

Synthese und Charakterisierung von 1,3,2λ⁵,4-Thiazaphosphaboretidenen

Dietmar Fest, Carl D. Habben* und Anton Meller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 28. November 1988

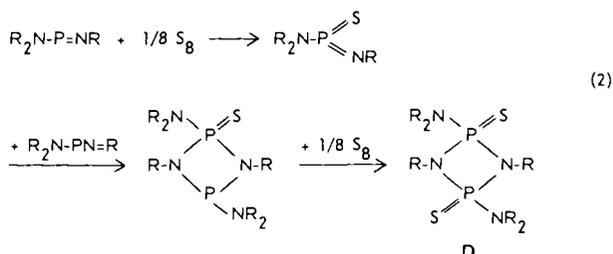
Key Words: Aminoiminophosphanes / 1,3,2λ⁵,4-Thiazaphosphaboretidenen / 1,2,4,3,5-Trithiadiborolane

Die Umsetzung von 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen mit silylierten Aminoiminophosphanen führt zu den 1,3,2λ⁵,4-Thiazaphosphaboretidenen 1a–i. Die Bildung von 1h,i wird von einem Austausch der N-ständigen Substituenten begleitet. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ²⁹Si-, ³¹P-NMR- und Massenspektren werden diskutiert.

Synthesis and Characterization of 1,3,2λ⁵,4-Thiazaphosphaboretidenen

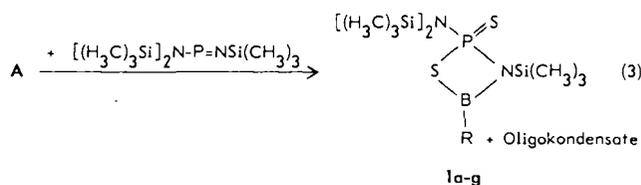
The reaction of 1,2,4,3,5-trithiadiborolanes with silylated aminoiminophosphanes leads to the 1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphaboretidenen 1a–i. The formation of 1h,i is accompanied by an exchange of the substituents bonded to the N atoms. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ²⁹Si-, ³¹P-NMR, and mass spectra are discussed.

Während 1,2,4,3,5-Trithiadiborolane A mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid unter Reduktion von dessen Schwefel, Erhaltung seiner Koordinationszahl zwei und 1,3-Addition an die B–S–B-Sequenz zu B reagieren¹⁾, führt die Umsetzung von Trithiadiborolan mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)-S,S-dialkylsulfodiimiden²⁾ ohne Änderung der Oxidations- (VI) und Koordinationszahl (4) des Schwefels nach Si–N-Spaltung zu den 1λ⁶,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinanen C.

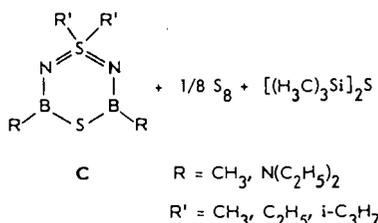
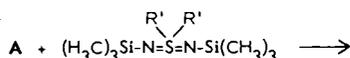
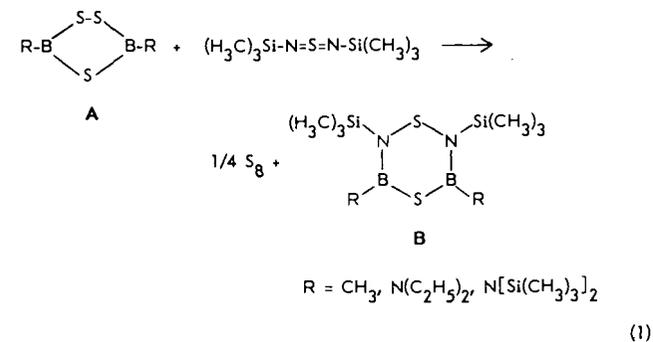
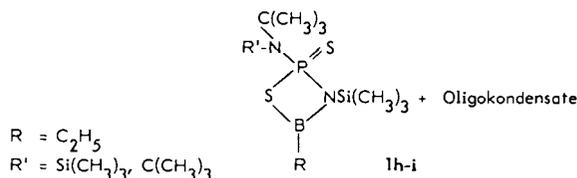
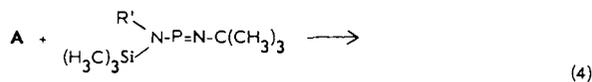


Ergebnisse und Diskussion

Die eingesetzten 1,2,4,3,5-Trithiadiborolane reagieren mit [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan unter 1,2-Cycloaddition an eine B–S-Einheit des Trithiadiborolansystems und Bildung der Thiazaphosphaboretidine 1.



	1a	b	c	d	e	f	g
R	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	4-(H ₃ C)C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂



Von Interesse war nun, die Reaktivität des Trithiadiborolansystems gegenüber [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan zu untersuchen. Letztere Verbindung wird durch Schwefel zunächst oxidiert, reagiert dann aber unter [2 + 2]-Cycloaddition weiter zu entsprechenden Diazaphosphetidin-P-sulfiden oder -(P,P'-disulfiden) D³⁾.

Dabei nehmen Oxidations- und Koordinationszahl des Phosphors von drei auf fünf bzw. von zwei auf vier zu. Hin-

gegen erfolgt die Bildung von **1h** bzw. **1i** unter Austausch der *N*-ständigen Substituenten gemäß (4). **Spektren**

Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Daten von **1a** – **i** sind in Tab. 1, präparative Daten in Tab. 2 zusammengefaßt.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Die Kopplungskonstanten ⁴J_{PNSiCH} betragen für den exocyclischen Bereich ca. 0.25, für den endocyclischen ca. 0.42 Hz; ³J_{PNSiC} = 3.2 bzw. 3.4 Hz.

Tab. 1. Massenspektrometrische und NMR-Daten (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si, ³¹P) der dargestellten Verbindungen

Verb.	MS m/z M ⁺ /Int. [Basispeak]		¹ H δ [ppm]	Int.	¹³ C δ [ppm]	¹¹ B δ [ppm]	²⁹ Si δ [ppm]	³¹ P δ [ppm]
1a	368/18 [73]	-N(Si(CH ₃) ₃) ₂	0.29 (d)	[18H]	0.66 (d)	38.93	4.05 (s)	80.99
		>NSi(CH ₃) ₃	0.52 (d)	[9H]	2.00 (d)			
		>B-CH ₃	0.59 (d)	[3H]	-0.5 (br)			
b	382/6 [73]	-N(Si(CH ₃) ₃) ₂	0.31 (d)	[18H]	0.87 (d)	39.40	3.77 (s)	81.75
		>NSi(CH ₃) ₃	0.53 (d)	[9H]	2.06 (d)			
		>B-C ₂ H ₅	0.86-1.15 (br)	[5H]	7.91 (d) 7.50 (br)			
c	410/6 [73]	-N(Si(CH ₃) ₃) ₂	0.30 (d)	[18H]	0.91 (d)	39.52	3.74 (s)	81.66
		>NSi(CH ₃) ₃	0.52 (d)	[9H]	2.08 (d)			
		>B-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.89-1.00 (br)	[5H]	13.83 (s) 15.40 (br)			
		>B-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1.31-1.46 (br)	[4H]	25.83 (s) 26.44 (d)			
d	430/7 [73]	-N(Si(CH ₃) ₃) ₂	0.20 (d)	[18H]	0.99 (d)	37.14	4.74 (s)	81.37
		>NSi(CH ₃) ₃	0.57 (d)	[9H]	2.10 (d)			
		Ar-H	7.28-7.50 (br)	[5H]	127.59 (s)			
					129.63 (s)			
					131.58 (s)			
133.30 (br)								
e	444/1 [73]	-N(Si(CH ₃) ₃) ₂	0.22 (d)	[18H]	1.07 (d)	37.09	4.56 (s)	81.28
		>NSi(CH ₃) ₃	0.56 (d)	[9H]	2.11 (d)			
		Ar-CH ₃	2.36 (s)	[3H]	21.61 (s)			
e		Ar-H	7.16-7.38 (br)	[4H]	128.38 (s)			
					129.80 (br)			
					131.94 (s)			
					139.65 (s)			
f	397/6 [73]	-N(Si(CH ₃) ₃) ₂	0.39 (d)	[18H]	2.03 (d)	23.23	1.65 (s)	75.81
		>NSi(CH ₃) ₃	0.48 (d)	[9H]	2.41 (d)			
		>BN(CH ₃) ₂	2.75 (s)	[6H]	37.15 (d)			
			2.79 (s)	[6H]	39.33 (d)			
g	425/14 [320]	-N(Si(CH ₃) ₃) ₂	0.38 (d)	[18H]	1.91 (d)	23.28	1.92 (s)	76.25
		>NSi(CH ₃) ₃	0.47 (d)	[9H]	2.07 (d)			
		>BN(C ₂ H ₅) ₂	1.08 (t)	[6H]	14.44 (s)			
			3.07 (q)	[4H]	39.36 (s)			
h	366/10 [73]	-N $\begin{matrix} \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{C(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$	0.31 (d)	[9H]	1.21 (d)	36.93	3.58 (d)	82.13
		>NSi(CH ₃) ₃	0.53 (d)	[9H]	1.97 (d)			
		>B-C ₂ H ₅	1.03-1.07 (br)	[5H]	7.0 (br)			
		7.92 (d)						
		-N $\begin{matrix} \text{Si(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{C(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$	1.44 (d)	[9H]	30.98 (d) 53.37 (d)			
i	350/4 [57]	>NSi(CH ₃) ₃	0.53 (d)	[9H]	1.90 (d)	37.98	20.41 (d)	82.50
		-N(C(CH ₃) ₃) ₂	1.45 (d)	[18H]	31.28 (d) 53.40 (d)			
		>B-C ₂ H ₅	1.09-1.12 (br)	[5H]	6.50 (br)			
7.96 (d)								

Für $^2J_{\text{PNSi}}$ findet man ca. 7 Hz (± 0.5 ; *endo*) bzw. ca. 0.7 Hz (± 0.1 ; *exo*).

Bemerkenswert ist die Lage des ^{13}C -NMR-Signals von BCH_3 (**1a**) bei -0.5 ppm. Mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren läßt sich in **1h** bzw. **1i** die Anordnung der Trimethylsilyl- bzw. *tert*-Butylgruppen eindeutig bestimmen. Der Austausch von Trimethylsilyl- und *tert*-Butylresten führt dazu, daß letztere im Heterocyclus am Aminostickstoff gebunden sind.

^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Spektren: Die für **1a–e, h, i** gefundenen ^{11}B -NMR-Werte liegen zwischen ca. 37 und 39 ppm. In **1f** und **1g** führt die (N_2BS)-Einheit zu einer Hochfeldverschiebung auf 23.2 bzw. 23.4 ppm⁴⁾.

Die ^{29}Si -NMR-Signale für die Bis(trimethylsilyl)-Gruppierung sind als Singulett (**1a–g**) bzw. Dublett (**1h**) im Bereich von 3–5 ppm zu identifizieren. Die ^{29}Si -NMR-Peaks der Trimethylsilylgruppen, die endocyclisch gebunden sind, liegen als Dubletts im Bereich von ca. 20–22 ppm.

^{31}P -NMR-Spektren: Die ^{31}P -NMR-Signale der 1,3,2λ⁵,4-Thiazaphosphaboretidine liegen mit 81–83 ppm im Erwartungsbereich für fünfbindigen Phosphor. Entsprechende 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidin-*P*-sulfide⁵⁾ zeigen ähnliche $\delta^{31}\text{P}$ -Werte wie **1a–i**.

Der Ersatz der Alkyl- bzw. Arylgruppe am Bor durch eine Dialkylaminogruppe (**1f** bzw. **1g**) führt zu einer Hochfeldverschiebung von 5–6 ppm. Die *tert*-Butylgruppen in **1h** und **1i** zeigen keinen wesentlichen Einfluß.

Für die Förderung der Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

C-, H- und N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — NMR-Spektren (Solvens/Standard): ^1H ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$ int.); Bruker WP 80 SY; ^{11}B [$\text{CDCl}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext.]; ^{13}C , ^{29}Si (CDCl_3/TMS int.); ^{31}P ($\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ ext.); Bruker AM 250. — Massenspektren: 70 eV, Varian MAT-CH 5-Spektrometer. Molekülpeaks sind durch Feldionisation gesichert.

Ausgangsverbindungen: [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan⁶⁾, [Bis(trimethylsilyl)amino]*tert*-butylimino)phosphan⁷⁾, (*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphan⁸⁾ und 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-trithiaborolane^{9,10)} wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N_2 und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-methyl-3-(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphaboretidin-2-sulfid (**1a**), 2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-ethyl-3-(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphaboretidin-2-sulfid (**1b**), 2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-butyl-3-(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphaboretidin-2-sulfid (**1c**): In eine Lösung von 7.0 g (25 mmol) [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan in 60 ml Toluol wurden 3.71 g (25 mmol) 3,5-Dimethyl- (für **1a**), 4.40 g (25 mmol) 3,5-Diethyl- (für **1b**) und 5.83 g (25 mmol) 3,5-Dibutyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (für **1c**), gelöst in 60 ml Toluol, getropft. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abgetrennt und zweimal bei 10^{-2} mbar destilliert.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-phenyl-3-(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphaboretidin-2-sulfid (**1d**), 2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-*p*-tolyl-3-(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphabore-

tidin-2-sulfid (**1e**): 7.0 g (26 mmol) 3,5-Diphenyl- (für **1d**) bzw. 8.0 g (26 mmol) 3,5-Di-*p*-tolyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (für **1e**) wurden in 60 ml Toluol suspendiert und eine äquivalente Lösung von [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan in 60 ml Toluol zugetropft. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß und Abtrennung des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum sublimiert.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-(dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphaboretidin-2-sulfid (**1f**) und 2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4-(diethylamino)-3-(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4-thiazaphosphaboretidin-2-sulfid (**1g**): Einer Lösung von 3.09 g (15 mmol) 3,5-Bis(dimethylamino)- bzw. einer Lösung von 6.58 g (25 mmol) 3,5-Bis(diethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan in 60 ml Xylol wurde eine äquivalente Lösung von [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan in 60 ml Xylol zugetropft. Nach Erhitzen unter Rückfluß (3 d), Abtrennung des Lösungsmittels und Sublimation von Nebenprodukten bzw. Ausgangsverbindungen bei 80°C im Ölpumpenvak. wurde zweimal bei 10^{-2} mbar destilliert.

In eine Lösung von 5.5 g (21 mmol) [Bis(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan (für **1h**) bzw. 5.5 g (22 mol) (*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphan (für **1i**) in 60 ml Toluol wurden 3.69 g (21 mmol) bzw. 3.93 g (22 mmol) 3,5-Diethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan, gelöst in 60 ml Toluol, getropft. Nach Erhitzen unter Rückfluß (1 d) wurde das Solvens abgetrennt und im Ölpumpenvak. destilliert.

Tab. 2. Siedepunkte [(a) Sublimationstemperaturen (Luftbadtemp.)], Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen **1a–i**

Verb.	Ausbeute (g/%)	Summenformel Molmasse		Sdp. bei 10^{-2} mbar [°C]	Analyse		
		Ber.	Gef. MS		C	H	N
1a	5.7/72	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ 368.55	368	86	Ber. 32.59 Gef. 32.35	8.21 8.22	7.60 7.60
b	6.5/68	$\text{C}_{11}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ 382.58	382	94	Ber. 34.53 Gef. 34.32	8.43 8.75	
c	7.0/68	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ 410.63	410	101	Ber. 38.03 Gef. 38.26	8.84 9.22	6.82 6.56
d	5.9/94	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ 430.62	430	110(a) Schmp.: 82 °C	Ber. 41.84 Gef. 41.38	7.49 7.53	
e	9.7/89	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ 444.65	444	120(a) Schmp.: 89 °C	Ber. 43.22 Gef. 42.64	7.71 7.61	
f	1.7/29	$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{BN}_3\text{P}_2\text{Si}_3$ 397.59	397	110	Ber. 33.23	8.37	
g	3.9/37	$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{BN}_3\text{P}_2\text{Si}_3$ 425.64	425	119	Ber. 36.68 Gef. 36.75	8.76 8.56	
h	4.7/62	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ 366.50	366	93	Ber. 39.32 Gef. 39.01	8.80 8.90	
i	4.1/53	$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Si}$ 350.43	350	95	Ber. 44.55 Gef. 44.26	9.21 9.53	

CAS-Registry-Nummern

1a: 118761-17-4 / **1b:** 118761-18-5 / **1c:** 118761-19-6 / **1d:** 118761-20-9 / **1e:** 118761-21-0 / **1f:** 118761-22-1 / **1g:** 118761-23-2 / **1h:** 118761-24-3 / **1i:** 118761-25-4 / **A** (**R** = CH_3): 25592-09-0 / **A** (**R** = C_2H_5): 118761-26-5 / **A** (**R** = $n\text{-C}_4\text{H}_9$): 29137-39-1 / **A** (**R** = C_6H_5): 17381-62-3 / **A** [**R** = $4\text{-(H}_3\text{C)}_2\text{C}_6\text{H}_4$]: 29137-41-5 / **A** [**R** = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]: 77333-20-1 / **A** [**R** = $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$]: 25592-10-3 / $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]_2$

NP=NSi(CH₃)₃: 50732-21-3 / [(H₃C)₃Si]₂NP=NC(CH₃)₃: 54760-90-6 / [(H₃C)₃SiN[C(CH₃)₃]P=NC(CH₃)₃: 53787-01-2

- ¹⁾ C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 1.
- ²⁾ D. Fest, C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3121.
- ³⁾ E. Niecke, W. Flick, *J. Organomet. Chem.* **104** (1976) C23.
- ⁴⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- ⁵⁾ W. Jacksties, H. Nöth, W. Storch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2030.
- ⁶⁾ O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2123.
- ⁷⁾ V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 187.
- ⁸⁾ O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86** (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 811.
- ⁹⁾ M. Schmidt, W. Siebert, F. Rittig, *Chem. Ber.* **101** (1968) 281.
- ¹⁰⁾ M. Schmidt, F. Rittig, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25** (1970) 1344.

[330/88]