.32 <sup>b)</sup>       | 1.25 <sup>b)</sup> | 3.60 <sup>b)</sup>        | 0.97 <sup>b)</sup> |
| <b>3b</b>               | δ( <sup>13</sup> C) | 44.6                     | 26.3 <sup>c)</sup> | 39.4                      | 22.2 <sup>c)</sup> |

a) In Benzol; weiteres <sup>1</sup>H-Signal: δ = 1.43 (*t*Bu)<sup>4)</sup>. – b) Zuordnung durch HH-Teilentkopplung. – c) Zuordnung durch HC-Teilentkopplung.

Tab. 4. <sup>11</sup>B- und <sup>31</sup>P-NMR-Signale (ppm)

|           | δ( <sup>11</sup> B) | δ( <sup>31</sup> P) |           | δ( <sup>11</sup> B) | δ( <sup>31</sup> P) |
|-----------|---------------------|---------------------|-----------|---------------------|---------------------|
| <b>4a</b> | 43.0                | –                   | <b>3a</b> | 36.1                | 114.5               |
| <b>5a</b> | –                   | 225.9               | <b>3b</b> | 35.2                | 85.0                |
| <b>5b</b> | –                   | 85.4                |           |                     |                     |

Tab. 5. HP- und CP-NMR-Kopplungskonstanten (Hz), beobachtet im  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5a**, **3a** und **3b**

|                         |               | SiMe <sub>3</sub><br>( <i>exo</i> ) | SiMe <sub>3</sub><br>( <i>endo</i> ) | SiMe <sub>3</sub><br>(R') | N-C<br>( <i>t</i> Bu) | CH <sub>3</sub><br>( <i>t</i> Bu) | CH<br>( <i>exo-i</i> Pr) | CH<br>( <i>endo-i</i> Pr) |
|-------------------------|---------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>5a</b> <sup>3)</sup> | <i>J</i> (HP) | 3.80 <sup>a)</sup>                  | 0                                    | 0.55                      | —                     | —                                 | —                        | —                         |
| <b>3a</b>               | <i>J</i> (HP) | 3.20                                | 0                                    | 0.54                      | —                     | 0                                 | —                        | —                         |
| <b>3b</b>               | <i>J</i> (HP) | —                                   | —                                    | —                         | —                     | 0                                 | 14.1                     | 3.2                       |
| <b>5a</b>               | <i>J</i> (CP) | 20 <sup>b)</sup>                    | 11 <sup>b)</sup>                     | 3                         | —                     | —                                 | —                        | —                         |
| <b>3a</b>               | <i>J</i> (CP) | 16                                  | 3                                    | 0                         | 10                    | 6                                 | —                        | —                         |
| <b>3b</b>               | <i>J</i> (CP) | —                                   | —                                    | —                         | 11                    | 7                                 | 28                       | 10                        |

a) [ $^4J(\text{HP}) + ^6J(\text{HP})$ ]. — b) [ $^3J(\text{CP}) + ^5J(\text{CP})$ ].

schen den Methin-Protonen von N(*i*Pr)<sub>2</sub> und dem P-Atom in **3b** und ordnen in Analogie zu **5a** und **3a** dem  $^1\text{H}$ -NMR-Signal mit der größeren Kopplungskonstanten die *exo*-Stellung der entsprechenden Isopropylgruppe zu. (Die HH-Kopplung derselben Methin- mit den benachbarten Methylprotonen ist als Septett mit jeweils  $J = 7.0$  Hz vom HP-Dublett wohl unterscheidbar.) Eine analoge Zuordnung nehmen wir mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen von SiMe<sub>3</sub> bzw. *i*Pr in Bezug auf die beobachteten CP-Kopplungen vor (Tab. 5). Im übrigen finden wir auch eine Kopplung der *tert*-Butylgruppen von **3a** und **3b** an das P-Atom, die als CP-, nicht aber als HP-Kopplung meßbar ist. Die Zuordnung der NMR-Signale für die *endo*-ständige und die an das Ring-N-Atom gebundene SiMe<sub>3</sub>-Gruppe von **3a** ist nicht unproblematisch: für die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale belassen wir es bei der früher für **5a** getroffenen Zuordnung, die der zweitgenannten SiMe<sub>3</sub>-Gruppe eine stärkere HP-Kopplung als der anderen beimißt, und auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entspricht das Hochfeldsignal wohl der an das Ring-N-Atom von **5a** bzw. **3a** gebundenen SiMe<sub>3</sub>-Gruppe.

Neben den Reaktionen mit sich selbst und der Titelreaktion kennt man [2 + 2]-Cycloadditionen der Iminoborane mit der CN-Doppelbindung von Ketiminen<sup>5)</sup> und der Iminophosphane mit der PN- oder PC-Doppelbindung von Imino- bzw. Alkylidenphosphoranen<sup>6)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Es ist nötig, unter trockenem Stickstoff und mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln zu arbeiten. — NMR-Spektren: In CDCl<sub>3</sub> bei üblicher Standardisierung mit Bruker WH 270 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) bzw. Jeol JNM-PS-100 ( $^{11}\text{B}$ ) (Tab. 1–5; die mit der Erwartung übereinstimmenden Intensitäten und HH- bzw. HC-Kopplungsmuster sowie die Kopplungskonstanten sind nicht angegeben). — Massenspektren: Varian MAT CH5 (70 eV).

*2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-butyl-1-tert-butyl-3-(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin* (**3a**): 2.1 g (8.5 mmol) Butyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran wurden in der bekannten Weise in **1a** und Me<sub>3</sub>SiCl übergeführt<sup>1)</sup>. Die Mischung wurde bei  $-80^\circ\text{C}$  in 10 ml Toluol gelöst, bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde Me<sub>3</sub>SiCl im Hochvak. abgezogen. Die zurückgebliebene Lösung wurde auf  $-50^\circ\text{C}$  gebracht und innerhalb von 0.5 h in eine auf  $+50^\circ\text{C}$  erwärmte Lösung von 2.4 g (8.6 mmol) **2a** in 15 ml Toluol getropft. Nach 1 h Rühren bei  $50^\circ\text{C}$  wurde Toluol i. Vak. entfernt. Beim Sdp.  $97^\circ\text{C}/0.002$  Torr gingen 2.5 g (70%) **3a** über. — MS:  $m/e = 417$  (92%; M<sup>+</sup>), 402 (42; M – Me), 360 (31; M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 304 (22; M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 263 (51; M – BuNBu – Me), 73

(100; SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>) u. a. Der Molekülpeak lag präzise bei  $m/e = 417.2754$  (ber. 417.2752; ber. für das als Produkt denkbare Bu<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(tBu)<sub>3</sub> 417.4597; dieses Produkt war also nicht entstanden).

C<sub>17</sub>H<sub>45</sub>BN<sub>3</sub>PSi<sub>3</sub> (417.6) Ber. C 48.89 H 10.86 N 10.06 Gef. C 48.60 H 11.02 N 9.80

*4-Butyl-1,3-di-tert-butyl-2-(diisopropylamino)-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin (3b)*: Unter denselben Bedingungen wie oben ergaben 3.0 g (12.1 mmol) **1a** in 15 ml Toluol mit 2.4 g (11.9 mmol) **2b** in 15 ml Toluol bei Sdp. 87–90 °C/0.002 Torr 2.8 g (69%) **3b**, Schmp. 41 °C. – MS:  $m/e = 341$  (61%; M<sup>+</sup>), 326 (52; M – Me), 298 (9; M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 284 (61; M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 241 (96; M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 227 (60; M – 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 185 (100; M – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) u. a.

C<sub>18</sub>H<sub>41</sub>BN<sub>3</sub>P (341.3) Ber. C 63.34 H 12.11 N 12.31 Gef. C 62.79 H 12.19 N 12.21

<sup>1)</sup> P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).

<sup>2)</sup> K. Delpy, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1982.

<sup>3)</sup> E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, Angew. Chem. **88**, 305 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 309 (1976).

<sup>4)</sup> O. J. Scherer und W. Gläfel, Chem. Ber. **110**, 3874 (1977); H. Zorn, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1975.

<sup>5)</sup> P. Paetzold, A. Richter, Th. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).

<sup>6)</sup> R. Appel und M. Halstenberg, J. Organomet. Chem. **99**, C25 (1975); E. Niecke und W. Flick, ebenda **104**, C23 (1976); E. Niecke und D. A. Wildbret, Chem. Ber. **113**, 1549 (1980).

[277/82]