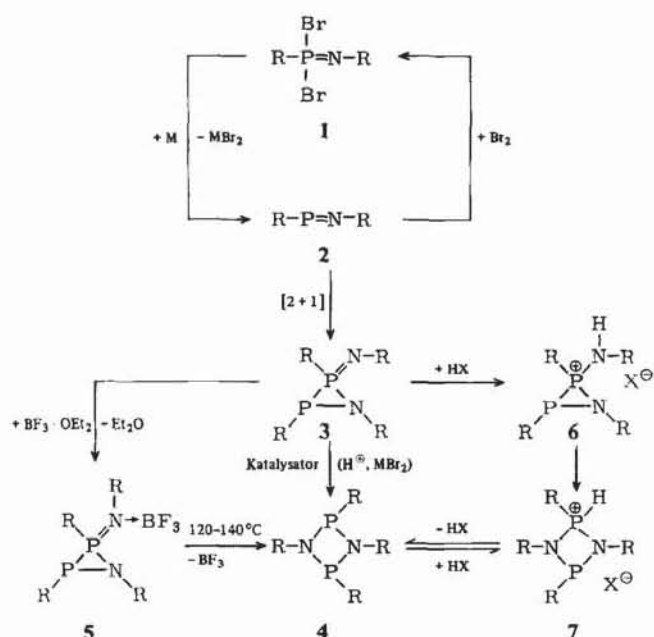


## Säurekatalysierte Isomerisierung des [2+1]-Cyclodimers eines Iminophosphans zum Diazadiphosphetidin\*\*

Von Edgar Niecke\*, Dietrich Gudat und Erhard Symalla

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff oder Halogensilan aus Aminohalogenphosphanen führt zu Diazadiphosphetidinen, deren vielseitige Chemie starke Beachtung gefunden hat<sup>[1]</sup>. Für diese Reaktion konnte sowohl eine zweistufige Kondensation über *N*-Phosphanylbis(amino)phosphane als auch eine Dimerisierung durch [2+2]-Cycloaddition von primär gebildetem Iminophosphan nachgewiesen werden. Wir fanden nun in der säurekatalysierten Isomerisierung der [2+1]-Cycloaddukte von Iminophosphanen<sup>[2]</sup> einen neuen Zugang zum Diazadiphosphetidinsystem.

Beim Versuch, das Iminophosphoran 1, das durch Oxidation von 2<sup>[2]</sup> mit Brom einfach zugänglich ist<sup>[3]</sup>, in Um-



M = Mg, Zn; R = *t*Bu; X = F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>

kehrung seiner Bildung reduktiv zu enthalogenieren<sup>[4]</sup>, erhielten wir überraschenderweise statt des [2+1]-Cyclodimers 3 das isomere Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidins 4. Verfolgt man die Umsetzung von 1 mit Zink- oder Magnesiumpulver (Überschuß) in Tetrahydrofuran (THF) bei 40 °C <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, so zeigt sich, daß das primär gebildete Iminophosphan 2 zwar wie er-

wartet zu 3 dimerisiert, dieses aber in Gegenwart der Lewis-Säure MgBr<sub>2</sub> (oder ZnBr<sub>2</sub>) nicht stabil ist, sondern zu 4 weiterreagiert.

Ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß Lewis-Säuren die Isomerisierung 3 → 4 katalysieren, ist das Ergebnis der Vakuumthermolysen (120–140 °C, 0.1 Torr) des stabilen Addukts 5: Unter Abspaltung von BF<sub>3</sub> wurde ebenfalls der Vierring 4 erhalten. Darüber hinaus gelang die direkte Umwandlung von 3 in 4 mit einer katalytischen Menge ZnBr<sub>2</sub> (THF, 4 h bei 45 °C, 3: ZnBr<sub>2</sub> = 1:0.05).

Einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Isomerisierung ermöglicht die Umsetzung von 3 mit Trifluormethansulfonsäure. Dabei entsteht in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –40 °C unter Protonierung des Iminostickstoffatoms das Phosphoniumsalz 6, das ausgefällt werden kann. In Lösung lagert sich 6 bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter 1,2-H-Verschiebung in das stabile Diazadiphosphetidinium-Ion 7 um, das mit Basen zu 4 deprotoniert werden kann. Da die Deprotonierung von 7 auch mit 3 als Base möglich ist – dabei wird das Phosphoniumsalz 6 zurückgebildet –, genügt auch hier für die vollständige Überführung von 3 in 4 eine katalytische Menge der Säure. Bei allen beschriebenen Reaktionen entsteht nur ein Isomer von 4.

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen 1 und 4–7 sind elementaranalytisch bzw. NMR-spektroskopisch gesichert<sup>[5]</sup>. Für die Koordination der Lewis-Säure am exocyclischen Stickstoffatom des Azadiphosphidins 5 sprechen spektroskopische Befunde ( $\delta(^{31}\text{P}) = 0.1$  (P<sup>III</sup>), 11.1 (P<sup>V</sup>),  $J_{\text{PP}} = 189$  Hz; IR: Fehlen der für eine P=N-Bindung charakteristischen intensiven Bande<sup>[6]</sup>). Die P-Protonierung in 7 wird durch die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{HP}}$  von 520 Hz bewiesen. Die Isomerisierung 6 → 7 ist mit einer drastischen Abnahme von  $J_{\text{PP}}$  verbunden, was zusammen mit der Verschiebung beider Resonanzsignale zu hohen Frequenzen die Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiphosphetidins anzeigt (6:  $\delta(^{31}\text{P}) = -20.9$  (P<sup>III</sup>), 40.8 (P<sup>V</sup>);  $^1J_{\text{PP}} = 197$  Hz; 7:  $\delta(^{31}\text{P}) = 210.2$  (P<sup>III</sup>), 79.2 (P<sup>V</sup>);  $^2J_{\text{PP}} = 18$  Hz). Für 4 wird aufgrund der Lage des <sup>31</sup>P-NMR-Signals ( $\delta = 191.2$ ) eine *cis*-Konfiguration angenommen<sup>[7]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

1: Zu einer Lösung von 4.00 g (13 mmol) 3 (Lagerform von 2 [2]) in 30 mL Heptan werden unter Rühren bei 60 °C 4.00 g (25 mmol) Brom, gelöst in 40 mL Heptan, innerhalb von 1 h zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstands ergibt 4.90 g (61%) 1 als farblose Flüssigkeit (K<sub>p</sub> = 55–60 °C, 0.1 Torr).

4: Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 3 in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Eiskühlung mit einer katalytischen Menge F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>H (75 mg, 0.5 mmol) versetzt und 72 h bei 30 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 30 mL Hexan versetzt, die Lösung filtriert, das Filtrat zur Trockne eingedunstet und der Rückstand aus Ether/Acetonitril (1:5) umkristallisiert. Man erhält 0.95 g (60%) 4 in Form farbloser Nadeln (F<sub>p</sub> = 66 °C).

5: Eine Lösung von 0.95 g (3 mmol) 3 in 20 mL Et<sub>2</sub>O wird unter Rühren und Eiskühlung mit 0.425 g (3 mmol) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, gelöst in 2 mL Et<sub>2</sub>O, versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wird 5 als analysenreiner, farbloser Feststoff erhalten (F<sub>p</sub> = 64–68 °C (Zers.)).

6 und 7: Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 3 in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –40 °C mit 0.75 g (5 mmol) F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>H versetzt. Durch sofortige Zugabe von 30 mL Hexan wird 6 ausgefällt, von dem nach Filtration, mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum 1.28 g (55%) als farbloser Feststoff erhalten werden (F<sub>p</sub> = 101–103 °C). Zur Darstellung von 7 wird die Reaktionslösung nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur 4 d gerührt. 7 wird durch Zugabe von 30 mL Hexan und Einengen auf 40 mL ausgefällt. Umkristallisation aus wenig Toluol/Acetonitril (1:1) ergibt 1.05 g (45%) 7 (F<sub>p</sub> = 98–100 °C).

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. D. Gudat, Dipl.-Chem. E. Symalla  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Eingegangen am 22. April,  
veränderte Fassung am 26. Juni 1986 [Z 1741]

- [1] Neuere Übersichten: O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392; R. Keat, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 89.
- [2] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [3] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* 109 (1976) 415.
- [4] Vgl. A. Schmidpeter, J. Luber, H. Tautz, *Angew. Chem.* 89 (1977) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 546.
- [5]  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 28 °C, externe  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) von **1**:  $\delta = -44.4$ . -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 28 °C, internes TMS), die Angaben in Hz sind  $J_{\text{PC}}$ - oder  $|J_{\text{PC}} + J_{\text{P-C}}|$ -Werte: **1**:  $\delta = 55.4$  (d, 21.5 Hz), 47.8 (d, 108.5 Hz), 32.1 (d, 20.3 Hz), 24.8 (s); **4**:  $\delta = 52.6$  (t, 17.0 Hz), 34.5 (dd, 50.0 Hz), 296 (t, 8.4 Hz), 27.4 (m, 19.0 Hz); **5**:  $\delta = 57.2$  (t, 9.3 Hz), 55.6 (d, 2.6 Hz), 42.6 (dd, 76.6 Hz), 35.0 (dd, 76.0 Hz), 32.1 (dd, 14.6 Hz), 30.1 (dd, 9.4 Hz), 29.5 (d, 1.6 Hz), 27.4 (dd, 25.7 Hz); **6** (-40 °C):  $\delta = 56.9$  (t, 9.2 Hz), 55.9 (d, 5.4 Hz), 40.1 (dd, 68.7 Hz), 35.0 (dd, 68.9 Hz), 31.0 (dd, 11.4 Hz), 30.2 (dd, 7.1 Hz), 27.9 (dd, 27.2 Hz), 27.6 (d, 0.6 Hz); **7**:  $\delta = 55.8$  (dd, 12.2 Hz), 38.7 (dd, 57.7 Hz), 37.8 (d, 49.1 Hz), 30.7 (dd, 12.7 Hz), 25.2 (d, 1.0 Hz), 24.6 (d, 14.8 Hz),  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , internes TMS, 28 °C), die Angaben in Hz sind  $J_{\text{HP}}$ -Werte: **1**:  $\delta = 1.35$  (d, 1.9 Hz; 9 H), 1.23 (d, 28 Hz; 9 H); **4**:  $\delta = 1.16$  (s; 18 H), 1.07 (d, 12.4 Hz; 18 H); **5**:  $\delta = 1.48$  (d, 23.8 Hz; 9 H), 1.39 (s; 9 H), 1.37 (d, 1.0 Hz; 9 H), 1.22 (dd, 15.8 Hz; 9 H); **6**:  $\delta = 5.71$  (br. d, 6 Hz; 1 H), 1.56 (d, 24.1 Hz; 9 H), 1.41 (s; 9 H), 1.37 (s; 9 H), 1.25 (d, 14.8 Hz; 9 H); **7**:  $\delta = 8.87$  (d, 520 Hz; 1 H), 1.48 (d, 20.8 Hz; 9 H), 1.41 (s; 18 H), 1.15 (d, 13.0 Hz; 9 H).
- [6]  $\nu(\text{P}=\text{N}) = 1345$  (**1**),  $1298 \text{ cm}^{-1}$  (**3**) (beide Banden breit und stark).
- [7] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 772.