

[2 + 2]-Cycloaddition von Iminoboran und Iminophosphan

Peter Paetzold^{*a}, Christoph von Plotho^a, Edgar Niecke^b und Reinhold Rürger^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Templergraben 55, D-5100 Aachen, und

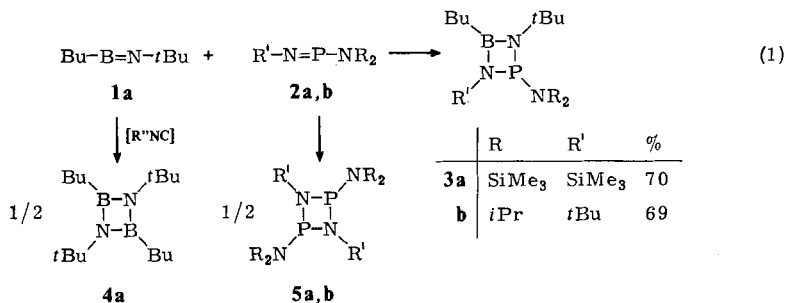
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^b,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

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°C lagerfähige Iminoboran $\text{Bu}-\text{B}=\text{N}-t\text{Bu}$ (**1a**) trimerisiert bei Raumtemp. langsam zum entsprechenden Borazin¹⁾; unter dem katalytischen Einfluß von Isonitrilen kann es auch zum entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiboretidin (**4a**) dimerisieren²⁾. 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**)^{3,4)}. 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 NR_2 , die aus der Vierringebene 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 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 abgeleitet³⁾. Wir finden jetzt ebenfalls im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur eine Nichtäquivalenz der beiden Reste R

der NR₂-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*-SiMe₃ und P, die im ¹H-NMR-Spektrum von **5a** als Pseudotriplett³⁾ 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 ₂ -1	CH ₂ -2 bzw. -3	CH ₃	N-C	CH ₃
4a ²⁾	δ(¹ H)		1.2 – 1.7 ^{a)}	1.12 ^{a)}	–	1.18 ^{a)}
3a	δ(¹ H)		1.1 – 1.4	0.89	–	1.27
3b	δ(¹ H)		0.9 – 1.5	0.86	–	1.17
4a ²⁾	δ(¹³ C)	14.1	26.3 26.5	13.8	49.2	32.6
3a	δ(¹³ C)	17.3	26.3 27.0	13.8	51.5	32.2
3b	δ(¹³ C)	16.8	26.5 27.9	13.8	50.4	32.4

a) In [D₈]Toluol, Gerät: Jeol JNM-PS-100.

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

		SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃
		(<i>exo</i>)	(<i>endo</i>)	(R')
5a ³⁾	δ(¹ H)	0.26 ^{a)}	0.52 ^{a)}	0.08 ^{a)}
3a	δ(¹ H)	0.27	0.24	0.16
5a	δ(¹³ C)	4.7	4.9	1.2
3a	δ(¹³ C)	4.4	5.2	1.9

a) In CH₂Cl₂.

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 ₃	CH	CH ₃
5b ⁴⁾	δ(¹ H)	3.4 – 4.3 ^{a)}	1.23 ^{a)}	3.4 – 4.3 ^{a)}	1.23 ^{a)}
3b	δ(¹ H)	3.32 ^{b)}	1.25 ^{b)}	3.60 ^{b)}	0.97 ^{b)}
3b	δ(¹³ C)	44.6	26.3 ^{c)}	39.4	22.2 ^{c)}

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

Tab. 4. ¹¹B- und ³¹P-NMR-Signale (ppm)

	δ(¹¹ B)	δ(³¹ P)		δ(¹¹ B)	δ(³¹ P)
4a	43.0	–	3a	36.1	114.5
5a	–	225.9	3b	35.2	85.0
5b	–	85.4			

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

		SiMe ₃ (<i>exo</i>)	SiMe ₃ (<i>endo</i>)	SiMe ₃ (R')	N-C (<i>t</i> Bu)	CH ₃ (<i>t</i> Bu)	CH (<i>exo-iPr</i>)	CH (<i>endo-iPr</i>)
5a ³⁾	<i>J</i> (HP)	3.80 ^{a)}	0	0.55	—	—	—	—
3a	<i>J</i> (HP)	3.20	0	0.54	—	0	—	—
3b	<i>J</i> (HP)	—	—	—	—	0	14.1	3.2
5a	<i>J</i> (CP)	20 ^{b)}	11 ^{b)}	3	—	—	—	—
3a	<i>J</i> (CP)	16	3	0	10	6	—	—
3b	<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(*iPr*)₂ und dem P-Atom in **3b** und ordnen in Analogie zu **5a** und **3a** dem ^1H -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}C -NMR-Signalen von SiMe₃ bzw. *iPr* 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 SiMe₃-Gruppe von **3a** ist nicht unproblematisch: für die ^1H -NMR-Signale belassen wir es bei der früher für **5a** getroffenen Zuordnung, die der zweitgenannten SiMe₃-Gruppe eine stärkere HP-Kopplung als der anderen beimißt, und auch im ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht das Hochfeldsignal wohl der an das Ring-N-Atom von **5a** bzw. **3a** gebundenen SiMe₃-Gruppe.

Neben den Reaktionen mit sich selbst und der Titelreaktion kennt man [2 + 2]-Cycloadditionen der Iminoborane mit der CN-Doppelbindung von Ketiminen⁵⁾ und der Iminophosphane mit der PN- oder PC-Doppelbindung von Imino- bzw. Alkylidenphosphoranen⁶⁾.

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 CDCl₃ bei üblicher Standardisierung mit Bruker WH 270 (^1H , ^{13}C , ^{31}P) bzw. Jeol JNM-PS-100 (^{11}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 Me₃SiCl übergeführt¹⁾. Die Mischung wurde bei -80°C in 10 ml Toluol gelöst, bei -40°C wurde Me₃SiCl im Hochvak. abgezogen. Die zurückgebliebene Lösung wurde auf -50°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°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⁺), 402 (42; M – Me), 360 (31; M – C₄H₉), 304 (22; M – C₄H₉ – C₄H₈), 263 (51; M – BuNBu – Me), 73

(100; SiMe₃⁺) u. a. Der Molekülpeak lag präzise bei $m/e = 417.2754$ (ber. 417.2752; ber. für das als Produkt denkbare Bu₃B₃N₃(tBu)₃ 417.4597; dieses Produkt war also nicht entstanden).

C₁₇H₄₅BN₃PSi₃ (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⁺), 326 (52; M – Me), 298 (9; M – C₃H₇), 284 (61; M – C₄H₉), 241 (96; M – C₃H₇ – C₄H₉), 227 (60; M – 2 C₄H₉), 185 (100; M – C₃H₆ – 2 C₄H₉) u. a.

C₁₈H₄₁BN₃P (341.3) Ber. C 63.34 H 12.11 N 12.31 Gef. C 62.79 H 12.19 N 12.21

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

²⁾ K. Delpy, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1982.

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

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

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

⁶⁾ 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]