

0040-4020(95)00492-0

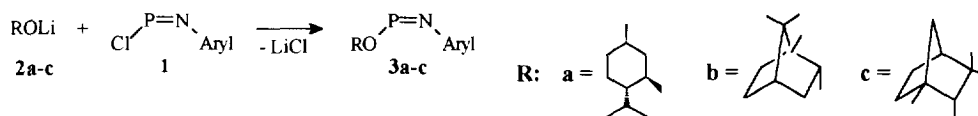
## Chirale Iminophosphane durch Reaktion von Lithiumalkoholaten mit Chlor-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenylimino)phosphan

N. Pötschke, D. Barion, M. Nieger, E. Niecke\*  
 Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

**Summary:** A synthetic route to chiral iminophosphines is reported. The reaction of the iminophosphine Cl-P=N-Aryl (Aryl = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) **1** with chiral lithium alkoxides (**2a-c**) leads to chiral iminophosphines (**3a-c**). The structure of **3a** is determined by X-ray structure analysis.

Nucleophile Substitutionsreaktionen am Phosphoratom des Chlor-(2,4,6-tri-*tert.*-butyl-phenylimino)phosphans<sup>1</sup> Cl-P=N-Aryl (Aryl = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) **1** eröffnen einen breiten Zugang zu heteroatomsubstituierten Iminophosphanen,<sup>2</sup> deren Oxoderivate aufgrund ihrer speziellen Bindungsverhältnisse von besonderem Interesse sind.<sup>3</sup>

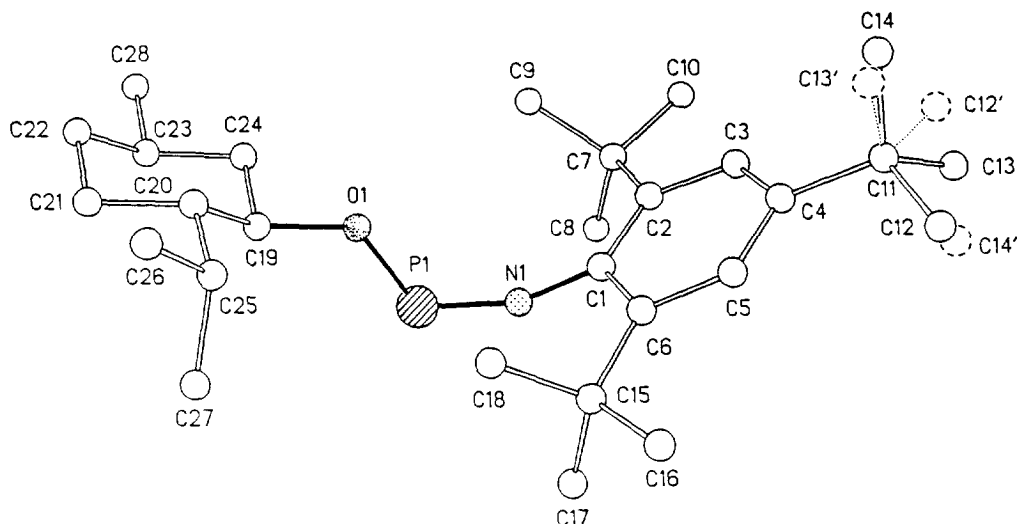
Wie kürzlich vorgestellt<sup>4,5</sup> konnte auf diesem Wege ein chirales Iminophosphan **3a** dargestellt werden. Wir berichten hier über die Kristallstruktur von **3a**<sup>6</sup> sowie die Synthese weiterer chiraler Iminophosphane (**3b-c**).



Die Reaktion der durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit *n*-Butyllithium erhaltenen Lithiumalkoholate **2a-c** mit **1** führt zu den Iminophosphanen **3a-c**, die als orangefarbene Feststoffe isolierbar sind. Im Falle von **3a** konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete orangefarbene Einkristalle erhalten werden.<sup>6</sup>

Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten für die Verbindungen **3a-c** ( $\delta^{31}\text{P}$  [ppm] = 178.3 (**3a**), 175.7 (**3b**), 170.8 (**3c**)) liegen im Erwartungsbereich *Z*-konfigurierter Iminophosphane.<sup>2</sup>

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3a** im Kristall.<sup>6</sup> Die PN-Doppelbindung weist bezüglich der Liganden eine *Z*-Konfiguration auf und ist mit 150.5(4) pm verkürzt.<sup>2</sup> Zentrale Strukturparameter sind neben der PN-Bindungslänge der PO-Abstand mit 161.0(3) pm sowie der C1-N1-P1- und O1-P1-N1- Bindungswinkel von 155.2(3)° bzw. 113.2(1)°. <sup>2,3</sup> Weitere Strukturdaten zu **3a** können aus Tabelle 1 und 2 entnommen werden.

Abbildung 1: Molekülstruktur von Verbindung **3a**Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Verbindung **3a**

P(1)-N(1)	150.5(4)	P(1)-O(1)	161.0(3)
N(1)-C(1)	140.3(6)	C(1)-C(2)	141.5(6)
O(1)-C(19)	146.3(5)	C(19)-C(20)	152.0(7)
C(19)-C(24)	152.4(7)	C(1)-C(6)	142.6(6)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindung **3a**

N(1)-P(1)-O(1)	113.1(2)	N(1)-C(1)-C(2)	120.2(4)
C(2)-C(1)-C(6)	120.6(4)	C(19)-O(1)-P(1)	116.3(3)
O(1)-C(19)-C(24)	108.9(4)	C(1)-N(1)-P(1)	155.2(3)
N(1)-C(1)-C(6)	119.1(4)	O(1)-C(19)-C(20)	109.8(4)
C(20)-C(19)-C(24)	112.0(4)		

## Experimenteller Teil

Allgemein: Sämtliche Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt; Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — NMR:  $^{31}\text{P}$ : Bruker AMX 300 (121.422 MHz), externer Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $^{13}\text{C}$ : Bruker AMX 300 (121.422 MHz). Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. — MS: Masslab VG 15-250 (EI, Direkteinlaß), VG Instruments Altricham/GB. — Schmelzpunkte: Abgeschmolzene Kapillaren, Gerät der Firma Büchi/Schweiz, Werte unkorrigiert. — Optische Drehwerte: Perkin Elmer 241/USA.

(-)-Menthyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan (**3a**), [(1*S*)-endo]-(-)-Borneyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan (**3b**), [(1*R*)-endo]-(+)-Fenchyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan (**3c**):

Zu einer Lösung von 10 mmol Alkohol (**a** = (-)-Menthol, **b** = [(1*S*)-endo]-(-)-Borneol, **c** = [(1*R*)-endo]-(+)-Fenchol) in 40 ml Diethylether wird bei 0°C 6,25 ml (10 mmol) *n*-Butyllithium (1,6 m Lösung in *n*-Hexan) getropft. Die so erhaltene Lösung wird 30 min. unter Rückfluß gekocht und anschließend bei -78°C langsam zu 3.25g (10 mmol) **1** in 80 ml Diethylether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels werden die orangefarbenen Iminophosphane **3a-c** in *n*-Pentan aufgenommen und das entstandene LiCl mittels einer Umkehrfritte abgetrennt. Nach Einengen der Lösung konnten im Falle von **3a** bei 4°C orangefarbene Kristalle erhalten werden; **3b** und **3c** wurden nach Entfernen des Lösungsmittels in Form von orangefarbenen Feststoffen isoliert.

(-)-Menthyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan (**3a**): Ausb. 2.4g (54%), Fp. 99°C,  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  178.3 ppm,  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  15.6, 21.2 (s,  $\text{POCCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 22.2 (s,  $\text{POCCCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ), 22.9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz,  $\text{POCCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)$ ), 25.4 (s,  $\text{POCCC}(\underline{\text{C}}(\text{H}_3)_2)$ ), 30.6 (s,  $\text{POCCC}(\underline{\text{C}}\text{H})$ ), 31.2 (s,  $p\text{-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 31.9 (s,  $o\text{-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 34.2 (s,  $\text{POCCCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)$ ), 34.8 (s,  $p\text{-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 36.0 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0.4$  Hz,  $o\text{-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 44.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 0.9$  Hz,  $\text{POCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)$ ), 48.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz,  $\text{POCC}(\underline{\text{C}}\text{H})$ ), 75.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.1$  Hz,  $\text{POC}(\underline{\text{C}})$ ), 121.6 (s,  $\text{PNCCC}(\underline{\text{C}})$ ), 137.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz,  $\text{PNCC}(\underline{\text{C}})$ ), 141.4 ( $\text{PNCCCC}(\underline{\text{C}})$ ), 142.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz,  $\text{PNC}(\underline{\text{C}})$ ). MS: 70 eV (%): 445 (5) [ $\text{M}^+$ ], 306 (100) [ $\text{ArylNPO}^+$ ],  $[\alpha]_{\text{D}20} = -7.99$  ( $c = 1.31$  mg/ml,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), Röntgenstrukturanalyse von **3a**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{NOP}$ : orangefarbene Kristalle, Dimensionen: 0.40 x 0.22 x 0.20 mm;  $M = 445.6$ ; orthorhombisch; Raumgruppe  $\text{P}2_12_12_1$  (No. 19),  $a = 9.645(1)$ ,  $b = 11.400(1)$ ,  $c = 26.124(2)$  Å,  $V = 2872.2(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 0.96$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 208(2)$  K,  $F(000) = 984$ . Auf einem CAD4- Vierkreisdiffraktometer wurden mit Cu-K  $\alpha$ -Strahlung 4231 Intensitäten bis  $2\theta$  max. = 120° gemessen, von denen 3668 unabh. für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und auf  $F^2$  anisotrop, die H-Atome mit einem Riding-Modell verfeinert (Programm: SHELXL-93). Der endgültige Gütefaktor  $wR2(F2)$  betrug 0.218, mit einer konventionellen  $R(F) = 0.079$  für 285 Parameter mit 9 Restraints. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur auf der Basis von  $\psi$ -scans und eine Extinktionskorrektur durchgeführt, eine *t*-Bu Gruppe ist fehlgeordnet (s.o.f.<sub>C12,C13,C14</sub> = 0.64(1)). Es wurde die absolute Konfiguration bestimmt (Fleck-Parameter  $x = 0.00(5)$ ). [(1*S*)-endo]-(-)-Borneyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan (**3b**): Ausb. 2.1g (47%), Fp. 98-100°C,  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  175.7,  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  13.6, 19.1, 20.5 (s,

POCC(CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 27.1, 28.6 (s, POCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.8 (s, o-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.2 (s, p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (s, p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.3 Hz, o-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.2 Hz, POCCCH<sub>2</sub>), 45.7 (s, POCCCH), 48.3 (s, POCCC), 50.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.1 Hz, POCC), 81.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.0 Hz, POC), 121.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz, PNCCC), 137.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, PNCC), 140.8 (s, PNCCCC), 143.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.2 Hz, PNC). MS: 70 eV (%): 443 (8) [M<sup>+</sup>], 306 (100) [ArylNPO<sup>+</sup>]. [(1R)-endo-(+)-Fenchyl-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenylimino)phosphan (**3c**): Ausb. 1.8g (41%), Fp. 98-100°C, <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 170.8, <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 19.5, 2.3, 26.3 (s, POCC(CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.5, 32.2 (s, POCCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.4 (s, p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (s, o-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (s, p-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, POCC), 87.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, POC), 122.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, PNCCC), 138.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, PNCC), 140.0 (s, PNCCCC), 143.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.5 Hz, PNC). MS: 70 eV (%): 443 (6) [M<sup>+</sup>], 306 (100) [ArylNPO<sup>+</sup>].

### Literatur

1. E. Niecke, F. Reichert, M. Nieger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1781-1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1715-1716.
2. Übersicht: E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **103** (1991) 251-270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 217-237.
3. E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, F. Reichert, W. Schoeller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **130** (1993) 25-31.
4. V.D. Romanenko, G.V. Reitel, L.S. Kachkovskaya, M. Mikolaichik, Y.A. Omelyanchuk, V. Perlikovska, *Zh. Obshch. Khim.* **63** (125) (1993) 5 1182-1184.
5. D. Barion, Dissertation, Universität Bonn 1990.
6. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58873, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

(Received in Germany 16 May 1995; accepted 19 June 1995)