

HELLMUT HOFFMANN

## Umsetzungen von Phenylazid mit Yliden und verwandten Verbindungen

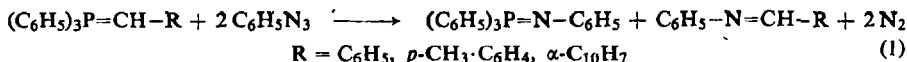
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 17. Mai 1962)

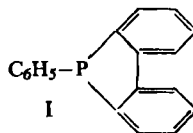
Phosphonium-benzylide reagieren mit Phenylazid zu Phosphinimiden, Schiff-schen Basen und Stickstoff. Aus metalliertem Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd und Phenylazid wird ein Triazen erhalten. Metalliertes Phenyl-benzyl-sulfon bildet mit Phenylazid Benzylidenanilin, Benzolsulfinat und Stickstoff.

H. STAUDINGER und J. MEYER<sup>1)</sup> fanden 1919, daß tert. Phosphine mit Phenylazid unter Freisetzung von Stickstoff Phosphinimide bilden. Ähnlich reagieren zahlreiche andere Verbindungen mit 3-bindigem Phosphor<sup>2)</sup>. Phenylazid wird daher zum Nachweis solcher Stoffe verwendet.

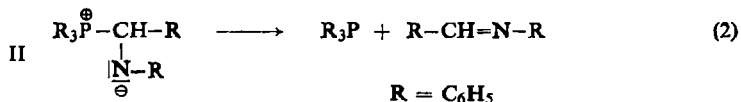
Bei der Prüfung auf tert. Phosphin in einem Reaktionsgemisch, in welchem sich gleichzeitig Ylide befanden, wurde gefunden, daß auch diese mit Phenylazid unter Stickstoffentwicklung reagieren. Aus Triphenyl-benzyl-phosphoniumsalz entstand in Gegenwart von Lithium-diäthylamid mit Phenylazid Triphenylphosphin-phenylimid und Benzylidenanilin:



Entsprechend verhalten sich andere Phosphoniumsalze des Benzyltyps. Ferner reagiert auch Äthyl-triphenyl-phosphoniumsalz unter Bildung von Phosphinimid. Tetraaryl-phosphoniumsalze reagieren mit Phenylazid in Gegenwart basischer Kondensationsmittel nur dann, wenn sie zunächst zu einem tert. Phosphin abgebaut werden. So entsteht nach G. WITTIG und G. GEISSLER<sup>3)</sup> aus Tetraphenyl-phosphoniumbromid und Methyl-lithium das Phosphin I. Der gleiche Stoff entsteht (in 60% Ausbeute) auch mit Lithium-diäthylamid.



Die in Gl. (1) formulierte Reaktion verläuft über mehrere Stufen: Zunächst dürfte sich, evtl. über ein Triazen, ein Zwitterion (II) bilden, das rasch in Phosphin und Benzylidenanilin zerfallen könnte:



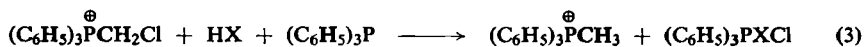
Erst sekundär bildet sich dann aus Triphenylphosphin und einem zweiten Mol. Phenylazid Phosphinimid. Setzt man daher mit weniger als 2 Moll. Phenylazid um, so kann neben Phosphinimid auch Phosphin isoliert werden.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 2, 635 [1919].

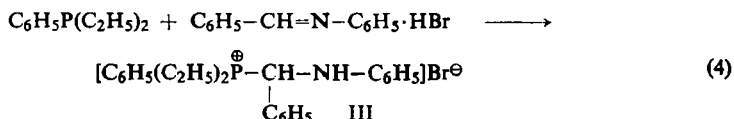
<sup>2)</sup> Vgl. z. B. M. I. KABATSCNIK und W. A. GILJAROW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 790; H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 [1960].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 580, 44 [1953].

Trifft diese Auffassung vom Verlauf der Reaktion zu, dann müssen  $\alpha$ -Aminophosphoniumsalze mit primären oder sekundären Aminogruppen durch Basen entsprechend Gl. (2) gespalten werden. Der zur Darstellung solcher Salze zunächst in Betracht gezogene Austausch  $\alpha$ -ständigen Halogens stieß auf Schwierigkeiten, da das Halogen in Nachbarstellung zur Phosphoniumgruppierung merklich „positiviert“ ist. Setzt man z. B. Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumsalz in saurer Lösung mit Triphenylphosphin um, so wird das Chlor nicht nucleophil durch das Phosphin, sondern elektrophil durch ein Proton ersetzt<sup>4)</sup>:

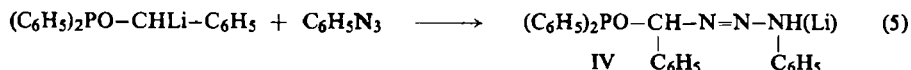


Es gelang jedoch, ein Phosphoniumsalz des gewünschten Typs (III) durch Umsetzung von Benzylidenanilin-hydrobromid mit Diäthyl-phenyl-phosphin herzustellen:

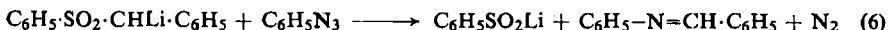


III zerfällt in alkalischer Lösung praktisch quantitativ in Phosphin und Benzylidenanilin. Dieses Ergebnis stützt die Annahme, daß II Zwischenprodukt der Reaktion (1) ist.

In ihrer Reaktionsfähigkeit ähneln den Yliden in mancher Hinsicht die  $\alpha$ -metallierten Phosphinoxyde<sup>5)</sup>. Lithium-metalliertes Diphenyl-benzyl-phosphinoxyd reagiert mit Phenylazid bei Raumtemperatur, ohne daß  $\text{N}_2$ -Entwicklung eintritt. Als Reaktionsprodukt kann hier das Triazen IV gefaßt werden:



Analoge Triazene sind bei Phosphoniumsalzen offenbar sehr instabil. Instabil ist auch das bei der Umsetzung von metalliertem Phenyl-benzyl-sulfon mit Phenylazid primär zu erwartende Triazen (bzw. dessen *N*-Lithiumsalz). Auch hier entstehen nur Spaltprodukte: Benzylidenanilin und Sulfinat:



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danke ich für gewährte Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid, Li-Diäthylamid und Phenylazid:* 3.89 g (10 mMol) gepulvertes Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid und 3.6 g (30 mMol) Phenylazid werden in 50 ccm trockenem Toluol unter Luftausschluß und intensivem Rühren mit 15 ccm einer 2*n* äther. Lithiumdiäthylamid-Lösung<sup>6)</sup> versetzt. In exothermer Reaktion entwickeln sich in kurzer Zeit etwa 500 ccm  $\text{N}_2$ . Nach 1–2 Std. wird mit Wasser versetzt und die Toluolschicht abgetrennt.

<sup>4)</sup> Mit der systematischen Untersuchung dieser und ähnlicher Enthalogenerungen sind wir beschäftigt, vgl. H. HOFFMANN und D. MICHAEL, Chem. Ber. **95**, 528 [1962].

<sup>5)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN, W. KLINK, H. ERTEL und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. **95**, 581 [1962].

<sup>6)</sup> Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), S. 185, Bd. XI, 2, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.

Die eine Hälfte der Toluol-Lösung wird unter Eiskühlung mit einer Lösung von NaJ in 2*n* HCl kräftig durchgeschüttelt. Hierbei fallen 1.9 g (79% d. Th.) *Triphenylphosphin-phenylimid-hydrojodid* aus. Nach Umfällen aus Methanol/Äther erhält man 1.5 g Reinsubstanz vom Schmp. und Misch-Schmp. 189–191° (Zers.).

$C_{24}H_{20}NP \cdot HJ$  (481.3) Ber. C 59.88 H 4.40 J 26.37 Gef. C 59.48 H 4.32 J 26.23

Die andere Hälfte der Toluol-Lösung wird mit einer Lösung von diphenylphosphiniger Säure<sup>7)</sup> in Benzol versetzt und eingedampft. Der Rückstand wird mit etwas Benzol aufgeköcht und filtriert: 1.45 g (76% d. Th.) *Diphenyl-[\alpha-anilino-benzyl]-phosphinoxyd*, Schmp. und Misch-Schmp. 243–245° (Zers.)<sup>8)</sup>.

$C_{25}H_{22}NOP$  (383.4) Ber. C 78.31 Gef. C 78.00, 78.53

Bei einem analogen Versuch mit nur 10 mMol Phenylazid wurden 32% Triphenylphosphin mit Formaldehyd/Salzsäure<sup>9)</sup> aus der Toluolschicht isoliert.

*Triphenyl-[naphthyl-(1)-methyl]-phosphoniumchlorid*<sup>10)</sup>, *Li-Diäthylamid* und *Phenylazid* werden wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 1.5 g *Triphenylphosphin-phenylimid-hydrojodid* (62% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 190° (Zers.) und mit diphenylphosphiniger Säure 1.68 g (55% d. Th.) *[Anilino-naphthyl-methyl]-diphenyl-phosphinoxyd*, Schmp. und Misch-Schmp. 205–210° (Zers.) nach Umkristallisieren aus Methanol. Die Vergleichsprobe wurde aus  $\alpha$ -Naphthaldehydanil und diphenylphosphiniger Säure in 96-proz. Ausbeute hergestellt.

$C_{29}H_{24}NOP$  (433.5) Ber. C 80.35 H 5.58 Gef. C 80.19 H 5.54

*Triphenyl-[4-methyl-benzyl]-phosphoniumbromid*<sup>11)</sup>, *Phenyllithium* und *Phenylazid*: 4.47 g (10 mMol) Phosphoniumsalz werden in 70 ccm Benzol suspendiert und mit 10 mMol Phenyllithium  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt. Dann werden 3 g Phenylazid zugesetzt und das Reaktionsgemisch 4 Stdn. gekocht. Aufarbeitung, wie vorstehend beschrieben, führt zu 66% reinem *Triphenylphosphin-phenylimid-hydrojodid* und 40% *Diphenyl-[\alpha-anilino-4-methyl-benzyl]-phosphinoxyd* vom Schmp. 230–232° (aus Methanol).

$C_{26}H_{24}NOP$  (397.4) Ber. C 78.57 H 6.09 Gef. C 78.55 H 5.83

*Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid*, *Li-Diäthylamid* und *Phenylazid*: 3.71 g (10 mMol) Phosphoniumsalz, 12 mMol Li-Diäthylamid und 2.38 g (20 mMol) Phenylazid werden, wie oben beschrieben, umgesetzt. Anschließend erhält man durch Zugabe von NaJ zum wäbrigen Auszug 1.9 g (45%) rohes Triphenyl-äthyl-phosphoniumjodid, nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol 1.5 g (36%) vom Schmp. und Misch-Schmp. 163–165°. Durch Ausschütteln der Benzolphase mit NaJ/2*n* HCl extrahiert man 2 g (41.5%) *Triphenyl-phosphinimid-hydrojodid*, nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol 1.5 g (31%), Schmp. und Misch-Schmp. 190° (Zers.).

*Phosphin I* aus *Tetraphenyl-phosphoniumbromid* und *Li-Diäthylamid*: 12.6 g (30 mMol) fein gepulvertes und getrocknetes Tetraphenyl-phosphoniumbromid werden mit 100 mMol Li-Diäthylamid in 50 ccm Äther unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss übergossen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 2 Stdn. unter Rühren erhitzt. Danach werden vorsichtig 50 ccm 4*n* HCl zugegeben und die äther. Schicht abgetrennt. Die Ätherschicht wird

<sup>7)</sup> B. B. HUNT und B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] 1957, 2413.

<sup>8)</sup> Schiffische Basen bilden mit diphenylphosphiniger Säure schwerlösliche Phosphinoxyde:  $(C_6H_5)_2PO \cdot CHR - NH \cdot R'$ .

<sup>9)</sup> H. HOFFMANN, Angew. Chem. 72, 77 [1960].

<sup>10)</sup> Dargestellt aus 1-Chlormethyl-naphthalin und Triphenylphosphin, Schmp. 310° (Zers.).

$C_{29}H_{24}PCl$  (483.9) Ber. Cl 8.08 Gef. Cl 8.21

<sup>11)</sup> H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 634, 1 [1960].

mit etwas Benzol versetzt und zweimal mit 50 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen konz. Salzsäure und 30-proz. Formaldehydlösung gründlich durchgeschüttelt. Beim Alkalisieren dieser Extrakte fällt eine Phosphinfraktion aus, die aus Methanol 4.7 g (60% d. Th.) *Phosphin I* liefert, Schmp. 93–94° (entspr. Lit.<sup>3)</sup>).

$C_{18}H_{13}P$  (260.3) Ber. C 83.06 H 5.04 P 11.90 Gef. C 82.29 H 5.09 P 11.65

*I* gibt ein *Methojodid* vom Schmp. 209°.

$C_{19}H_{16}PJ$  (402.2) Ber. C 56.73 H 4.01 J 31.56 Gef. C 56.92 H 4.02 J 31.58

*III* aus *Benzylidenanilin-hydrobromid* und *Diäthyl-phenyl-phosphin*: 1.3 g (5 mMol) Benzylidenanilin-hydrobromid und 0.83 g (5 mMol) Diäthyl-phenyl-phosphin werden in 5 ccm Acetonitril 15 Min. erhitzt. Danach werden 10 ccm Essigester zugesetzt und der entstandene Niederschlag nach einiger Zeit abfiltriert. Ausb. 1.8 g (69% d. Th.) *III*. Nach Umfällen aus Methanol/Äther Schmp. 182–184° (Zers.).

$C_{23}H_{26}NPBr$  (427.3) Ber. Br 18.71 Gef. Br 18.52

#### *Alkalische Spaltung von III*

a) *Bestimmung des Benzylidenanilins*: 1.022 g (2.4 mMol) *III* werden mit 30 ccm  $n_{10}$  NaOH und ca. 10 ccm Benzol bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Danach wird die Benzolschicht abgetrennt und, wie oben beschrieben, das Benzylidenanilin bestimmt. Ausb. 2.2 mMol (92% d. Th.).

Die wäbr. Schicht verbraucht zur Neutralisation 6.8 ccm  $n_{10}$  HCl (statt 6.0 ccm).

b) *Bestimmung des Diäthyl-phenyl-phosphins*: 0.180 g (0.42 mMol) *III* werden in 30 ccm Äthanol unter Zusatz von Alkali gelöst und in einer Zerewitinoff-Apparatur mit *Phenylazid* umgesetzt. Hierbei entwickeln sich 0.44 mMol  $N_2$  (102% d. Th.).

*Metalliertes Diphenyl-benzyl-phosphinoxid* und *Phenylazid*: 2.92 g (10 mMol) Diphenyl-benzyl-phosphinoxid werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit 20 ccm Benzol und 6 ccm einer 2*n* ätherischen Li-Diäthylamid-Lösung übergossen. Nach 1 Stde. wird die entstandene rote Lösung 18 Stdn. mit 1.43 g (12 mMol) Phenylazid stengelassen. Danach wird mit 30 ccm Wasser hydrolysiert und nach Aufbewahren im Eisschrank der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Nach zweimaligem vorsichtigem Umkristallisieren aus Methylenchlorid erhält man 1 g (26% d. Th.) reines *Triazen IV* vom Schmp. 160–163° (Zers.).

$C_{25}H_{22}N_3OP$  (411.4) Ber. C 72.97 H 5.39 N 10.22 Gef. C 72.34 H 5.18 N 10.00

*IV* gibt beim Erwärmen mit Eisessig 90% der berechneten Menge  $N_2$  ab.

*Phenyl-benzyl-sulfon*, *Kalium-tert.-butylat* und *Phenylazid*: 2.3 g (10 mMol) Phenyl-benzyl-sulfon und 2.4 g Kalium-tert.-butylat werden in 50 ccm Toluol auf 100° erhitzt und mit 1.60 g (14 mMol) Phenylazid versetzt. Nach Beendigung der  $N_2$ -Entwicklung (230 ccm) wird mit wenig Wasser ausgeschüttelt und die Schichten getrennt. Das in der wäbr. Schicht befindliche Benzolsulfonat wird nach E. KNOEVENAGEL<sup>12)</sup> in Phenyl-benzyl-sulfon zurückverwandelt: 2.0 g (83%) Sulfon, Schmp. roh 144–146° (statt 148°). Die Toluolschicht wird eingedampft und der Rückstand mit niedrigsiedendem Petroläther ausgezogen. Die leichtlöslichen Anteile werden aus Methanol umkristallisiert: 1.00 g (55%) Benzylidenanilin, Schmp. und Misch-Schmp. 46–48°. In einem analogen Ansatz wurden mit diphenylphosphiniger Säure (s. o.) 66% d. Th. an Benzylidenanilin bestimmt.

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1344 [1888].