

Aufbau eines achtgliedrigen Bor – Stickstoff – Phosphor-Heterocyclus aus $\text{PhNH} - \text{PPh}_2 = \text{NPh}$ und $\text{H}_3\text{B} - \text{SMe}_2$

Georg Süß-Fink

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 20. Februar 1986

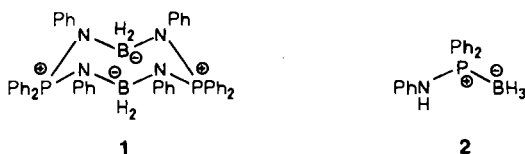
Assembly of an Eight-Membered Boron – Nitrogen – Phosphorus Heterocycle from $\text{PhNH} - \text{PPh}_2 = \text{NPh}$ and $\text{H}_3\text{B} - \text{SMe}_2$

The eight-membered molecule $\text{Ph}_2\text{P} - \text{NPh} - \text{BH}_2 - \text{NPh} - \text{PPh}_2 - \text{NPh} - \text{BH}_2 - \text{NPh}$ (1) was synthesized by the reaction of the amino-imino-phosphorane $\text{PhNH} - \text{PPh}_2 = \text{NPh}$ with dimethylsulfane-borane. As a side-product $\text{PhNH} - \text{PPh}_2 - \text{BH}_3$ (2) was isolated. Both compounds were characterised by their IR, ^1H -, ^{31}P -, ^{11}B -NMR, and mass spectra.

Verbindungen mit einem $\text{N} - \text{P} = \text{N}$ -Gerüst werden seit längerem als Synthesebausteine für viergliedrige Heterocyclusen eingesetzt: Amino-imino-phosphane $\text{R}_2\text{N} - \text{P} = \text{NR}$ reagieren mit Borhalogeniden BX_3 zu BN_2P -Vierringen $\text{RN} - \text{BX} - \text{NR} - \text{PX}$ ¹⁾. Mit AsCl_3 ergeben sie analog $\text{RN} - \text{AsCl} - \text{NR} - \text{P} - \text{Cl}$ ²⁾, während sie mit Aluminiumhalogeniden Vierringe des Typs $\text{RN} - \text{AlX}_2 - \text{NR} - \text{P}$ bilden³⁾. Die entsprechenden Amino-imino-phosphorane mit fünfwertigem Phosphor, $\text{RNH} - \text{PR}_2 = \text{NR}$, führen mit Methylolithium und Trimethylaluminium, -gallium und -indium ebenfalls zu viergliedrigen Heterocyclusen des Typs $\text{RN} - \text{EMe}_2 - \text{NR} - \text{PR}_2$ ($\text{E} = \text{Al, In, Ga}$)⁴⁾. In der vorliegenden Arbeit wird über den Aufbau eines achtgliedrigen $\text{B}_2\text{N}_4\text{P}_2$ -Ringes aus einem $\text{N} - \text{P} = \text{N}$ -Körper und einem Boran-Komplex berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Diphenyl(phenylamino)(phenylimino)phosphoran, $\text{PhNH} - \text{PPh}_2 = \text{NPh}$, reagiert in Dichlormethan-Lösung mit Dimethylsulfan-Boran, $\text{H}_3\text{B} - \text{SMe}_2$, unter Freisetzung von Me_2S und H_2 zu $\text{Ph}_2\text{P} - \text{NPh} - \text{BH}_2 - \text{NPh} - \text{PPh}_2 - \text{NPh} - \text{BH}_2 - \text{NPh}$ (1), das aus Dichlormethan-Pentangemischen kristallisiert. Aus der verbleibenden Lösung läßt sich als Nebenprodukt $\text{PhNH} - \text{PPh}_2 - \text{BH}_3$ (2) chromatographisch isolieren.



Der Heterocyclus 1 bildet prächtig glänzende, farblose Kristallprismen, die beim Verdunsten des Lösungsmittels Glanz und Transparenz verlieren; die offenkettige Verbindung 2 wird als weißes Kristallpulver erhalten. Die Molekülformel von 1 ergibt sich aus der dampf-

druckosmometrischen Molmassenbestimmung. Im EI-Massenspektrum liefert nur **2** den Molekülpeak, für **1** wird das Molekül-Ion mit der berechneten B₂-Isotopenverteilung im FD-Massenspektrum beobachtet⁹.

Der Strukturvorschlag für **1** und **2** gründet sich vor allem auf die Kernresonanzspektren: Für **1** findet sich nur eine ³¹P-NMR-Resonanz für die beiden Phosphoratome und nur eine ¹¹B-NMR-Resonanz für die beiden Boratome, was mit einer C_{2v}-Molekülsymmetrie in Einklang steht. Bei **2** gibt sich die Phosphor–Stickstoff-Bindung im ¹H-NMR-Signal des NH-Protons durch die ³¹P–¹H-Kopplung von 10.8 Hz zu erkennen; die Phosphor–Bor-Bindung findet ihren Niederschlag in der beim ¹¹B-NMR-Signal zu beobachtenden ³¹P–¹¹B-Kopplung von 61.0 Hz. Die übrigen NMR-Daten sowie die Infrarotspektren von **1** und **2** entsprechen der Erwartung.

Der B₂N₄P₂-Achtring **1** reagiert empfindlich auf Protonierung: Säuren wie HCl oder CF₃CO₂H zersetzen **1** unter Bildung von Diaminophosphonium-Salzen mit dem bekannten⁶ [Ph₂P(NHPh)₂]⁺-Kation.

Der Autor dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Diphenyl(phenylamino)(phenylimino)phosphoran wurde nach gängigen Methoden⁷⁾ dargestellt, Dimethylsulfan–Boran wurde als 1 M CH₂Cl₂-Lösung von Fluka bezogen und ohne Isolierung eingesetzt. Die Reaktion wurde routinemäßig unter N₂-Schutz ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden Platten beschichtet mit Merck-Kieselgel (TLC 60 GF₂₅₄) verwendet. IR: Beckman 4240 (KBr-Preßlinge, Werte in cm⁻¹). NMR: Jeol FX 90 Q (CD₂Cl₂-Lösungen, 25 °C, δ-Werte bezüglich TMS, H₃PO₄ oder F₃B–OEt₂). MS: Varian MAT 312 (Ionisierungsenergie 70 eV). Elementaranalysen und Molmassenbestimmung: Mikroanalytisches Laboratorium Pascher, Bonn.

Tab. 1. IR- und NMR-Daten von **1** und **2**

	1	2
IR	ν(CH) 3084, 3061, 3039, 3022 ν(BH) 2364, 2282, 2240 ν(NPH) 1158, 1108	ν(NH) 3362 (sh), 3313 ν(CH) 3077, 3053, 3029 ν(BH) 2395, 2370, 2340, 2279, 2256, 2205 ν(PB) 639, 612
¹ H-NMR	δ(C ₆ H ₅) 6.50–7.45 (m) δ(BH ₂) 1.27–1.40 (m, br)	δ(C ₆ H ₅) 6.66–7.87 (m) δ(BH ₃) 1.25–1.56 (m, br) δ(NH) 4.70 (d, [J(PH) = 10.8 Hz])
³¹ P{ ¹ H}-NMR	δ(P) 46.64 (s)	δ(P) 50.51 (m)
¹¹ B{ ¹ H}-NMR	δ(B) –40.2 (s)	δ(B) –36.1 (d, [J(PB) = 61.0 Hz])

1,2,2,3,5,6,6,7-Octaphenyl-1,3,5,7-tetraaza-2,6-diphosphonia-4,8-diboratacyclooctan (1) und Diphenyl(phenylamino)phosphan–Boran (2): Eine Lösung von 3.68 g (10 mmol) PhNH–PPh₂=NPh in 500 ml CH₂Cl₂ wurde mit 20 ml einer 1 M CH₂Cl₂-Lösung von H₃B–SMe₂ versetzt und 50 h bei 20 °C gerührt. Danach wurde die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand wurde 30 min im Hochvakuum getrocknet und in 100 ml CH₂Cl₂

gelöst. Nach Filtration über Filterflocken wurde die Lösung auf 40 ml konzentriert und mit 40 ml Pentan versetzt. Bei -30°C kristallisierten 1.15 g von **1**; aus der konzentrierten Mutterlauge ließen sich weitere 0.35 g kristallisieren. Der in der Mutterlauge verbleibende Rückstand ließ sich dünnschichtchromatographisch in zwei Zonen trennen (Cyclohexan/Dichlormethan, 3:2); die erste Zone enthielt das restliche **1**, aus der zweiten Zone wurde **2** mit CH_2Cl_2 eluiert und beim Einengen der Lösung kristallin erhalten.

1: Farblose Kristalle, Schmp. $189-195^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausb. 1.40 g (37%).

$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (760.5) Ber. C 75.80 H 5.84 B 2.84 N 7.37 P 8.14

Gef. C 75.43 H 5.89 B 2.78 N 7.37 P 8.16

Molmasse 716 (dampfdruckosmometrisch in CHCl_3)

2: Farblose Kristalle, Schmp. 133°C , Ausb. 0.45 g (15%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BNP}$ (291.2) Ber. C 74.25 H 7.07 N 4.81 Gef. C 74.68 H 7.35 N 5.01

CAS-Registry-Nummern

1: 101652-63-5 / 2: 101652-64-6 / $\text{PhNH}-\text{PPh}_2=\text{NPh}$: 17985-98-7

¹⁾ E. Niecke und W. Bitter, *Angew. Chem.* **87**, 34 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 56 (1975).

²⁾ O. J. Scherer und G. Schnabl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31**, 142 (1976).

³⁾ E. Niecke und R. Kröher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34**, 837 (1979).

⁴⁾ H. Schmidbaur, K. Schwirten und H.-H. Pickel, *Chem. Ber.* **102**, 564 (1969).

⁵⁾ Messungen von Dr. K. K. Mayer, Universität Regensburg.

⁶⁾ R. Appel und R. Milker, *Chem. Ber.* **108**, 2349 (1975).

⁷⁾ W. Wiegräbe und H. Bock, *Chem. Ber.* **101**, 1414 (1968).