

Alfred Schmidpeter und Werner Zeiß¹⁾

Über Phosphazene, XXXVIII²⁾

Methylenamino-phosphine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Dezember 1970)

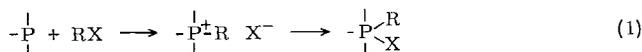
Methylenamino-phosphine $X_2P-N=CR_2$ besitzen im P ein nucleophiles, im C ein elektrophiles Zentrum. ³¹P- und ¹H-NMR-Verschiebungen lassen den Einfluß der Substituenten erkennen. Alkoxy-methylenamino-phosphine lagern mit Methyljodid im Sinne einer verzögerten Michaelis-Arbusow-Reaktion über ein stabiles Phosphoniumjodid in das Acylphosphinimin um.

Phosphazenes, XXXVIII²⁾

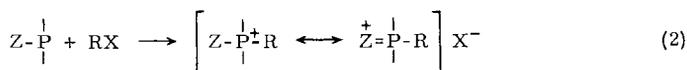
(Methylenamino)phosphines

As shown by reactions and n. m. r. shift data the newly prepared (methylenamino)phosphines $X_2P-N=CR_2$ are both nucleophilic and electrophilic (at the phosphorus and carbon end, respectively). (Alkoxy-methylenamino)phosphines ($R = OAlkyl$) resemble alkoxyphosphines as they rearrange with methyl iodide (in a Michaelis-Arbusov type reaction but via a stable phosphonium iodide) to form acylphosphinimines.

Phosphine (im weitesten Sinne, d. h. Verbindungen des dreiwertigen, dreifach koordinierten Phosphors) können als Nucleophile wie auch als Elektrophile reagieren. Der nucleophile Charakter ist im allgemeinen stärker ausgeprägt, doch steigt die Elektrophilie des Phosphors (gegenüber einer Base, z. B. X^-) stark an, sobald der Phosphor mit einem Akzeptor (R^+) in Wechselwirkung tritt; über die Phosphoniumstufe kommt es so zur 1.1-Addition:



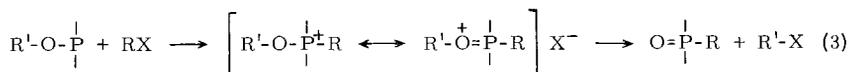
Wie die σ - ist in der Phosphoniumstufe auch die π -Akzeptorqualität gesteigert. Auf einen geeigneten Substituenten Z mit verfügbarem Elektronenpaar wird unter Verstärkung der ($p \rightarrow d$) π -Bindung ein Teil der positiven Ladung übertragen:



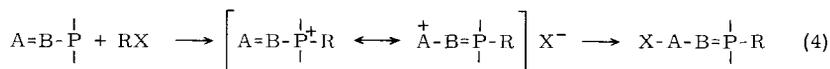
¹⁾ Teil der Diplomarbeit W. Zeiß, Univ. München 1970.

²⁾ XXXVII. Mitteil.: A. Schmidpeter und H. Roßknecht, Z. Naturforsch. 26b, 89 (1971); XXXIX. Mitteil.: A. Schmidpeter und K. Stoll, Angew. Chem. 83, 142 (1971).

Mit $Z = R'O$ bietet die Michaelis-Arbusow-Umlagerung das wohl geläufigste Beispiel dafür. Infolge der Positivierung des Sauerstoffs wirkt R' alkylierend auf X^- ein, $R'X$ wird abgespalten:



Bei Verbindungen, in denen Z ein ungesättigtes System $A=B$ darstellt, war zu erwarten, daß der Phosphor unter Beanspruchung von Elektronen aus der π -Bindung Akzeptorqualität auf das Kettenende A überträgt, so daß anstelle einer 1.1-Addition (1) eine 1.3-Addition (4) treten kann.

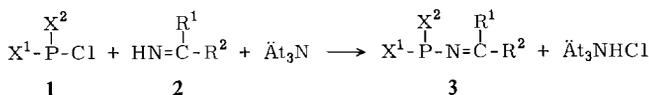


Für das Ligandatom $B = \text{Stickstoff}$ würde durch die Addition aus einem Phosphazan ein Phosphazen entstehen und die Reaktion wäre ein Spezialfall der von uns schon länger untersuchten Phosphazan-Phosphazen-Isomerie.

Als Endglied A wählten wir zunächst Methylengruppen. Verbindungen der angestrebten Art, nämlich Methylenamino-phosphine **3**, sind bislang nicht näher beschrieben³⁾; für ihre Darstellung bot sich die Kondensation eines Chlorphosphins **1** mit einem Imin **2** an.

Darstellung

Bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid, Phenyldichlorphosphin und Diphenyl- bzw. Dimethylchlorphosphin mit Benzophenonimin und Triäthylamin als Hilfsbase in Äther entstehen die entsprechenden Diphenylmethylenamino-phosphine **3**, $R^1 = R^2 = C_6H_5$ mit über 80% Ausbeute. Es sind gelbe, niedrigschmelzende, kristalline oder nicht kristallisierende, nicht destillierbare Verbindungen.



	3a	b	c	d	e	f	g	h	i
X^1	Cl	Cl	Ph	Me	Ph	Ph	Ph	OMe	OMe
X^2	Cl	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Ph	OMe	Ph
R^1	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	OÄt	Ph	Ph
R^2	Ph	Ph	Ph	Ph	OMe	OÄt	OÄt	Ph	Ph

³⁾ Als nicht isolierte Zwischenprodukte bei der Herstellung der entsprechenden Phosphinsulfide werden Bis(methylenamino)-phosphine erwähnt: *Farbwerke Hoechst AG* (Erf. *K. Hunger*), D. O. S. 1811351 (1970).

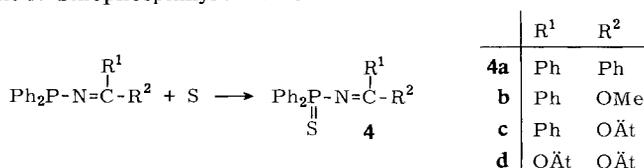
⁴⁾ Über die Umsetzung von Iminoäthern mit PCl_3 berichten bereits *G. I. Derkach, L. I. Samarai* und *V. A. Shokol*, J. Gen. Chem. USSR **32**, 2039 (1962). Die entstehenden Alkoxymethylenamino-dichlorphosphine wurden jedoch nicht isoliert, sondern durch Chlorieren in die *N*-Acyl-trichlorphosphinimine übergeführt. Näher charakterisiert wurden lediglich cyclische Bis(alkoxymethylenamino)-phosphine: *G. F. Dregval* und *G. I. Derkach*, J. Gen. Chem. USSR **33**, 2880 (1963); *G. I. Derkach* und *Yu. V. Piven*, ebenda **36**, 1101 (1966).

In gleicher Weise lassen sich auch Iminoäther⁴⁾ und Imidokohlensäure-dialkylester **2**, $R^1 = OCH_3$ oder OC_2H_5 , $R^2 = C_6H_5$ bzw. $R^1 = R^2 = OC_2H_5$, umsetzen. Die Produkte **3** sind in diesen Fällen fast oder völlig farblos.

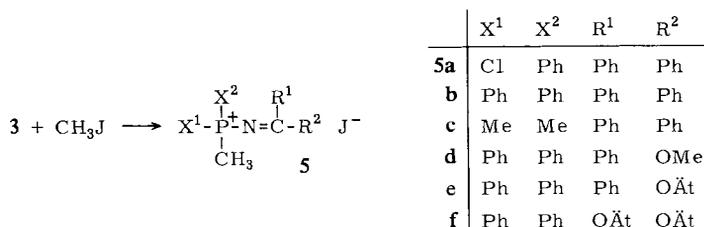
Eine weitere Variation des Verbindungstyps **3** wird dadurch möglich, daß sich die phosphorständigen Chlorfunktionen in **3a** und **3b** nucleophil substituieren lassen und auf diese Weise z. B. die (ebenfalls gelben) Diphenylmethylenamino-methoxyphosphine **3h** und **3i** zugänglich werden.

Reaktionen

Die Methylenamino-phosphine nehmen in siedendem Methylenechlorid die äquimolare Menge Schwefel auf und liefern kristalline, gelbe, bislang ebenfalls noch nicht beschriebene *N*-Thiophosphinyl-imine **4**:



Auch mit Methyljodid reagieren die Methylenamino-phosphine **3** nicht am Stickstoff, sondern am Phosphor, und es entstehen kristalline Methylenamino-phosphonium-jodide **5**:



Lediglich im Fall von **3a**, in dem X^1 und $X^2 = Cl$ sind, bleibt eine Reaktion unter den sonst angewandten Bedingungen aus. Bei **3h** und **3i** wurde die Methylierung wegen der zu befürchtenden Michaelis-Arbusow-Umlagerung nicht versucht. Das Jodid-Ion in **5** kann durch doppelte Umsetzung in Methanol gegen Tetraphenylborat ausgetauscht werden.

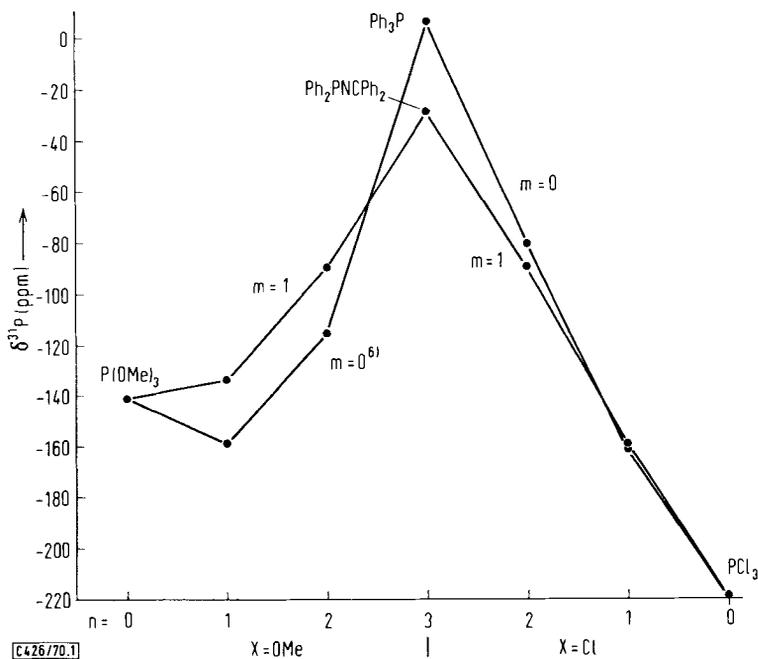
NMR-Spektren

Auf die chemische Verschiebung des Phosphinphosphors wirkt sich die Substitution von Chlor oder einer Methoxygruppe gegen einen Methylenaminorest ähnlich aus wie die gegen einen Phenylrest (Abbild. 1; für die Methylenamino-phosphine ergeben sich dabei jeweils etwas flachere Kurvenzüge). Insbesondere bringt in den vom PCl_3 ausgehenden Reihen jede Einführung eines Phenyl- oder Methylenaminorestes gleichermaßen eine Verschiebung um 50–85 ppm zu höherem Feld mit sich. Da $\delta^{31}P$ vielfach einen brauchbaren Anhaltspunkt für die Nucleophilie des Phosphors bietet, sollte man für Methylenamino-phosphine einen den korrespondierenden

Phenylphosphinen entsprechenden nucleophilen Charakter erwarten dürfen. Die beobachtete Alkylierbarkeit bestätigt das: **3b** reagiert wie Ph_2PCl noch mit Methyljodid, nicht mehr dagegen **3a** und PhPCl_2 .

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ (in ppm gegen H_3PO_4 extern)

X ¹	X ²	R ¹	R ²	X ² R ¹	X ² R ¹			
				X ¹ PCl ⁵⁾	X ¹ PNCR ²	X ¹ PNCR ²	X ¹ P ⁺ NCR ²	X ¹ P ⁺ NCO
				1	3	4	5	6
Cl	Cl	Ph	Ph	-219	-159,5			
Cl	Ph	Ph	Ph	-162	-89,6		-30,3	
Ph	Ph	Ph	Ph	-80,5	-28,8	-47,6	-31,8	-30,6
Me	Me	Ph	Ph	-92,0	-26,5		-47,5	
Ph	Ph	Ph	OMe		-20,7	-45,2	-28,8	-28,6
Ph	Ph	Ph	OÄt		-33,6	-44,6	-28,8	-28,0
Ph	Ph	OÄt	OÄt		-30,2	-45,7	-29,5	-29,1
OMe	OMe	Ph	Ph	-169,0	-134,0			
OMe	Ph	Ph	Ph		-89,9			



Abbild. 1. Chemische Verschiebung des Phosphors in $\text{PX}_{3-n}\text{Ph}_{n-m}(\text{NCPh}_2)_m$

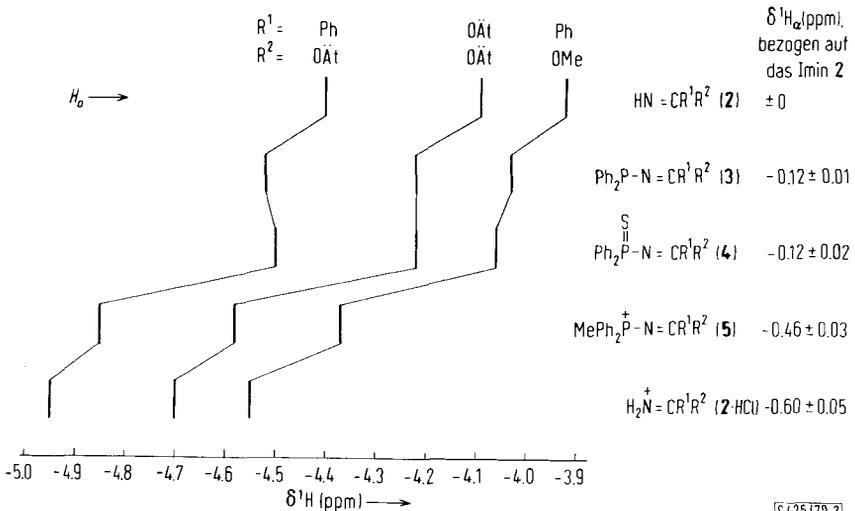
Von den in Tab. 2 angeführten $\delta^1\text{H}$ -Werten sind besonders die der α -Protonen der C-Alkoxygruppen instruktiv. Sie geben ein Maß für die elektronische Beanspruchung des Alkoxy-Sauerstoffs. In allen drei zu einem Vergleich verfügbaren Reihen zeigen

⁵⁾ V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und I. R. Van Wazer in Topics in Phosphorus Chemistry 5, S. 227 ff., Interscience Publishers, New York, London, Sidney 1967.

⁶⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, Z. Naturforsch. 24b, 179 (1969).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Signale (δ in ppm gegen TMS intern, J in Hz) der Methyl- und Äthylgruppen in den Iminen **2**, deren Hydrochloriden **2**·HCl, den Metylenamino-phosphinen **3**, -phosphinsulfiden **4**, -phosphoniumjodiden **5** und Acylphosphinimininen **6** (Lösungsmittel: CH_2Cl_2)

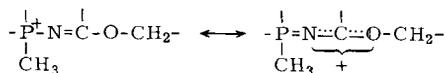
	X ¹	X ²	$\delta^1\text{H}$	J_{POCH} bzw. J_{POCH}	R ¹	R ²	$\delta^1\text{H}_\alpha$	$\delta^1\text{H}_\beta$	J_{HCCH}
2					Ph	OMe	-3.92		
					Ph	OÄt	-4.40	-1.33	7.1
					OÄt	OÄt	-4.09	-1.26	7.3
2 ·HCl					Ph	OMe	-4.55		
					Ph	OÄt	-4.95	-1.53	7.15
					OÄt	OÄt	-4.70	-1.47	7.1
3d	Me	Me	-1.08	4.5	Ph	Ph			
3e	Ph	Ph			Ph	OMe	-4.03		
3f	Ph	Ph			Ph	OÄt	-4.52	-1.33	7.1
3g	Ph	Ph			OÄt	OÄt	-4.22	-1.17	7.1
3h	OMe	OMe	-3.56	10.4	Ph	Ph			
3i	OMe	Ph	-3.31	10.6	Ph	Ph			
4b	Ph	Ph			Ph	OMe	-4.06		
4c	Ph	Ph			Ph	OÄt	-4.50	-1.45	7.1
4d	Ph	Ph			OÄt	OÄt	-4.22	-1.12	7.1
5a	Cl	Ph	-2.02	12.3	Ph	Ph			
5b	Ph	Ph	-2.66	12.3	Ph	Ph			
als Tetraphenylborat			-1.70	13.2					
5c	Me	Me	-2.11	14.0	Ph	Ph			
5d	Ph	Ph	-2.62	13.0	Ph	OMe	-4.37		
als Tetraphenylborat			-1.80	13.1			-4.13		
5e	Ph	Ph	-2.63	13.1	Ph	OÄt	-4.85	-1.53	7.2
als Tetraphenylborat			-1.75	12.9			-4.60	-1.44	7.2
5f	Ph	Ph	-2.71	13.8	OÄt	OÄt	-4.58	-1.33	7.2
als Tetraphenylborat			-1.85	13.6			-4.22	-1.13	7.25
6a	Ph	Ph	-2.25	13.7	Ph				
6b	Ph	Ph	-2.20	13.5	OÄt		-4.01	-1.15	7.25



[C 425770.7]

Abbild. 2. Chemische Verschiebungen der Alkoxy- α -Protonen

sie die gleiche Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff (Abbild. 2). Sowohl für **3** und **4** als auch für **5** liegen sie zwischen denen des Imins und seines Hydrochlorids, jeweils nahe an diesen. Während der Diphenylphosphinyl- und auch der Diphenylthiophosphinylrest nur eine geringe positive Ladung auf dem Stickstoff und der restlichen Molekel induzieren, steigt sie bei der Methylierung des Phosphors im Sinne der Grenzformeln

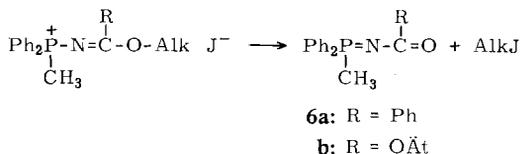


auf rund 75% der im Iminium-Ion erreichten an. In der weiter unten beschriebenen gleichartigen Zersetzung von **5** und $2 \cdot \text{HCl}$ ($R = \text{OAlkyl}$) findet deren spektroskopisch gefolgte Vergleichbarkeit ihre Bestätigung. Sie unterstreicht die eingangs ausgesprochene Erwartung, daß der Phosphor, speziell der Phosphoniumphosphor, Akzeptorqualität auf den Methylenkohlenstoff überträgt. Inzwischen wurde diese Erwartung auch experimentell durch Cycloadditionen mit Methylenamino-phosphinen als 1,3-Dipolen bestätigt⁷⁾.

Bemerkenswert ist schließlich die Änderung der Verschiebungen in Methylenchloridlösung, die man beim Übergang vom Methylenamino-phosphonium-jodid **5** zum entsprechenden Tetraphenylborat beobachtet. Alle δ -Werte rücken zu höherem Feld, für die PCH_3 -Protonen um durchschnittlich 0,9, für die α - und β -C-Alkoxy-Protonen um rund 0,3 bzw. 0,1 bis 0,2 ppm. Auch $\delta^{31}\text{P}$ steigt noch um 0,2 bis 1,2 ppm an. Den gleichen Effekt haben wir früher schon bei anderen Phosphoniumsalzen gefunden⁸⁾.

Thermische Zersetzung der Alkoxy-methylenamino-phosphoniumjodide

Die thermische Zersetzung liefert einen weiteren Beleg für das Gewicht der obigen rechten Grenzformel. **5d**, **5e** und **5f** spalten schon beim Versuch, sie umzukristallisieren, Methyl- bzw. Äthyljodid ab. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhitzter benzolischer Lösungen lassen sich Weg und Ausmaß der Zersetzung entnehmen. Nach einer Stunde in siedendem Benzol ist sie vollständig:

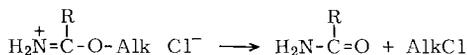


Die Acylphosphinimine **6a** und **6b** fallen nach dem Abziehen von Benzol und Alkyljodid als farblose Öle an. Sie wurden nicht weiter gereinigt und außer durch ihre NMR-Spektren (Tabb. 1 und 2) nicht näher charakterisiert. Erwartungsgemäß steigt mit der Ladungslöschung die Verschiebung der verbleibenden Alkoxy- α -Protonen in **6b** wieder auf den Wert an, der ihr im Imin zukommt (Tab. 2).

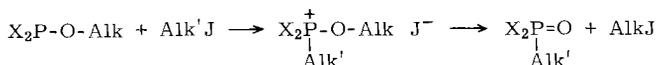
⁷⁾ A. Schmidpeter und W. Zeiß, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

⁸⁾ A. Schmidpeter, C. Weingand und E. Hafner-Roll, *Z. Naturforsch.* **24b**, 799 (1969).

Die Zersetzung entspricht einerseits dem bekannten Zerfall der Iminoäther-hydrochloride⁹⁾,

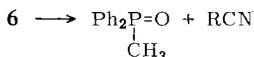


andererseits dem zweiten Schritt der Alkyljodid-katalysierten Michaelis-Arbusow-Umlagerung¹⁰⁾.



Mit X = Phenyl ist hierbei jedoch die Alkoxyphosphonium-Zwischenstufe im Gegensatz zu den Verbindungen **5d**, **e**, **f** nicht isolierbar. Die in diesen zwischen den Phosphor und die Alkoxygruppe tretende --N=CR-Gruppierung mindert die Ladungsübertragung auf den Sauerstoff und damit das Alkylierungspotential des Kations. Erst mit X = Alkyl wird auch die Zwischenstufe der Michaelis-Arbusow-Umlagerung faßbar¹¹⁾ und gleicht dann in ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit¹²⁾ etwa den Verbindungen **5d**, **e**, **f**.

Auch die entstehenden Acylphosphinimine **6** sind thermisch noch nicht beständig. In an sich bekannter Weise¹³⁾ zersetzen sie sich bei weiterem Erhitzen in das Phosphinoxid:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Es wurde stets unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit unter Stickstoff gearbeitet. Alle Lösungsmittel waren absolutiert.

Methylenamino-chlor-, -methyl- und -phenyl-phosphine (3a–g): Eine Lösung äquimolarer Mengen von *Imin (2)* und *Triäthylamin* in trockenem Äther wird eisgekühlt, gerührt und langsam mit der äquimolaren Menge *Chlorphosphin (1)*, verdünnt mit Äther, versetzt. Es bildet sich ein Niederschlag, in einigen Fällen färbt sich die Reaktionslösung zunächst rot, nach beendeter Zugabe ist sie gelb. Nach einigen Stdn. bei Raumtemp. wird das quantitativ ausgefallene Triäthylammoniumchlorid abgetrennt und der Äther aus der Lösung abdestilliert. Das *Methylenaminophosphin* bleibt als Öl oder Kristallkuchen zurück. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum ist es rein. Ausb. > 80%. Löslich in Äther, Methylenchlorid, Acetonitril; nicht löslich in Pentan.

Methylenamino-methoxy-phosphine (3h, i): Zur Äther-Lösung des *Methylenamino-chlorphosphins (3a, b)* wird je substituierbares Chlor in molarer Menge *Triäthylamin* gegeben und dann unter Rühren und Eiskühlung trockenes *Methanol* zugetropft. Nach mehreren Stdn.

⁹⁾ A. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892.

¹⁰⁾ B. A. Arbusov in Organophosphorus Compounds, S. 307, Butterworths, London 1964.

¹¹⁾ A. I. Razumov und N. N. Bankovskaya, J. Gen. Chem. USSR **34**, 1871 (1964).

¹²⁾ A. I. Razumov und N. N. Bankovskaya, Doklady Akad. Nauk SSSR **116**, 241 (1957), C. A. **52**, 6164i (1958).

¹³⁾ Vgl. u. a. H. Staudinger und E. Hauser, Helv. chim. Acta **4**, 861 (1921).

wird das quantitativ ausgefallene Triäthylammoniumchlorid abgetrennt und die Äther-Lösung eingedampft. Ausb. >80% gelbe Flüssigkeit. Löslich in polaren organischen Solventien; nicht löslich in Pentan.

N-Diphenylthiophosphinyl-imine (Methylenamino-diphenylphosphinsulfide, 4): Die Lösung des *Methylenamino-phosphins* (3) in trockenem Methylenchlorid wird mit der äquivalenten Menge Schwefel 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die klare Lösung wird eingedampft. Das dabei verbleibende Öl kristallisiert auf Anreiben mit Äther, Ausb. um 80%. Löslich in Benzol und Methylenchlorid; wenig löslich in Acetonitril, nicht löslich in Äther (Tab. 3).

Tab. 3. Analytische Daten

Verbindung	Farbe (Kristalle aus)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.		Analyse	
				Gef.	C	H	N
3c [Diphenylmethylenamino]- diphenylphosphin	gelb (Acetonitril)	73–75°	C ₂₅ H ₂₀ NP (365,4)	82,18 81,75	6,52 6,70	3,84 3,67	
4a [Diphenylmethylenamino]- diphenylphosphinsulfid	gelb (Acetonitril)	126–128°	C ₂₅ H ₂₀ NPS (397,5)	75,54 75,87	5,08 5,14	3,52 3,39	
4b [α-Methoxy-benzylidenamino]- diphenylphosphinsulfid	farblos (Methanol)	95–96°	C ₂₀ H ₁₈ NOPS (351,4)	68,38 68,13	5,16 4,84	3,99 3,96	
4c [α-Äthoxy-benzylidenamino]- diphenylphosphinsulfid	farblos (Methanol)	57–58°	C ₂₁ H ₂₀ NOPS (365,4)	69,02 68,77	5,52 5,70	3,84 3,37	
4d [Diäthoxymethylenamino]- diphenylphosphinsulfid	farblos (Äthanol)	72–74°	C ₁₇ H ₂₀ NO ₂ PS (333,4)	61,24 61,01	6,05 5,98	4,20 3,90	
5b [Diphenylmethylenamino]-methyl- diphenyl-phosphoniumjodid Tetraphenylborat	gelb (Äthanol) (Äthanol)	191–193° 167–169°	C ₂₆ H ₂₃ NPJ (507,4) C ₂₆ H ₂₃ NPJC ₂₄ H ₂₀ B (699,7)	61,56 85,84 84,59	4,57 6,19 6,40	2,71 2,00 1,75	2,54
5c Diphenylmethylenamino- trimethyl-phosphoniumjodid Tetraphenylborat	farblos (Äthanol) farblos (Methanol)	182–185° 192–193°	C ₁₆ H ₁₉ NPJ (383,2) C ₁₆ H ₁₉ NPJC ₂₄ H ₂₀ B (575,6)	50,15 83,47 81,96	5,00 6,83 6,67	3,66 2,43 2,33	3,75
5d [α-Methoxy-benzylidenamino]- methyl-diphenyl-phosphoniumjodid Tetraphenylborat	farblos (Äthanol)	80–81° 123–124°	C ₂₁ H ₂₁ NOPJ (461,3) C ₂₁ H ₂₁ NOPJC ₂₄ H ₂₀ B (653,6)	54,67 82,70 82,50	4,59 6,32 5,94	3,04 2,14 1,75	4,62
5e [α-Äthoxy-benzylidenamino]- methyl-diphenyl-phosphoniumjodid Tetraphenylborat	farblos (Äthanol) farblos (Äthanol)	101–103° 146–148°	C ₂₂ H ₂₃ NOPJ (475,3) C ₂₂ H ₂₃ NOPJC ₂₄ H ₂₀ B (667,7)	55,59 54,14 82,75 82,21	4,88 5,21 6,49 5,45	2,95 2,76 2,10 1,72	
5f [Diäthoxymethylenamino]-methyl- diphenyl-phosphoniumjodid Tetraphenylborat	farblos (Äthanol)	94–95° 108–109°	C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ PJ (443,4) C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ PJC ₂₄ H ₂₀ B (635,7)	48,76 48,54 79,36 79,97	5,23 5,38 6,81 6,83	3,16 3,48 2,20 2,05	

Methylenamino-methyl-phosphonium-jodide (5): Die Äther-Lösung des *Methylenamino-phosphins* (3) wird mit der äquimolaren Menge *Methyljodid* versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. werden die abgeschiedenen Kristalle abgetrennt, mit Äther gewaschen und wo möglich (5a–c) aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. um 75%. Löslich in Methylenchlorid und Acetonitril (Tab. 3).

Methylenamino-methyl-phosphonium-tetraphenylborate: Lösungen von 5 und überschüss. *NaBPh₄* in Methanol werden vereinigt. Die sich abscheidenden Kristalle werden mit Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Löslich in Methylenchlorid und Acetonitril (Tab. 3).