

Hans Bock und Winfried Wiegräbe¹⁾

Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung, IV^{2, 3)}

Phosphorsäure-imid-azide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. August 1965)

Zum Studium eines phosphoranalogen Imid-azid/Tetrazol-Gleichgewichtes wurden Phosphorsäure-imid-azide $(C_6H_5)_2(N_3)P=NR$ synthetisiert, die nach ihren IR-Spektren jedoch ausschließlich in der offenkettigen Azid-Form vorliegen. Mit Phosphinen setzen sie sich zu farblosen Bis(phosphinimiden) $R_2(R_3P=N-N)P=NR$ um. Die bei Stickstoff-Abspaltung entstehenden Azene reagieren unerwartet nicht als 1,3-Dipole; für das aus der Tosyl-Verbindung und Dicyclopentadien gebildete 1:1-Addukt ließ sich eine Aziridin-Struktur nachweisen. Die Befunde sind im Einklang mit einer Konjugations-Sperrwirkung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4.

Additionsreaktionen an die P=N-Doppelbindung sollten bei konstanter Phosphor-Koordinationszahl vor allem intramolekular möglich sein²⁾:



In Analogie zum bekannten Imid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht (2)⁴⁻⁶⁾ wählten wir als Modell-Verbindungen die bis dahin unbekannt^{7, 8)} Phosphorsäure-imid-azide, deren Darstellung, Struktur und Reaktionen im folgenden beschrieben werden.

¹⁾ Teil der Dissertat. W. Wiegräbe, Univ. München 1963.

²⁾ III. Mittel.: H. Bock und W. Wiegräbe, Chem. Ber. **99**, 377 (1966).

³⁾ XXII. Mittel. über Stickstoff-Verbindungen; XXI. Mittel.: H. Bock und K.-L. Kompa, Angew. Chem. **78**, 114 (1966).

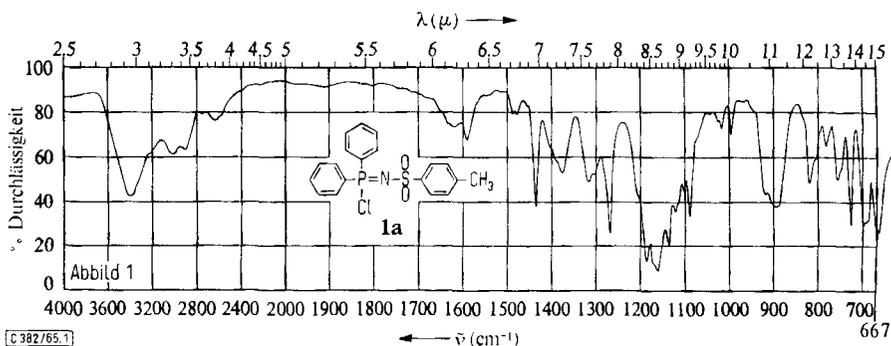
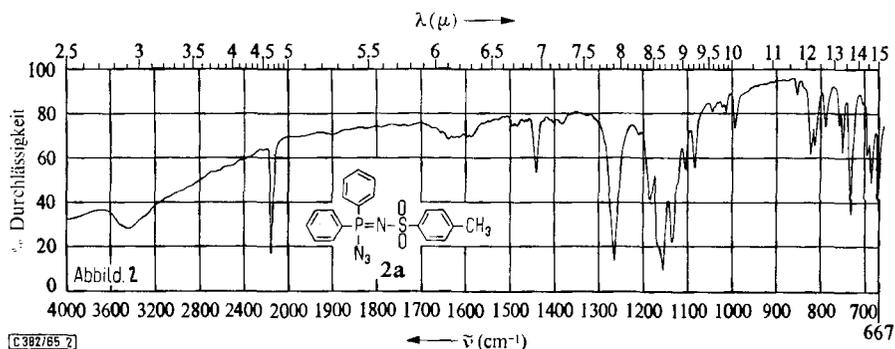
⁴⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 363 (1960) gibt eine Literaturzusammenfassung.

⁵⁾ J. H. Boyer und E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4671 (1959) sowie J. H. Boyer und H. W. Hyde, J. org. Chemistry **25**, 458 (1960).

⁶⁾ F. Eloy, J. org. Chemistry **26**, 952 (1961).

⁷⁾ H. Bock und W. Wiegräbe, Angew. Chem. **74**, 327 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 265 (1962). Unterdessen sind auch von K. L. Paciorek⁸⁾ Azido-phosphinimide aus Chlor-phosphinimiden und Metallaziden dargestellt worden.

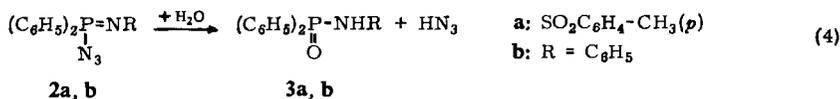
⁸⁾ K. L. Paciorek, Inorg. Chem. **3**, 97 (1964).

Abbild. 1. IR-Spektrum von Chlor-diphenyl-phosphin-tosylimid (**1a**) (KBr)Abbild. 2. IR-Spektrum von Azido-diphenyl-phosphin-tosylimid (**2a**) (KBr)

Versuche, die Basizität des Phosphinimid-Stickstoffs (**2b** > **2a**) durch entsprechende Substituenten R (z. B. $C_6H_4-NR'_2(p)$) weiter zu erhöhen, scheiterten bisher an der in gleicher Richtung zunehmenden Unbeständigkeit der Phosphinimide **2**.

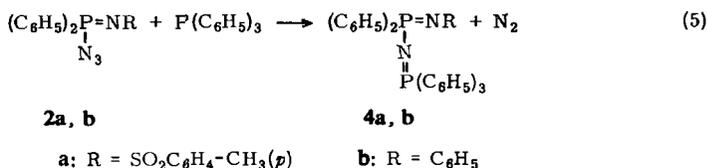
B. Reaktionen der Phosphorsäure-imid-azide

Die farblosen Azido-diphenyl-phosphinimide **2** reagieren mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure zu den entsprechenden Phosphinsäureamiden **3**:

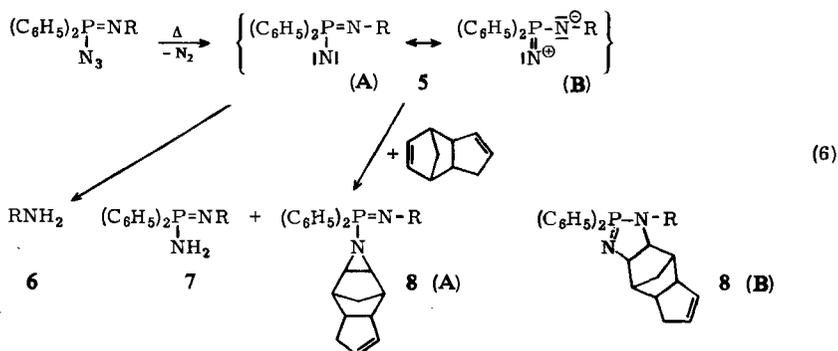


Die Hydrolysegeschwindigkeit ist vom Substituenten R abhängig; so hydrolysiert **2b** bereits an der Luft, während sich **2a** bei raschem Arbeiten aus wasserhaltigem Äthanol umkristallisieren läßt.

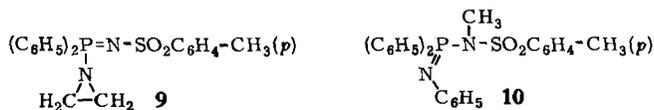
Zusammenschmelzen von **2** mit Triphenylphosphin bei 50–60° liefert unter heftiger Gasentwicklung in 80-proz. Ausbeuten die ebenfalls farblosen Bis(phosphinimide) **4a** und **4b**:



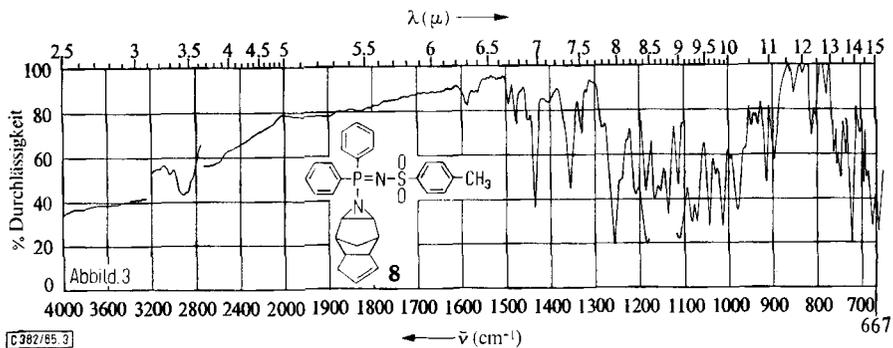
Thermisch sind die Azido-phosphinimide **2** bemerkenswert stabil; Stickstoff wird erst oberhalb 200° abgespalten. Zugesehtes Kupferpulver erniedrigt die Zersetzungstemperatur von **2a** auf 110°. Bei der Thermolyse ließen sich 99% der stöchiometrischen Stickstoffmenge volumetrisch erfassen. Aus dem hinterbleibenden schwarzen Teer konnten wir 17% *p*-Toluolsulfonsäureamid (**6**) und bei der Thermolyse in Gegenwart von Dicyclopentadien <1% Diphenylphosphinsäure-*p*-tosylimid-amid (**7**) isolieren.



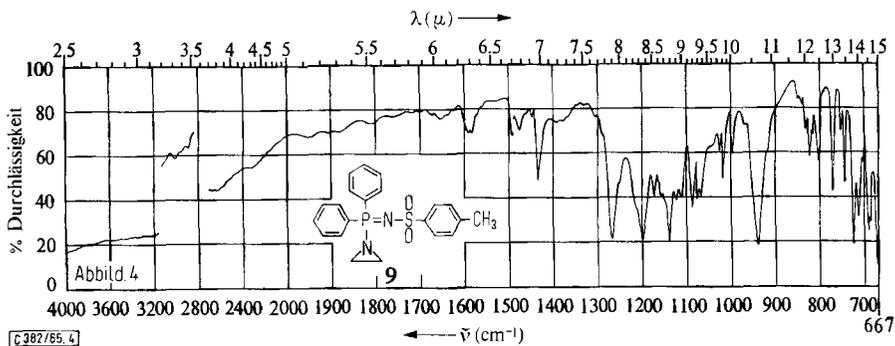
Das entstandene **7** belegt eine Azen-Zwischenstufe **5 (A)**¹⁵, die hier in einer mesomeren Struktur als 1.3-Dipol **5 (B)** formuliert werden kann. Der Versuch, den postulierten 1.3-Dipol mit der gespannten Doppelbindung des Dicyclopentadiens abzufangen, führte in 13-proz. Ausbeute zu einem kristallinen 1:1-Addukt **8**, für das zwei Strukturen möglich sind: Bei Azen-Angriff ist das Aziridin (**A**), bei 1.3-dipolarer Addition dagegen das $\Delta^{1-1.2.5}$ -Phosphadiazolin (**B**) zu erwarten. Ein qualitativer Vergleich des IR-Spektrums von **8** mit den IR-Spektren der Modell-Verbindungen **9** und **10** (Abbild. 3, 4 und 5) zeigt, daß die IR-Spektren von **8** (Abbild. 3) und **9** (Abbild. 4) weitgehend übereinstimmen. Zusätzliche Banden bei 1359, 1047, 919



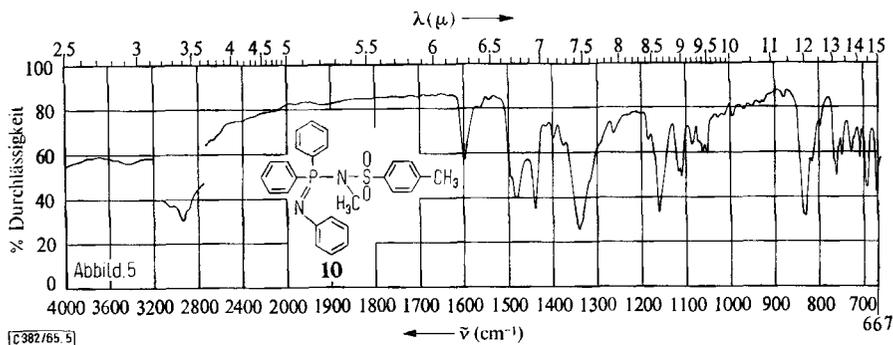
¹⁵ R. A. Abramovitch und B. A. Davis, Chem. Reviews **64**, 149 (1964).



Abbild. 3. IR-Spektrum des Diphenylphosphin-tosylimid-azene-Adduktes an Dicyclopentadien (**8**) (Nujol/Hostafilon)



Abbild. 4. IR-Spektrum des Diphenylphosphin-tosylimid-aziridins **9** (Nujol/Hostafilon)



Abbild. 5. IR-Spektrum des Diphenylphosphinsäure-phenylimid-[methyl-*p*-tosyl-amids] (**10**) (Nujol/Hostafilon)

oder 898/cm im Spektrum von **8** lassen sich als δ CH- oder als Gerüstschwingungen des Dicyclopentadiens deuten und finden sich dort bei 1339, 1022, 917 sowie 907/cm¹⁶⁾. Bestimmend für eine Entscheidung zwischen den Strukturen A und B von **8** ist die

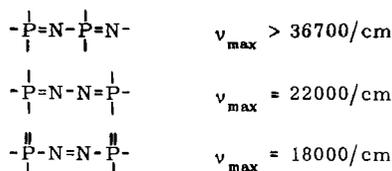
16) Unveröffentlichte eigene Messung.

Lage der P=N-Valenzschwingungsbande bei 1168/cm in dem für Diphenylphosphin-tosylimid-Derivate typischen Bereich, denn Phosphin-alkylimide absorbieren bei 1250/cm¹¹⁾ und das Phosphin-phenylimid **10** bei 1343/cm (Abbild. 5). Eine weitere Bestätigung bietet die antisymmetrische SO₂-Valenzschwingungsfrequenz, die sich in Tosylamiden bei 1350–1300/cm, bei den Phosphin-tosylimiden dagegen allgemein bei 1280–1260/cm findet¹¹⁾: Während sie in **10** bei 1343/cm mit der P=N-Valenzschwingungsfrequenz der Phosphin-phenylimide zusammenfällt, rückt sie in **8** nach 1260/cm und in **9** nach 1269/cm.

Der IR-Vergleich zwischen **8**, **9** und **10** ergibt somit gewichtige Argumente zugunsten einer Aziridin-Struktur **A** des einheitlichen Diphenylphosphin-tosylimid-azenen-Adduktes **8**.

C. Zur Konjugationssperrwirkung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4

Die vorstehenden Ergebnisse sind im Einklang mit der von *Dewar*, *Lucken* und *Whitehead*¹⁷⁾ postulierten Konjugationssperrwirkung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4¹⁸⁾: Die bei der Azido-phosphinimid-Thermolyse entstehende Zwischenstufe **5** (A) reagiert mit Dicyclopentadien nicht als 1.3-Dipol **5** (B); einschränkend ist hier auf die möglicherweise bevorzugte Azen-Reaktion sowie die geringe Ausbeute an Addukt **8** (A) hinzuweisen. Im Gegensatz zum Carbonsäureimid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht liegen die entsprechenden Phosphor-Verbindungen **2** ausschließlich in der Azid-Form **2** (A) vor, was sich dadurch deuten ließe, daß im „Phosphatetrazol“ **2** (B) eine entsprechende energienkende cyclische Konjugation⁴⁾ nicht möglich ist. Insbesondere ergibt jedoch ein Vergleich der langwelligen Absorption im Elektronenspektrum des Bis(phosphinimids) **4**⁸⁾ mit der anderer Phosphor/Stickstoff-Chromophore^{18,19)}, daß in **4** eine Phosphor-Konjugationsbarriere besteht:



Eine Analogie zwischen C=N- und P=N-Doppelbindungen wird daher nicht nur durch die Koordinationszahl des Phosphors²⁾, sondern auch durch die mangelnde π -Wechselwirkung über Phosphor(+5) hinweg erheblich eingeschränkt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. *Wiberg* danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

¹⁷⁾ *M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken und M. A. Whitehead*, J. chem. Soc. [London] 1960, 2423.

¹⁸⁾ Eine Literaturzusammenstellung und weitere Argumente finden sich bei *H. Bock*, Angew. Chem. 77, 481 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965).

¹⁹⁾ *R. Appel und R. Schöllhorn*, Angew. Chem. 76, 991 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 805 (1964).

Beschreibung der Versuche

Chlor-diphenyl-phosphin-tosylimid (1a)

a) 26.0 g *Diphenyl-orthophosphinsäure-trichlorid* (89 mMol) und 15.3 g *p-Tosylamid* (89 mMol) werden in 350 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der unter Feuchtigkeitsausschluß heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten **1a** als bald kristallisierendes Öl ab. Die Fällung wird durch Zugabe von 100 ccm trockenem Petroläther vervollständigt; Ausb. 32.5 g (93.5%) farblose Kristalle mit Schmp. 106–108°.

b) 0.958 g *p-Tosylazid* (4.58 mMol) in 20 ccm trockenem Äther werden bei 20° unter Rühren mit 1.071 g *Chlor-diphenyl-phosphin* (4.86 mMol) in 20 ccm Äther vereinigt. Die sofort einsetzende mäßige Gasentwicklung ist nach etwa 4 Stdn. beendet. Aus dem zunächst klaren Filtrat scheidet sich **1a** bald in farblosen Kristallen ab; Ausb. 1.63 g (86%).

$C_{19}H_{17}ClNO_2PS$ (389.9) Ber. C 58.54 H 4.39 Cl 9.10 N 3.59

Gef. C 58.73 H 4.25 Cl 8.94 N 3.61

Mol.-Gew. 385 (ebullioskop. in CH_2Cl_2)

Chlor-diphenyl-phosphin-phenylimid (1b): Zur eisgekühlten Lösung von 16.0 g *Chlor-diphenyl-phosphin* (72.5 mMol) in 50 ccm Äther werden unter Rühren und Stickstoff-Spülung 8.6 g *Phenylazid* (72.5 mMol) in 50 ccm Äther getropft. Unter Gasentwicklung fällt **1b** in farblosen Flocken aus. Nach 12 Stdn. wird der Äther abgezogen und der Rückstand in heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei Kühlen auf -10° scheiden sich unreine Anteile ab, die in einer Schliiff-Fritte abfiltriert werden. Anschließend wird **1b** langsam mit hochsiedendem Petroläther ausgefällt; Ausb. 20.5 g (87%) mit Schmp. 96–97°. Alle Operationen sind unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen; im Sonnenlicht färbt sich **1b** rot.

$C_{18}H_{15}ClNP$ (311.8) Ber. C 69.35 H 4.85 Cl 11.40 N 4.49

Gef. C 69.49 H 5.08 Cl 11.51 N 3.94

Mol.-Gew. 311 (ebullioskop. in CH_2Cl_2)

Azido-diphenyl-phosphin-tosylimid (2a): Die Darstellung von **2a** mißlingt nach unseren Erfahrungen mit Lithiumazid in Tetrahydrofuran, Aluminiumazid in Tetrahydrofuran oder aktiviertem Natriumazid in Aceton.

42.0 g **1a** (0.11 Mol) und 30 g feinstgemahlenes *Natriumazid* (0.46 Mol) werden in 200 ccm Methylenechlorid bei 20° 5 Tage gerührt. Das nach Abfiltrieren der Salze und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende gelbliche Öl kristallisiert nach Aufkochen mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff. Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther liefert 33.0 g **2a** (76%) mit Schmp. 84–85°.

$C_{19}H_{17}N_4O_2PS$ (396.4) Ber. C 57.57 H 4.32 N 14.14

Gef. C 57.67 H 4.22 N 14.06

Mol.-Gew. 376 (kryoskop. in Benzol)

Azido-diphenyl-phosphin-phenylimid (2b): **2b** ist außerordentlich hydrolyseempfindlich; alle nachfolgend angegebenen Operationen sind daher unter nachgereinigtem Stickstoff vorzunehmen.

6.0 g **1b** (18.9 mMol) und 5.2 g bei 10^{-4} Torr getrocknetes *Lithiumazid* werden unter Stickstoff in 100 ccm über Kalium getrocknetem Tetrahydrofuran 8 Stdn. rückfließend gekocht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Benzol erwärmt und vom ungelösten Salz abfiltriert. Abziehen des Benzols i. Vak. hinterläßt ein Öl, das in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit 100 ccm Petroläther versetzt wird.

Nach Abfiltrieren farbloser Flocken und erneutem Abziehen des Lösungsmittels, zuletzt bei 10^{-4} Torr, bleibt das *Azid* in 83-proz. Ausb. als gelbliches Öl zurück, das sich im Licht langsam rot färbt.

$C_{18}H_{15}N_4P$ (318.3) Ber. N 17.60 Gef. N 17.60

Die weitere Charakterisierung der hydrolyseempfindlichen Verbindung erfolgte über die Folgeprodukte **3b** und **4b**.

Reaktionen der Azido-phosphinimide

Hydrolyse zu den Phosphinsäureamiden 3: **2a** wandelt sich bei Erhitzen in wasserhaltigem Tetrachlorkohlenstoff quantitativ in *Diphenylphosphinsäure-p-tosylamid (3a)* mit Schmp. 217–218° um.

$C_{19}H_{18}NO_3PS$ (371.4) Ber. C 61.44 H 4.88 N 3.77 Gef. C 61.34 H 4.77 N 3.57

2b hydrolysiert an der Luft rasch zu *Diphenylphosphinsäure-anilid (3b)* mit Schmp. 244 bis 245°.

$C_{18}H_{16}NOP$ (293.3) Ber. N 4.77 Gef. N 4.64

Umsetzung von 2 mit Triphenylphosphin zu den Bis(phosphinimiden) 4: 4.0 g **2a** (10 mMol) und 2.7 g *Triphenylphosphin* (10 mMol) werden gut gemischt im Wasserbad auf 65° erwärmt. Unter kräftiger Gasentwicklung schmilzt die Masse und erstarrt bald zu einem festen Kuchen, der mit Äther ausgekocht wird. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand ergibt aus Äthanol 5.0 g (80%) *4-p-Tosyl-1.1.1.3.3-pentaphenyl-1.3-diphospha-2.4-diaza-butadien-(1.3) (4a)* in farblosen Nadeln mit Schmp. 220–221°.

$C_{37}H_{32}N_2O_2P_2S$ (630.7) Ber. C 70.46 H 5.12 N 4.44

Gef. C 70.29 H 5.13 N 4.51

Mol.-Gew. 641 (ebullioskop. in CH_2Cl_2)

2.1 g **2b** (6.6 mMol) und 2.0 g *Triphenylphosphin* (7.6 mMol) werden im Wasserbad auf 65° erwärmt. Die erstarrte Schmelze eluiert man mit Äther und kristallisiert das gelöste Rohprodukt unter Verwendung von Aktivkohle zweimal aus Äthanol um. Erhalten werden 3.0 g (82%) *1.1.1.3.3.4-Hexaphenyl-1.3-diphospha-2.4-diaza-butadien-(1.3) (4b)* in langen Nadeln mit Schmp. 192–193°.

$C_{36}H_{30}N_2P_2$ (552.6) Ber. C 78.26 H 5.47 N 5.07 Gef. C 77.24 H 5.43 N 4.71

Thermische Zersetzung von 2a

a) *Ohne Zusätze*: 1.328 g **2a** (3.35 mMol) werden in der Hochvakuumapparatur im Ölbad erhitzt. Bei etwa 200° beginnt die Schmelze Gas zu entwickeln, welches über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, die jedoch kein nennenswertes Kondensat zurückhält, mit der Töpfer-Pumpe abgezogen und volumetrisch zu 3.30 mMol N_2 (98.5%) bestimmt wird. Die Badtemperatur wird 2 Stdn. auf 230° gehalten, wobei 0.1 g (17%) eines Öls an die Fallenwand destilliert, das sich nach Umkristallisieren aus Äthanol als *p-Tosylamid (6)* mit Schmp. 136–137° erweist.

$C_7H_9NO_2S$ (171.2) Ber. C 49.11 H 5.30 N 8.18 Gef. C 49.84 H 5.66 N 8.05

Aus dem schwarzen Zersetzungsrückstand ließen sich keine weiteren Verbindungen isolieren.

b) *Mit Kupferpulver*: Das Gemisch von 3.10 g **2a** (7.85 mMol) und 1.95 g *Elektrolyt-Kupferpulver* wird in der Hochvakuumapparatur 1 Stde. auf 130° erhitzt, wobei sich 7.75 mMol (99%) *Stickstoff* volumetrisch erfassen lassen.

c) *Mit Kupferpulver und Dicyclopentadien*: 6.2 g **2a** (15.7 mMol), 4.7 g *Kupferpulver* (74 mMol) und 12.7 g *Dicyclopentadien* (96 mMol) werden unter *Stickstoff* in 50 ccm Toluol 3 Stdn. rückfließend gekocht. Das Kupferpulver wird abgesaugt und das Toluol sowie das

überschüss. Dicyclopentadien bei 10^{-4} Torr abgezogen. Der Rückstand wird mit Äther verrieben und filtriert. Das eingeeengte äther. Filtrat scheidet nach einigen Tagen eine geringe Menge (1%) Kristalle ab, die sich als *Diphenylphosphinsäure-p-tosylimid-amid* (7) mit Schmp. 139–140° erweisen.

$C_{19}H_{19}N_2O_2PS$ (370.4) Ber. C 61.61 H 5.17 N 7.56
 Gef. C 61.86 H 5.00 N 7.45
 Mol.-Gew. 373 (ebullioskop. in CH_2Cl_2)

Aus dem in Äther unlöslichen Rückstand erhält man nach mehrfachem Umfällen aus Benzol/Petroläther 1.0 g (13%) des Adduktes 8 in farblosen Nadeln vom Schmp. 143–144°.

$C_{29}H_{29}N_2O_2PS$ (500.6) Ber. C 69.58 H 5.84 N 5.60
 Gef. C 69.68 H 5.98 N 5.70
 Mol.-Gew. 500 (ebullioskop. in CH_2Cl_2)

Darstellung der spektroskopischen Vergleichssubstanzen

a) *Aziridino-diphenyl-phosphin-tosylimid* (9): Zur Lösung von 0.62 g (14 mMol) *Äthylenimin* und 1.62 g (16 mMol) *Triäthylamin* in 100 ccm trockenem Benzol werden unter Eiskühlung und Rühren 4.18 g (10.7 mMol) *Chlor-diphenyl-phosphin-tosylimid* (1a) in 100 ccm Benzol langsam eingetroppt. Nach 12 Std. wird vom Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 91%, Schmp. 153–154°.

$C_{21}H_{21}N_2O_2PS$ (396.5) Ber. C 63.63 H 5.34 N 7.07 Gef. C 63.22 H 5.40 N 6.80

b) [*Methyl-p-tosyl-amino*]-*diphenyl-phosphin-phenylimid* (10): In eine eisgekühlte Lösung von 7.26 g (32.9 mMol) *Chlor-diphenyl-phosphin* in 20 ccm Benzol werden 6.09 g (32.9 mMol) *N-Methyl-p-tosylamid* und 4.0 g (39.4 mMol) *Triäthylamin* in 50 ccm Benzol langsam eingerührt (in Stickstoffatmosphäre). Nach 12 Std. wird von abgeschiedenem Aminhydrochlorid abgesaugt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das anfangs ölig anfallende [*Methyl-p-tosyl-amino*]-*diphenyl-phosphin* mit Petroläther geschüttelt, bis es sich als farbloses Pulver absetzt. Ausb. 64%, Schmp. 105°.

$C_{20}H_{20}NO_2PS$ (269.4) Ber. C 64.45 H 5.72 Gef. C 64.87 H 5.51

Eine Suspension von 1.20 g (3.25 mMol) des [*Methyl-p-tosyl-amino*]-*diphenyl-phosphins* in 20 ccm Äther wird mit 0.39 g (3.25 mMol) *Phenylazid* in Äther versetzt und das Gemisch 20 Std. bei Raumtemp. gerührt, wobei sich langsam Stickstoff entwickelt. Nach Abziehen des Äthers wird der gelblich-schmierige Rückstand mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Petroläther liefert 8% reines 10 vom Schmp. 119–120°.

$C_{26}H_{25}N_2O_2PS$ (460.5) Ber. C 67.19 H 5.42 N 6.08 Gef. C 67.40 H 5.26 N 5.95

[382/65]