

Über Phosphoroxamide von Borazolderivaten

Kurze Mitteilung

Von

V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 24. Mai 1963)

Im Zuge von Untersuchungen über Borazolderivate haben wir Borazol—B—N—P-Verbindungen auf folgenden Wegen erhalten:

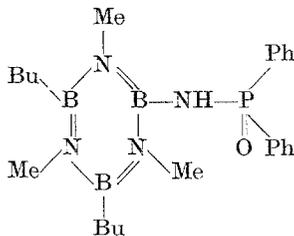
a) aus Phosphor(V)-chloriden mit B-Aminoborazolen (in Anwesenheit eines Chlorwasserstoffakzeptors),

b) aus Phosphor(V)-chloriden mit in der Aminogruppe metallierten B-Aminoborazolen¹,

c) aus B-Chlorborazolen mit P(V)-Amiden (in Anwesenheit eines Chlorwasserstoffakzeptors) und

d) aus B-Chlorborazolen mit N-metallierten P(V)-Amiden².

Bei der Umsetzung von N-Trimethyl-B-di-*n*-butyl-aminoborazol mit Diphenylphosphoroxchlorid entsteht neben



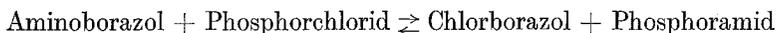
(I), Sdp. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr): 280° (Luftbadtemp.)

¹ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, unveröffentlicht.

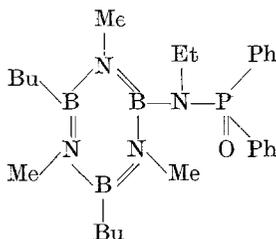
² V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary, Mh. Chem. **92**, 1258 (1961).

auch Bis-(diphenylphosphoroxy)-imid [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})_2\text{NH}$] (Schmp. 295°C), das im Hochvakuum gleichzeitig mit (I) übergeht. Im Gegensatz zu (I) ist es jedoch in Benzol schwer löslich.

Da sowohl Aminoborazole^{1, 3-5} als auch Phosphoramide⁶ zu Eigenkondensationen neigen und außerdem Aminoborazole Austauschreaktionen nach dem Schema



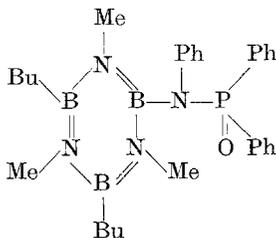
geben^{5, 7} ist es vorteilhaft, bei der Darstellung der P(V)-Borazylamide von metallierten Aminoverbindungen auszugehen.



(II), Sdp. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr): 285°C (Luftbadtemp.)

II wurde sowohl durch Umsatz des entsprechenden N-Lithiumäthylaminoborazols mit Diphenylphosphorychlorid als auch des Chlorborazols mit Diphenylphosphoroxy-äthylamid-kalium erhalten.

Analog wurde dargestellt:



(III), Sdp. ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr): 270°C (Luftbadtemp.)

Auf Grund der Reaktionsmöglichkeiten a) bis d) wurden unter anderem folgende Verbindungen erhalten:

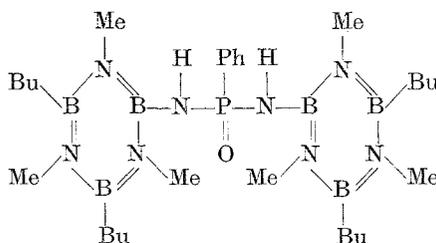
³ M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. **1959**, 59.

⁴ D. W. Aubrey und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2927.

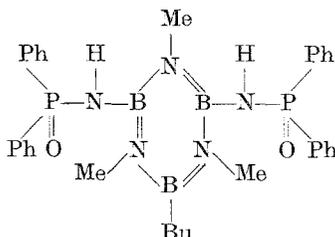
⁵ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).

⁶ Zusammenfassung der entsprechenden Literatur: V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, Mh. Chem. **91**, 836 (1960).

⁷ K. Niedenzu, D. H. Harrelson und J. W. Dawson, Chem. Ber. **94**, 671 (1961).

(IV), Sdp. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr): 330°C (Luftbadtemp.)

und

(V), Sdp. ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr): 360°C (Luftbadtemp.)

Durch Kondensation von difunktionellem Chlorborazol und difunktionellen Phosphoroxymverbindungen wurden Kettenpolymere erhalten. Die besten Ausbeuten erhält man beim Umsatz der Chlorborazole mit metallierten Phosphoramiden.

Die dargestellten Verbindungen sind — soweit destillierbar — hochviskose, z. T. bei Zimmertemperatur erstarrte gelbe Öle, die Polymeren gelbe Harze. Die Verbindungen zeigen hohe thermische Stabilität, sind jedoch gegen Hydrolyse empfindlich. Die Verbindungen wurden durch Analysen und IR-Spektren charakterisiert. Die IR-Aufnahmen zeigen die richtigen Anteilsverhältnisse der Reaktionspartner in den neuen Verbindungen. Die Borazol- $\nu_{\text{B-N}}$ -Ringfrequenz liegt um 1410 cm^{-1} , die P=O-Frequenz ist gegenüber dem Diphenylphosphoroxäthylamid — wo sie bei 1203 cm^{-1} auftritt — im wesentlichen unverändert.

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir der Owens-Illinois-Glass Company, Toledo/Ohio, USA.