

Phosphanylsubstituierte 1,2-Azaborole[☆]

Günter Schmid*, Jürgen Reschke und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Germany

Eingegangen am 30. Mai 1994

Key Words: 1,2-Azaboroles, phosphanyl-substituted, X-ray structure analysis / Thallium-, 1,2-azaboroly- / Stereoselectivity

1,2-Azaboroly Complexes, XXX^[1]. – Phosphanyl-Substituted 1,2-Azaboroles

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborollythium (LiAb, **1**) and TlCl equilibrate at -75°C in THF under action of light to TlAb (**2**) and LiCl. Compound **2** decomposes above -50°C with elimination of thallium and the neutral isomers 1-*tert*-butyl-2,5-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborole and 1-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborole. Whilst **1** reacts with $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ in only very small amounts to give the expected Ph_2P -substituted azaborole ring **3**, TlAb (**2**) forms this compound by reaction with $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ in high yields. The yellow

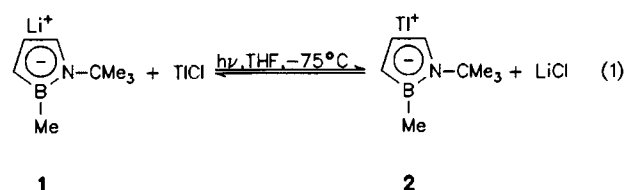
oily **3** is characterized by ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, and ^{31}P -NMR data. The Me_3Si -substituted derivative 1-*tert*-butyl-3-(diphenylphosphanyl)-2,3-dihydro-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1*H*-1,2-azaborole (**5**), available via **4**, the Li salt of **3**, and ClSiMe_3 , forms yellow crystals which could be used for an X-ray structure analysis. As expected, the Ph_2P and Me_3Si groups substitute the boron neighboring C3 atom of the planar ring framework. The crystal structure of **5** shows the two expected enantiomers.

Die Chemie der Cyclopentadien-analogen 1,2-Azaborole ist durch den isoelektronischen Ersatz einer C_2 - durch eine BN-Gruppe geprägt. Einerseits bildet der C_3BN -Ring zahlreiche 1,2-Azaboroly-Halbsandwich- und Sandwichkomplexe, die weitgehend den entsprechenden Cp-Komplexen entsprechen^[2], andererseits kann die BN-Störung auch zu strukturellen Besonderheiten führen^[3,4]. Hierzu gehört z.B. auch der prochirale Charakter dieses Rings, der in Kombination mit einem Metallatom Anlaß zur Bildung chiraler Komplexfragmente ist^[5]. Im Unterschied zu Cyclopentadien folgen Substitutionsreaktionen am Ring mit Hauptgruppenelementen strengen Auswahlregeln. Über die Li-Salze des Azaboroly-Rings (LiAb) konnten bislang Atome von Elementen der II., III. und IV. Hauptgruppe an den Ring gebunden werden, und zwar grundsätzlich am Borbenachbarten C3-Atom, obgleich das neutrale Ausgangsazaborol in 5-Position gesättigt ist^[1]. In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir uns der Substitution des Azaborol-Systems durch ein Element der V. Hauptgruppe, dem Phosphor, zugewandt. R_2P -substituierte 1,2-Azaborole und entsprechende 1,2-Azaboroly-Salze stellen interessante potentielle Komplexliganden dar, da sie sowohl den Ring als auch das exocyclische Phosphoratom zur Wechselwirkung mit einem Metallatom anbieten können. Casey et al. berichteten 1982 erstmals über analoge Cp-Salze ($\text{R}_2\text{PC}_5\text{H}_4$)Li, welche z.B. mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu Komplexen des Typs $[(\text{R}_2\text{PC}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ mit η^5 -gebundenem Cp-Ring führen. Die Weiterreaktion mit $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2$ oder $[(\text{CO})_4\text{ReBr}]_2$ liefert Komplexe, in denen zusätzlich die R_2P -Gruppe an das Mn- oder Re-Atom koordiniert ist^[6].

Im folgenden berichten wir über die Synthese des ersten Phosphanyl-substituierten Azaborols. Als gesondertes Problem erwies sich dabei das Versagen von LiAb als bislang ausschließlich verwendete Ausgangsverbindung für Substitutionsreaktionen. Vielmehr zeigte sich TlAb als besser geeignet. Seine Synthese gestaltete sich jedoch unerwartet schwierig, weshalb zunächst auf dieses Problem eingegangen sei.

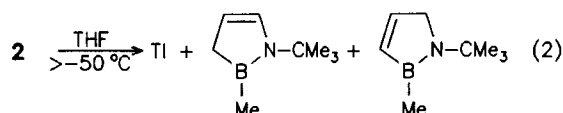
1,2-Azaborolythallium

Bei der Umsetzung von 1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborollythium (LiAb)^[7] mit Chlordiphenylphosphan bildet sich das erwartete Substitutionsprodukt Ph_2PAb nur in spektroskopisch nachweisbaren Mengen im Gemisch mit mehreren nicht eindeutig aufgeklärten Produkten. Als alternatives Ab-Salz wählten wir TlAb, das entspr. Gl. (1) synthetisiert werden kann.



2 zersetzt sich bereits ab ca. -50°C unter Thalliumabscheidung in zwei isomere neutrale 1,2-Azaborole, die anhand ihrer unterschiedlichen ^1H - und ^{11}B -NMR-Signale identifiziert werden können^[1].

Die Reaktion zwischen **1** und TlCl erwies sich als lichtinduziert. Durch die photochemische Anregung von TlCl (Ta-



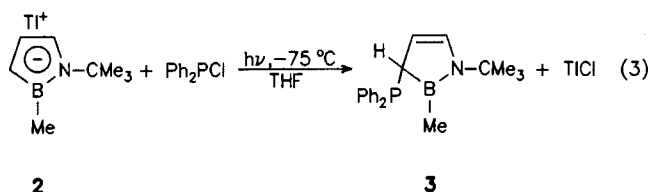
geslicht) kommt die Reaktion offensichtlich erst in Gang, da bei Lichtausschluß TIAb (2) nicht gebildet wird. 2 ist an seiner zitronengelben bis orangeroten Farbe in THF und an seinem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 24$ (-75°C) zu erkennen.

Daß es sich bei Reaktion (1) um ein Gleichgewicht handeln dürfte, folgt aus der Beobachtung, daß die Umsetzung von 2 mit Ph_2PCl nur bei ständigem Lichtzutritt vollständig abläuft. Führt man die Reaktion nach Zugabe von Ph_2PCl unter Lichtausschluß fort, werden im wesentlichen die Reaktionsprodukte beobachtet, wie sie bei der Umsetzung von LiAb mit Ph_2PCl anfallen. Offensichtlich wird entsprechend Gl. (1) gebildetes TIAb nur unter Lichtzutritt nachgebildet.

Für die weitere Umsetzung von TIAb verfährt man deshalb am besten so, daß man nach erfolgter Reaktion sofort abdunkelt, um frisch gebildetes, lichtempfindliches TiCl vor Zersetzung zu schützen, da feinverteiltes Thallium offenbar auch den Zerfall des Reaktionsproduktes begünstigt.

3-(Diphenylphosphanyl)-1,2-azaborol

TIAb (2) setzt sich mit ClPPh_2 in THF bei -75°C unter Lichtzutritt entsprechend Gl. (3) zu 1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphanyl)-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborol (3) um.



Das mit 85% Ausbeute gebildete 3 ist eine hellgelbe, ölige Verbindung, die sich nur unzureichend reinigen, jedoch NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisieren läßt.

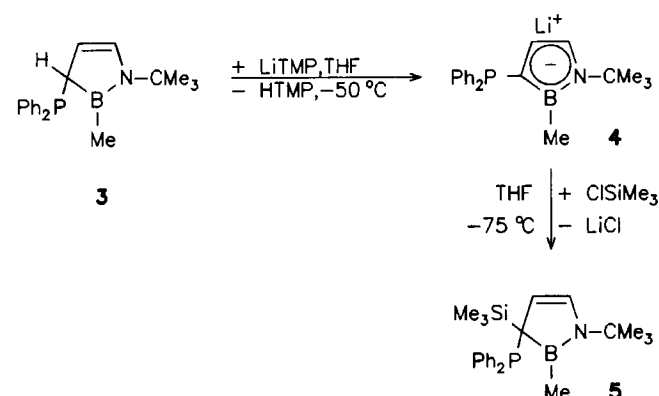
Das ^{11}B -NMR-Signal liegt mit $\delta = 49.2$ in dem für 2,3-Dihydro-1*H*-1,2-azaborole charakteristischen Bereich^[8]. Sämtliche geforderten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale sind ebenfalls zu beobachten und weisen chemische Verschiebungen in den zu erwartenden Bereichen auf. Erwähnenswert ist, daß das C3-Atom durch die Ph_2P -Substitution stärker entschirmt wird als im unsubstituierten Azaborol, erkenntlich an einer Tieffeldverschiebung von 10.9 ppm. Auch das an C3 gebundene Proton ist gegenüber den Protonen der CH_2 -Gruppe in der unsubstituierten Verbindung entschirmt und sein Signal um 1.12 ppm tieffeldverschoben. Die Ph_2P -Substitution an C3 führt zu einer Vielzahl zusätzlicher Kopplungen. Hierdurch werden die Signale der Ringprotonen derart komplex, daß genaue Kopplungskonstanten nicht mehr ermittelt werden können. Die Protonen der BCH_3 -Gruppe, die normalerweise wegen des Quadrupolmoments des Bors nur ein breites Singulett liefern, führen in 3 zu einem Dublett eines Dubletts mit Kopplungskon-

stanten von 1 und 3 Hz. Auch für die Ringatome C4 und C5 können Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen mit Kopplungskonstanten von 12 und 18 Hz ermittelt werden.

Im Gegensatz zu Ph_2PCl führen Me_2PCl , Et_2PCl und $n\text{Bu}_2\text{PCl}$ nicht zu Substitutionsprodukten des 1,2-Azaborols. Vielmehr bilden sich die ^{31}P -NMR-spektroskopisch leicht zu charakterisierenden Diphosphane $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ ^[9,10] sowie neutrales 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborol.

Die Bildung von Diphosphanen wird auch bei der Verwendung von LiAb anstelle von TIAb beobachtet. Somit liegt der Schluß nahe, daß bei Verwendung der oben genannten Dialkylphosphane LiAb schneller als das im Gleichgewicht vorliegende TIAb reagiert. Die Bildung von 3 ist umgekehrt dem Umstand zu verdanken, daß Ph_2PCl schneller mit TIAb als mit LiAb reagiert. Demnach scheinen ausschließlich kinetische Faktoren für die Bildung Phosphanyl-substituierter Azaborolderivate verantwortlich zu sein.

Die unbefriedigende Reinheit des öligen 3 gab Anlaß, durch Derivatisierung eine kristalline Verbindung zu erhalten. Über die Lithiierung von 3 mittels Lithium-tetramethylpiperid (LiTMP)^[7] und anschließende Umsetzung mit Me_3SiCl gelingt die Synthese von kristallinem 1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphanyl)-2,3-dihydro-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1*H*-1,2-azaborol (5).



Das Lithiumsalz 4 reagiert mit ClSiMe_3 in THF bei -75°C mit 65% Ausbeute zu der Zielverbindung 5, die zunächst in Form eines orangefarbenen, viskosen Öls anfällt. Aus Benzollösung werden gelbe Kristalle erhalten. Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten bestätigen die erwartete Struktur der Verbindung und bedürfen keiner gesonderten Diskussion.

Röntgenstrukturanalyse von 5

Ein aus Benzollösung erhaltener Kristall von 5 war für die Strukturbestimmung geeignet (Abb. 1). Sie bestätigt die aus den NMR-Daten gefolgerte Struktur mit den Ph_2P - und Me_3Si -Substituenten am C3-Atom. Der Ring selbst ist wie erwartet planar. Der C4-C5-Abstand entspricht mit 132.5 pm einer C=C-Doppelbindung. Mit 142.1 pm entspricht die Bor-Stickstoff-Bindungslänge ebenfalls den Erwartungen und bestätigt das Vorliegen von π -Bindungsanteilen. Das C3-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert.

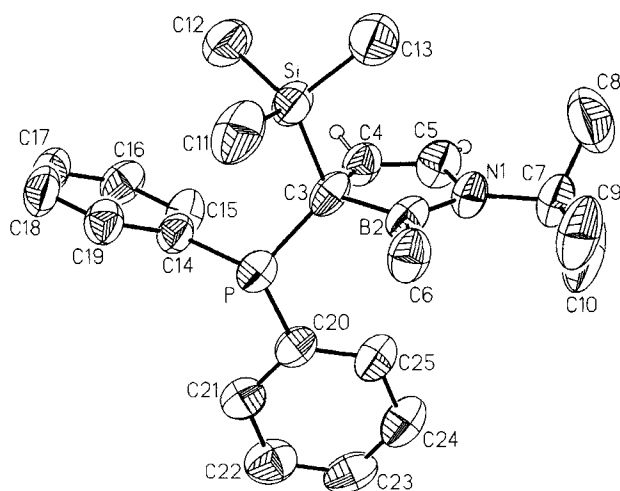


Abb. 1. Molekülstruktur von **5**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): B–N 142(1), B–C3 160(1), C3–C4 148.4(9), C4–C5 133(1), C5–N 140.1(9), C3–P 182.6(7), C3–Si 192.2(7), B–C6 155(1), N–C7 149(1); Si–C3–B 104.8(4), Si–C3–P 110.8(3), P–C3–C4 120.0(4), Si–C3–C4 105.9(5), B–C3–C4 101.0(6), C3–C4–C5 110.7(6), C4–C5–N 113.7(6), C5–N–B2 108.2(6), N–B–C3 106.2(5), C3–B–C6 123.9(7), N–B–C6 129.9(7)

Der Winkel B2–C3–C4 ist durch die Vorgaben des Fünfringes auf 101.0° verkleinert. Der größte Winkel stellt sich mit 120.0° zwischen P, C3 und C4 ein. Das Phosphoratom weist eine pyramidale Umgebung auf, wobei das freie Elektronenpaar etwa parallel zur B–CH₃-Richtung steht. Eine π -Wechselwirkung zwischen P- und B-Atom ist somit auszuschließen. Wie die Kristallstruktur von **5** zeigt, liegen die beiden zu erwartenden Enantiomeren nebeneinander vor. Bei der Reaktion des Lithiumsalzes **4** mit ClSiMe₃ spielen stereoselektive Vorgänge demnach keine Rolle. Stereoselektives Verhalten wurde in einem einzigen Fall jedoch schon beobachtet, und zwar am System 1-*tert*-Butyl-2-methyl-3-(4-pentenyl)-1*H*-1,2-azaborolyllithium, das bei der Reaktion mit (Ph₃P)₃RhCl nur einen diastereoisomeren Rh-Komplex bildet^[11].

Erste orientierende Versuche zur Komplexbildung des Li-Salzes **4** und des neutralen 1,2-Azaborols **5** lassen ein komplexes Reaktionsgeschehen vermuten. Wir werden an anderer Stelle über die erzielten Ergebnisse berichten.

Wir bedanken uns beim *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in Glasschliffapparaturen unter Reinststickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden absolutiert und stickstoffgesättigt eingesetzt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laborikum des Fachbereichs Chemie der Universität Essen. – NMR: Bruker AMX 300, Varian Gemini 200, Varian XL 200, Bruker AC 80. Standards: ¹H: auf TMS umgerechnete Lösungsmittelsignale; ¹¹B: BF₃ · OEt₂, extern; ¹³C: auf TMS umgerechnete Lösungsmittelsignale; ³¹P: H₃PO₄ (85proz.), extern. – MS: Varian MAT 312. – Röntgenstrukturanalyse: Nicolet R3m/V – Vierkreisdiffraktometer mit SHELXTL-Plus auf Micro VAX II.

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolyllithium (**2**): In einem 250-ml-Dreihalskolben, versehen mit einem Magnetrührer, zwei 50-ml-Tropftrichtern mit Druckausgleich und einem Rückschlagventil zur Stickstoffbegasung, wird eine Suspension von 2.00 g (8.34 mmol) TiCl₃ in 50 ml THF auf –75°C abgekühlt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 1.00 g (6.99 mmol) **1**^[7] in 50 ml THF aus einem der Tropftrichter getropft. Das Auftreten einer zitronengelben Färbung zeigt die fortschreitende Bildung von **2** an. Wegen der extremen Temperatur- und Luftempfindlichkeit von **2** wird dieses nicht isoliert, sondern nach 1stdg. Reaktionszeit bei –75°C für die weiteren Umsetzungen direkt verwendet.

1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphanyl)-2,3-dihydro-2-methyl-1,2-azaborol (**3**): Das aus 2.00 g TiCl₃ und 1.00 g **1** hergestellte Salzgemisch wird bei –75°C in der vorstehend beschriebenen Apparatur tropfenweise und unter Rühren mit 1.54 g (6.98 mmol) ClPPh₂ in 50 ml THF aus dem 2. Tropftrichter versetzt. Nach beendeter Zugabe ist die gelbe Farbe von **2** verschwunden. Nun deckt man die gesamte Apparatur mit einer Aluminiumfolie lichtdicht ab und vervollständigt die Reaktion durch 12stdg. Rühren und langsames Erwärmen auf Raumtemp. Über eine D4-Umkehrfritte wird das gebildete TiCl₃ abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml Pentan behandelt. Unlösliches wird erneut abgetrennt und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Trocknen i. Vak. erhält man **3** als hellgelbes viskoses Produkt, dessen Reinigung weder durch Umkristallisation noch durch Chromatographie zufriedenstellend gelang. Die Identifizierung erfolgte deshalb anhand der NMR-Daten. Ausb. (Rohprodukt) 1.90 g (85%). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.85 (dd, ⁴J_{H,H} = 1, ⁴J_{P,H} = 3 Hz, 3H, BCH₃), 0.95 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.92 (br. d, 1H, 3-H), 5.41 (br. m, 1H, 4-H), 6.35 (br. m, 1H, 5-H), 7.25 (br. dm, 10H, C₆H₅). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 49.2. – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = 3.1 (br. BCH₃), 31.1 [C(CH₃)₃], 40.8 (br. d, C3), 53.8 [C(CH₃)₃], 111.2 (d, ²J_{P,C} = 12 Hz, C4), 128 (C₆H₅), 138.7 (d, ³J_{P,C} = 18 Hz, C5). – ³¹P-NMR ([D₆]Benzol): δ = –6.1.

1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphanyl)-2-methyl-1,2-azaborolyllithium (**4**): 1.82 g (5.67 mmol) **3** werden, in 20 ml THF gelöst, vorgelegt und mit einer aus 2.00 ml (11.84 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (HTMP) in 10 ml THF und 4.00 (10.00 mmol) *n*BuLi (2.5 m in *n*-Hexan) hergestellten LiTMP-Lösung unter Rühren bei –50°C lithiiert. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelrot. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und rührt noch ca. 30 min. Danach wird die Lösung von **4** für die weiteren Umsetzungen verwendet.

1-*tert*-Butyl-3-(diphenylphosphanyl)-2,3-dihydro-2-methyl-3-(trimethylsilyl)-1*H*-1,2-azaborol (**5**): Eine auf –50°C gekühlte THF-Lösung von **4** (5.67 mmol) wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.70 ml (5.53 mmol) ClSiMe₃ in 20 ml THF versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. erwärmt und anschließend i. Vak. von allen flüchtigen Anteilen befreit. Man versetzt den Rückstand mit 20 ml Pentan und rührt 1 h bei Raumtemp. Nach Abtrennen von Ungelöstem und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein orangerotes, zähflüssiges Öl. Umkristallisation aus wenig Benzol liefert wenige gelbe Kristalle von **5**. Ausb. (vor Umkristallisation) 1.7 g (80%). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = –0.04 [d, ⁴J_{P,H} = 1 Hz, 9H, Si(CH₃)₃], 0.95 (d, ⁴J_{P,H} = 3 Hz, 3H, BCH₃), 1.23 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.52 (dd, ³J_{H,H} = 4, ³J_{P,H} = 2 Hz, 1H, 4-H), 6.70 (dd, ³J_{H,H} = 4, ⁴J_{P,H} = 1 Hz, 1H, 5-H), 7.1 (br. dm, 10H, C₆H₅). – ¹¹B-NMR ([D₆]Benzol): δ = 45.9. – ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): δ = –1.0 [d, ³J_{P,C} = 4 Hz, Si(CH₃)₃], 3.0 (br. BCH₃), 29.8 (br. C3), 31.0 [C(CH₃)₃], 54.2 [C(CH₃)₃], 113.5 (d, ²J_{P,C} = 4 Hz, C4), 128, 133 (C₆H₅), 136.5 (d, ³J_{P,C} = 8 Hz, C5). – ³¹P-NMR ([D₆]Benzol): δ = –4.5. – C₂₃H₃₃BNPSi (393.4): ber. C 70.22, H 8.45, N 3.56; gef. C 69.10, H 8.05, N 3.90. – Molmasse 393 (MS).

Röntgenstrukturanalyse von 5: Summenformel: $C_{23}H_{33}BNPSi$; Molmasse: 393.4; Meßtemperatur: 293 K; Wellenlänge: 71.069 pm; Kristalldimensionen: 0.52 · 0.31 · 0.23 mm; Raumgruppe: $P2_1/c$; $Z = 4$; $a = 1796.6(4)$, $b = 717.7(2)$, $c = 2005.2(1)$ pm; $\beta = 111.96(2)$; $V = 2.398(1) \cdot 10^9$ pm³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.163$ gcm⁻³; gemessene, unabhängige Reflexe: 4117 ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$); beobachtete Reflexe [$F_o \geq 4\sigma(F)$]: 2675; $R = 0.0944$; $R_w = 0.0914$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400949, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

☆ Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] XXIX. Mitteilung: G. Schmid, S. Haske, D. Zaika, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 73–80.

- [2] G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3830–3841.
 [3] G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1052–1060.
 [4] G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B; Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, *38*, 485–492.
 [5] G. Schmid, Th. Rohling, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 21–31.
 [6] C. P. Casey, R. M. Bullock, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 1591–1596.
 [7] G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1052–1060.
 [8] G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *12*, 1873–1880.
 [9] J. G. Verkade, L. D. Quin in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Weinheim, **1987**.
 [10] R. Appel, R. Milker, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1783–1790.
 [11] G. Schmid, W. Meyer-Zaika, *Z. Naturforsch. B; Anorg. Chem., Org. Chem.* **1991**, *47*, 635–639.

[205/94]