

## Die Ammonolyse von Organylphosphoranen

Bernd Ross\* und Klaus-Peter Reetz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
D-5300 Bonn 1, Max-Planck-Straße

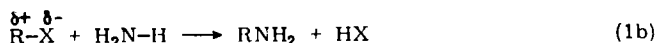
Eingegangen am 27. März 1974

Die Ammonolyse von Organylphosphoranen, speziell von Iminotriorganylphosphoranen, erweist sich als geeigneter Weg zur Darstellung einer Reihe von Aza-Analogen von Phosphor-Sauerstoffsäuren. Die beobachtete ammonolytische Spaltung der Phosphor-Kohlenstoffbindungen hängt entscheidend von der Polarität der Bindungen ab, wobei der nucleophile Angriff der Amid-Ionen am Phosphor mit wachsender Elektronegativität der Organylreste begünstigt wird. Ein weiterer für den Reaktionsverlauf bestimmender Faktor ist die Stabilität der intermediär entstehenden Carbanionen.

### On the Ammonolysis of Organylphosphoranes

Ammonolysis of organylphosphoranes, especially of iminotriorganylphosphoranes, proves to be a suitable manner in the synthesis of some aza-analogues of phosphorus oxo-acids. The observed ammonolytical cleavage of phosphorus-carbon bonds depends decisively on the bond polarity. Increasing electronegativity of organyl groups facilitates nucleophilic attack of amide ions on phosphorus. The stability of the intermediately formed carbanions is another important factor for the reaction mechanism.

Für die ammonolytische Spaltung von Element-Kohlenstoffbindungen gibt es zwei Möglichkeiten. Einmal kann der Organylrest als Carbeniat-Anion abgespalten werden, wobei die zurückbleibende Lewis-Säure mit Amid-Ionen zur Amidoverbindung reagiert (Gl. 1a). Die zweite Möglichkeit ist die Abspaltung von Carbenium-Kationen unter Zurücklassung des Bindungselektronenpaars am Zentralatom der elementorganischen Verbindung. In diesem Fall reagieren die Amid-Ionen mit den Carbenium-Ionen nach (Gl. 1b) zum Amin ab.



Der nucleophile Angriff der Amid-Ionen am Zentralatom der elementorganischen Verbindung nach (1a) sollte umso leichter erfolgen, je stärker dieses positiviert ist.

Für die Richtigkeit dieser Vorstellungen spricht ein Vergleich des ammonolytischen Verhaltens analoger Organylverbindungen der Elemente einer Gruppe des Periodensystems. So läßt sich z. B. Triphenylphosphin mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei 120°C zu Amidodiphenylphosphin umsetzen<sup>1)</sup>. Die Triphenylverbindungen von Arsen, Antimon und

<sup>1)</sup> O. Schmitz-DuMont, B. Ross und H. Klieber, *Angew. Chem.* 79, 869 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 6, 875 (1967).

Wismut dagegen reagieren mit Kaliumamid unter ammonolytischer Abspaltung sämtlicher Phenylgruppen, wobei die erforderliche Reaktionstemperatur vom Arsen zum Wismut deutlich sinkt<sup>2,3)</sup> (As: 60°C, Sb: -20°C, Bi: -60°C). Die nucleophile Substitution durch  $\text{NH}_2^-$ -Gruppen wird also mit zunehmendem Metallcharakter, d. h. abnehmender Elektro-negativität des Zentralatoms erleichtert.

Ein für die Polarität der Bindung und damit für den Verlauf der Ammonolysereaktion entscheidender Faktor ist ferner die Oxidationsstufe des Heteroatoms der elementorganischen Verbindung. Je höher dessen Oxidationsstufe ist, desto leichter sollte das  $\text{NH}_2^-$ -Ion am Heteroatom angreifen. Die experimentelle Bestätigung für diese Annahme findet man z. B. bei einem Vergleich der Ammonolysereaktion der Schwefel-Kohlenstoffbindung in Dialkyl-sulfiden und *S,S*-Dimethylsulfodiimid. Während Dialkylsulfide mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak nach (1b) zu Mercaptiden und Alkylamin reagieren<sup>4)</sup>, erhält man aus *S,S*-Dimethylsulfodiimid nach (1a) neben Methan ein Tetraazasulfat als Reaktionsprodukt<sup>5,6)</sup>.

Neben Art und Oxidationsstufe des Zentralatoms elementorganischer Verbindungen bestimmt die Elektronegativität der Organylreste die Polarität der Bindungen. Die vorliegende Arbeit untersucht den Verlauf der Ammonolyse von Iminotriorganyl-phosphoranen in Abhängigkeit von der Natur der gebundenen Organylgruppen. Phosphor ist in diesen Verbindungen fünfbindig, es dürfte also eine gegenüber den Phosphinen erhöhte Neigung zur ammonolytischen Spaltung von Phosphor-Kohlenstoffbindungen erwartet werden. Dabei wurden speziell die Iminophosphorane als Ausgangsprodukte gewählt, weil eine bei stark polaren P-C-Bindungen zu erwartende vollständige Substitution der Organylreste durch  $\text{NH}_2$ -Gruppen das bisher unbe-kannte Aza-Analoge des Phosphat-Ions zu liefern versprach.

Die Iminotriorganylphosphorane sind durch Deprotonierung von Aminotri-organylphosphonium-Salzen zugänglich; letztere lassen sich aus tertiären Phosphinen durch Reaktion mit Chloramin<sup>7)</sup> oder mit Tetrachlormethan und Ammoniak im Dreikomponentensystem darstellen<sup>8)</sup>. Wir fanden, daß auch die Umsetzung von Phosphinsulfiden mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in einigen Fällen ein brauchbares Verfahren zur Darstellung von Iminophosphoranen ist. So läßt sich aus Tricyclohexylphosphinsulfid in 85proz. Ausbeute das Iminotri-cyclohexylphosphoran darstellen.

Für die Untersuchung des ammonolytischen Verhaltens wurden die Iminotri-organylphosphorane 1-5 zwischen 20 und 80 Stunden bei etwa 100-120°C mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak behandelt. Als Reaktionsgefäße dienten Stahl-autoklaven mit Glaseinsatz.

$\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$	1	2	3	4	5	
1-5	R	$\text{CH}_3$	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

<sup>2)</sup> O. Schmitz-DuMont und B. Ross, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 328 (1967).

<sup>3)</sup> O. Schmitz-DuMont und B. Ross, Z. Naturforsch. **20B**, 72 (1965).

<sup>4)</sup> F. E. Williams und E. Gebauer, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 352 (1931).

<sup>5)</sup> R. Appel und B. Ross, Angew. Chem. **80**, 561 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 546 (1968).

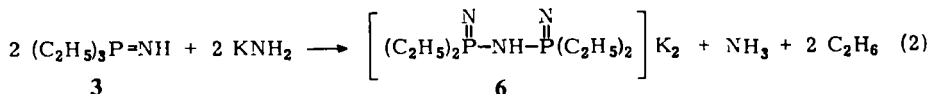
<sup>6)</sup> R. Appel und B. Ross, Chem. Ber. **102**, 1020 (1969).

<sup>7)</sup> H. H. Sisler, H. S. Ahuja und N. L. Smith, J. Org. Chem. **26**, 1819 (1961).

<sup>8)</sup> R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. **103**, 3631 (1970).

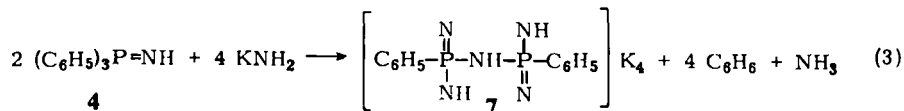
Die Phosphor-Kohlenstoffbindungen in Iminotrimethylphosphoran (1) und Iminotricyclohexylphosphoran (2) erwiesen sich als unter den angegebenen Reaktionsbedingungen stabil gegen den nucleophilen Angriff der  $\text{NH}_2^\ominus$ -Ionen. Als Reaktionsprodukte wurden quantitativ die *N*-Kaliumsalze der Iminophosphorane erhalten.

Iminotriäthylphosphoran (3) zeigt ammonolytische Abspaltung einer Alkylgruppe als Äthan. Als Reaktionsprodukt der Ammonolyse von 3 konnte das Kaliumsalz der Tetraäthyltriazadiphosphinsäure (6) in der theoretisch zu erwartenden Ausbeute isoliert werden, so daß sich die Reaktionsgleichung im Sinne einer nucleophilen Substitution nach Gl. (1a) formulieren läßt:



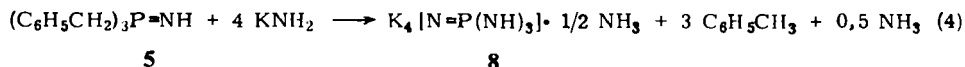
6 ist eine kristalline, hydrolyseempfindliche Verbindung. Ihre vorsichtige Hydrolyse liefert Diäthylphosphinsäure, die als Silbersalz gefällt und identifiziert werden konnte.

Die Einwirkung von  $\text{NH}_2^\ominus$ -Ionen auf Iminotriphenylphosphoran (4) führt zur Abspaltung zweier Phenylgruppen als Benzol. Reaktionsprodukt der Ammonolyse von 4, wie übrigens auch von Pentaphenylphosphoran, ist das Tetrakalium-diphenylpentaazadiphosphonat (7), das als bei Raumtemperatur stabiles Kondensationsprodukt zunächst entstandener kalium- und stickstoffreicherer Verbindungen erhalten wird<sup>9)</sup>.



Die bei der Spaltung der P–C-Bindung an die Stelle der Organylreste tretenden  $\text{NH}_2$ -Gruppen reagieren unter den stark ammonobasischen Bedingungen der Ammonolyse sauer, so daß Anionen entstehen, deren negative Ladung mit zunehmender Zahl eingeführter Amidgruppen wächst und den nucleophilen Angriff weiterer Amid-Ionen schon aus elektrostatischen Gründen in steigendem Maß behindert. Daher kann man die Tatsache, daß in der Phenylverbindung zwei Phenylgruppen durch  $\text{NH}_2^\ominus$ -Ionen verdrängt werden, als Indiz dafür werten, daß der nucleophile Angriff auf die P–C-Bindung hier leichter erfolgt als im Falle der Äthylverbindung 3, deren Ammonolyse nur zur Abspaltung eines Organylrestes führt.

Vollständige Ammonolyse findet man schließlich bei Iminotribenzylphosphoran (5). Hier werden sämtliche Benzylgruppen als Toluol abgespalten, und man erhält das Aza-Analoge des Phosphat-Ions in Form eines Kaliumsalzes,  $\text{K}_4[\text{N}=\text{P}(\text{NH})_3] \cdot 1/2 \text{NH}_3$  (8)<sup>10)</sup>.



<sup>9)</sup> B. Ross und W. Dyroff Z. Anorg. Allg. Chem. 401, 57 (1973).

<sup>10)</sup> B. Ross, Z. Naturforsch. 28B, 359 (1973).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bezüglich des nucleophilen Angriffs von Amid-Ionen auf Phosphor-Kohlenstoffbindungen innerhalb der Verbindungskategorie der Iminotriorganylphosphorane deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Diese sollten nach den einleitenden Überlegungen auf der unterschiedlichen Polarität der Bindungen beruhen. In Tab. 1 sind daher die Versuchsergebnisse der Hochtemperatur-Ammonolyse für die verschiedenen Iminotriorganylphosphorane den Elektronegativitäten der Organylgruppen gegenübergestellt. Die angegebenen Werte wurden von *Noltes*<sup>11)</sup> und *Thiele*<sup>12)</sup> aus der Lage von Charge-Transfer-Banden in 2,2'-Bipyridyl-Komplexen von Zinkdiorganylen abgeleitet.

Tab. 1. Versuchsergebnisse der Hochtemperatur-Ammonolysen

	$R_3P=NH$ R =	Anzahl der ammonolytisch gespaltenen P—C-Bindungen	Reaktionsprod. der Ammonolyse	$\chi_R$	$pK_a$
1	CH <sub>3</sub>	0	$[(CH_3)_3P=N]K$	2.13	39
2	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0	$[(c-C_6H_{11})_3P=N]K$	1.96	45
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	$\left[ \begin{array}{c} N & H & N \\    &   &    \\ (C_2H_5)_2P-N-P(C_2H_5)_2 \end{array} \right] K_2$ 6	2.10	40.5
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	$\left[ \begin{array}{c} NH & N \\   &    \\ C_6H_5P-N-PC_6H_5 \\    &   &   \\ N & H & NH \end{array} \right] K_4$ 7	2.38	37
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	3	$[N=P(NH)_3]K_4 \cdot 1/2 NH_3$ 8	1.98	35

Setzt man voraus, daß die Elektronegativitäten der Organylgruppen in den Phosphoranen sich zueinander ähnlich verhalten wie in den Zinkdiorganylen, so zeigen sich in der Tat bei den Verbindungen 2, 3 und 4 signifikante Parallelen zwischen den Elektronegativitäten und dem Verlauf der Ammonolysereaktion. Während die Cyclohexylverbindung mit dem niedrigsten Elektronegativitätswert des Organylrestes nicht angegriffen wird, werden in der Äthylverbindung mit mittlerer Elektronegativität eine und in der Phenylverbindung mit der höchsten Elektronegativität zwei Phosphor-Kohlenstoffbindungen gespalten. Daß die Methylgruppe trotz etwa gleicher Elektronegativität wie die Äthylgruppe nicht abgespalten wird, läßt sich möglicherweise mit einer Anreicherung negativer Ladung am Phosphor infolge eines besonders ausgeprägten Hyperkonjugationseffektes im Falle der Methylverbindung erklären. Völlig unerwartet erscheint jedoch die leichte und vollständige Abspaltung der Benzylgruppen. Für diese Sonderstellung der Benzylverbindung bei der Ammonolyse müssen offensichtlich andere Faktoren als die Elektronegativität eine Rolle spielen.

Da für den Mechanismus der nucleophilen Verdrängung der Organylreste<sup>7</sup> die Abspaltung von Carbanionen angenommen werden muß, dürfte deren Stabilität einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion haben. Als Maß für die

<sup>11)</sup> J. G. Noltes und J. W. G. van den Hurk, J. Organomet. Chem. 3, 225 (1965).

<sup>12)</sup> K. H. Thiele, H. Rau, U. Ehrhardt und S. Wilcke, Z. Anorg. Allg. Chem. 364, 270 (1969).

Carbanionstabilität enthält Tab. 1 die  $pK_a$ -Werte der entsprechenden Kohlenwasserstoffe (die Werte sind der sogenannten MSAD-Reihe entnommen und beruhen auf einer Kombination thermodynamischer und kinetischer Daten<sup>13)</sup>). Das Benzyl-Anion zeichnet sich danach durch besondere Stabilität aus, was seine Sonderstellung bei Ammonolysereaktionen erklären könnte.

Grundlegende Unterschiede zeigen sich auch im Verhalten von Iminotribenzylphosphoran und dem der übrigen untersuchten Iminophosphorane gegenüber der Einwirkung von Amid-Ionen bei tiefen Temperaturen.

Die NH-Gruppe aller Iminophosphorane zeigt gegenüber hinreichend starken Basen, wie z. B. Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, saures Verhalten. Es gelingt daher, bei tiefen Temperaturen die *N*-Kaliumsalze präparativ darzustellen oder mindestens, wie im Falle des schwächer NH-aciden Iminotriphenylphosphorans, ihre Existenz im Gleichgewicht mit undissoziiertem Iminophosphoran durch konduktometrische Titration mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak nachzuweisen.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der konduktometrischen Untersuchungen zur Existenz der *N*-Kaliumsalze von Iminotriorganylphosphoranen für die Äthyl- und die Phenylverbindung. Aufgetragen ist die Leitfähigkeit einer Lösung in flüssigem Ammoniak als Funktion der zugesetzten Menge Kaliumamid, wobei jeweils von den Aminotriorganylphosphoniumchloriden ausgegangen wurde. Beide Kurven zeigen Knickpunkte für die Deprotonierung des Aminophosphoniumsalzes zum Iminophosphoran nach Zusatz der äquimolaren Menge

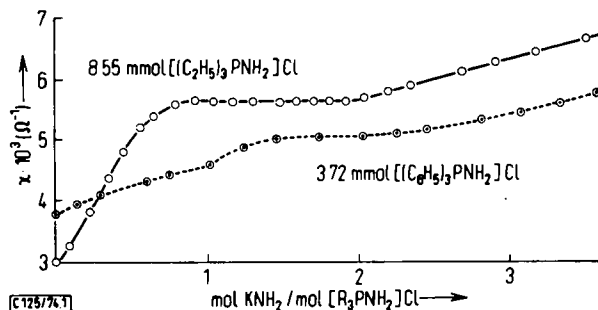
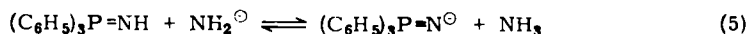


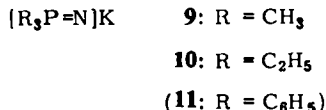
Abb. 1. Konduktometrische Untersuchung der Reaktion von  $[R_3PNH_2]Cl$  mit  $KNH_2$  in flüssigem  $NH_3$  bei  $-70 \pm 1^\circ C$

$KNH_2$ . Im Gegensatz zur Leitfähigkeitskurve der Äthylverbindung findet man jedoch für die Phenylverbindung keinen dem *N*-Kaliumsalz entsprechenden Knickpunkt bei Zusatz der doppelten molaren Menge  $KNH_2$ . Die Leitfähigkeit ändert sich vielmehr kontinuierlich, wobei der Anstieg zunächst relativ gering ist, und erst bei einem größeren  $KNH_2$ -Überschuß die erwartete lineare Abhängigkeit von der Konzentration gefunden wird. Ein solcher Verlauf der Leitfähigkeitskurve deutet auf ein Solvolysegleichgewicht zwischen Iminophosphoran und Triphenylphosphorylidenamid-Ionen hin, das erst durch einen Überschuß von Amid-Ionen weitgehend zur Seite des Phosphorylidenamids verschoben wird.



<sup>13)</sup> D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, W. A. Benjamin Inc., New York 1965.

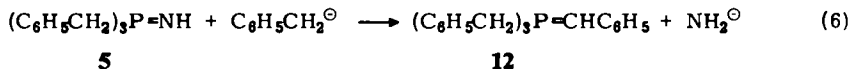
Die Isolierung eines reinen Kalium-triphenylphosphorylidenamids (**11**) aus flüssigem Ammoniak dürfte daher nicht möglich sein. Die Titrationskurven für Trimethyl- und Tri-cyclohexylaminophosphoniumchlorid entsprechen im Prinzip derjenigen für die Äthylverbindung, so daß man hier mit ähnlichen Verhältnissen bei der präparativen Darstellung der Kalium-triorganylphosphorylidenamide rechnen kann.



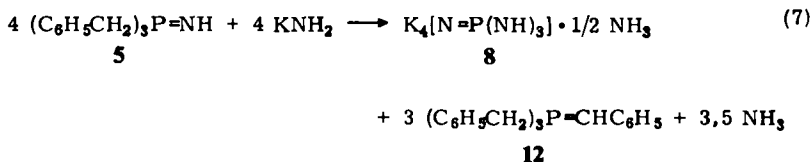
Isoliert wurden das Kalium-trimethyl- (**9**) und das -triäthylphosphorylidenamid (**10**). Es handelt sich um kristallisierte, farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Verbindungen. **10** zeigt als bemerkenswerte Eigenschaft gute Löslichkeit in absol. Benzol. Die kryoskopische Molekülmasse-Bestimmung in benzolischer Lösung ergab eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit. Bei hohen Konzentrationen entstehen offenbar Aggregate aus vier Molekülen **10**, bei unendlicher Verdünnung ergibt die Extrapolation den Wert für undissoziiertes **10**.

Weder die Iminotrialkylphosphorane noch die Phenylverbindung reagieren mit Amid-Ionen bei Temperaturen unterhalb 0°C unter ammonolytischer Spaltung von Phosphor-Kohlenstoffbindungen. Völlig andersartig verhält sich das Iminotribenzylphosphoran (**5**). Zwar entsteht auch hier bei -70°C zunächst das mit gelber Farbe gelöste *N*-Kaliumsalz, wie sich mittels der konduktometrischen Untersuchung der Reaktion mit Kaliumamid zeigen läßt. Die Lösung wird jedoch bei -70°C langsam, bei wenig höheren Temperaturen sehr schnell rot. Aus dieser roten Lösung fällt nach einiger Zeit das auch bei der Hochtemperatur-Ammonolyse erhaltene Azaphosphat **8** aus. Im Gegensatz zu der fast quantitativen Ausbeute bei 120°C beträgt die Ausbeute an **8** bei der Tieftemperatur-Ammonolyse jedoch maximal 25%. Außerdem läßt sich kein Toluol nachweisen, es muß also eine andersartige Abreaktion der freigesetzten Benzyl-Anionen erfolgen.

Aus der nach Abtrennen des Azaphosphats zurückbleibenden roten Lösung läßt sich Tribenzylbenzylidenphosphoran (**12**) isolieren. Seine Entstehung erklärt sich zwanglos aus einer Reaktion der bei der Ammonolyse von **5** freigesetzten Carbanionen mit überschüssigem Iminophosphoran im Sinne einer „Umylidierung“ zum Phosphor-Kohlenstoff-Ylid.



Somit kann man die vollständige Reaktionsgleichung für die Tieftemperatur-Ammonolyse von **5** wie folgt formulieren:



Entscheidend für diesen Reaktionsverlauf dürfte vor allem die Tatsache sein, daß das Phosphor-Kohlenstoff-Ylid **12** in hohem Maße resonanzstabilisiert ist. Da die Hochtemperatur-Ammonolyse von **5** quantitativ **8** und Toluol liefert, muß man annehmen, daß **12** unter diesen Bedingungen nicht mehr stabil ist. Die Reaktion dieses Ylids mit Kaliumamid bei hohen Temperaturen bietet damit neben der Ammonolyse von **5** eine zweite Möglichkeit zur Darstellung des Azaphosphats, was wir experimentell bestätigen konnten.

Nach den vorstehenden experimentellen Ergebnissen erklärt sich das nicht der Stellung der Benzylgruppe in der Elektronegativitätsreihe entsprechende Verhalten der Benzylverbindung bei der Ammonolyse aus dem von den übrigen Verbindungen abweichenden Reaktionsmechanismus. Ursache für den hier eingeschlagenen Weg über ein Phosphor-Kohlenstoff-Ylid als Zwischenstufe dürfte neben der Stabilität des Ylids die Tatsache sein, daß die aus der relativ großen Stabilität der Benzyl-Anionen folgende, verglichen mit den übrigen untersuchten Organylresten höhere Carbanion-Konzentration eine Umylidierung gemäß (6) begünstigt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Beihilfe.

### Experimenteller Teil

Die Aminotriorganylphosphoniumchloride wurden nach dem von *Appel*<sup>8)</sup> angegebenen Verfahren der Dreikomponentenreaktion von Phosphin, Tetrahalogenmethan und Amin aus tertiären Phosphinen und Tetrachlormethan in flüssigem Ammoniak als Aminkomponente dargestellt. Die Reaktion der Trialkylphosphine mit  $\text{CCl}_4$  setzt bei Erreichen der Reaktionstemperatur sehr plötzlich und stark exotherm ein. Um die Reaktion unter Kontrolle zu halten, sollten jeweils nur kleine Mengen umgesetzt und die Reaktionswärme durch intensive Kühlung abgeführt werden. Reaktionstemperaturen und Ausbeuten enthält Tab. 2.

Tab. 2. Darstellung und Eigenschaften von Aminotriorganylphosphoniumchloriden

$\text{R}_3\text{P}$ R =	Reakt.- Temp. (°C)	Ausb. %	$[\text{R}_3\text{PNH}_2]\text{Cl}$
$\text{CH}_3$	-50	91	farblose, hygroskop. Krist., Schmp. 121°C
$\text{C}_2\text{H}_5$	-50	96	hygroskop. Krist., Schmp. 108°C
$\text{C}_6\text{H}_5$	0	78	farblose Krist. Schmp. 236°C (Lit. 236°C <sup>14)</sup> )
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0	83	isoliert als Additionsprodukt mit Imin: $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{PNH}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{PNH}$ Schmp. 170°C

*Aminotricyclohexylphosphoniumchlorid* wurde nach *Sisler*<sup>7)</sup> durch Einleiten von Chloramin in eine äther. Lösung von Tricyclohexylphosphin erhalten. Farblose Kristalle, Schmp. 256°C, Ausb. 81%. Löslich in Wasser, in kaltem Wasser keine Hydrolyse! (Alle übrigen Aminophosphoniumchloride zeigen leichte Hydrolyse der P-N-Bindung.) — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -53.8$  ppm.

<sup>14)</sup> R. *Appel* und A. *Hauss*, Chem. Ber. **93**, 405 (1960).

Die *Deprotonierung der Aminotriorganylphosphonium-Salze* erfolgte mit der äquimolaren Menge  $\text{KNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$ . In  $\text{NH}_3$  lösliche Iminophosphorane wurden durch Filtrieren der Lösung vom ausgefallenen  $\text{KCl}$  getrennt, in  $\text{NH}_3$  unlösliche Produkte ließen sich nach Abdampfen des  $\text{NH}_3$  mit absol. Benzol extrahieren. Von den dargestellten Iminotriorganylphosphoranen sind die Benzyl- und Cyclohexylverbindung bisher nicht beschrieben.

*Iminotribenzylphosphoran (5)*: Farblose Kristalle (aus Benzol), Schmp.  $193-195^\circ\text{C}$ , an feuchter Luft langsame Hydrolyse zu  $\text{NH}_3$  und Tribenzylphosphinoxid. Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 2.

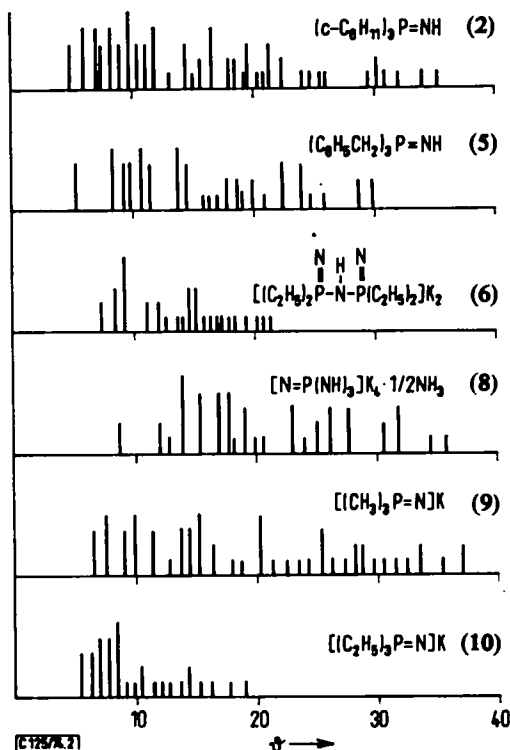


Abb. 2. Strichdiagramme von Debye-Scherrer-Aufnahmen.  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung

*Iminotricyclohexylphosphoran (2)*: Farblose Kristalle (Subl.  $140^\circ\text{C}/1$  Torr), Schmp.  $149^\circ\text{C}$ , Hydrolyse nur in siedendem Wasser.

2 aus *Tricyclohexylphosphinsulfid*: 0.882 g (2.8 mmol)  $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{PS}$  und 0.311 g (5.6 mmol)  $\text{KNH}_2$  wurden in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz in 10 ml flüss.  $\text{NH}_3$  50 h auf  $120^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Iminophosphoran konnte durch Extraktion mit flüss.  $\text{NH}_3$  vom  $\text{K}_2\text{S}$  getrennt werden. Ausb. 85%. Schmp.  $149^\circ\text{C}$ .

$^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol, ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -36.5$  ppm. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $m \tau = 7.8$  bis  $8.8$ . — Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 2.

Die Trialkylphosphorylidenamide ließen sich entweder durch Reaktion der Iminophosphorane mit der äquimolaren Menge Kaliumamid oder durch Umsetzung der Aminophosphonium-Salze mit der doppelten molaren Menge Kaliumamid darstellen.



**Kalium-trimethylphosphorylidenamid (9):** 1.59 g (12.5 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{PNH}_2]\text{Cl}$  wurden mit 1.38 g (25 mmol)  $\text{KNH}_2$  in 10 ml flüss.  $\text{NH}_3$  versetzt. Nach 2 h wurde bei  $0^\circ\text{C}$  vom  $\text{KCl}$ -Niederschlag abfiltriert. **9** kristallisierte beim Kühlen der Lösung auf  $-70^\circ\text{C}$  aus. Farblose Kristalle, in trockenem Zustand pyrophor. Ausb. 1.35 g (84%). Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 2.

$\text{K}[\text{C}_3\text{H}_9\text{NP}]$  (129.2) Ber. C 27.89 H 7.02 K 30.27 N 10.84 P 23.98  
Gef. C 27.61 H 7.19 K 30.87 N 10.96 P 23.69

**Kalium-triäthylphosphorylidenamid (10):** Darstellung analog **9** aus 1.60 g (9.4 mmol)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNH}_2]\text{Cl}$  und 1.04 g (18.8 mmol)  $\text{KNH}_2$ . Ausb. 1.42 g (88%). **10** fiel bei  $-70^\circ\text{C}$  aus flüss.  $\text{NH}_3$  in Form blaßgelber, stark hygroskopischer Kristalle an. Löslich in Benzol.

$^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol):  $\delta = 13$  ppm. Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 2.

$\text{K}[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NP}]$  (171.3) Ber. C 42.08 H 8.83 K 22.83 N 8.18 P 18.08  
Gef. C 42.13 H 9.20 K 22.80 N 8.38 P 18.05

**Versuch zur Darstellung von Kalium-triphenylphosphorylidenamid (11):** Iminotriphenylphosphoran wurde mit der Lösung der äquimolaren Menge  $\text{KNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$  20 h bei  $0^\circ\text{C}$  behandelt. Der nach Abdampfen des  $\text{NH}_3$  verbliebene Rückstand wurde elementaranalytisch untersucht: Gef. C 67.68 H 4.86 K 12.25 N 5.71 P 9.70. Aus dem Atomverhältnis  $\text{P}:\text{K}:\text{N} = 1:1:1.3$  folgt, daß es sich um ein Gemisch von **11** mit den Ausgangsprodukten handelt. 70% des eingesetzten Iminophosphorans liegen als *N*-Kaliumsalz **11** vor, 30% als freies Imin.

**Tiefemperatur-Ammonolyse von Iminotribenzylphosphoran (5):** 1.00 g (3.1 mmol) **5** wurde mit 0.937 g (17 mmol)  $\text{KNH}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  in flüss.  $\text{NH}_3$  zur Reaktion gebracht. Aus der tiefroten Lösung kristallisierte nach einiger Zeit ein feiner, gelblicher Niederschlag aus. Nach 10 h wurde filtriert und mehrmals mit flüss.  $\text{NH}_3$  gewaschen. Ausb. 23%, bezogen auf eingesetztes **5**. Das Ammonolyseprodukt enthielt noch 2.15% Kohlenstoff, Debye-Scherrer-Diagramm und chemische Eigenschaften stimmten jedoch mit denen des unten beschriebenen Tetraazaphosphats **8** überein.

Aus der roten Mutterlauge ließ sich Tribenzylbenzylidenphosphoran (**12**) in 71 proz. Ausb. isolieren. Chemische Eigenschaften sowie IR- und NMR-Spektren stimmten mit denen einer nach Wittig<sup>15)</sup> aus Tetrabenzylphosphoniumchlorid und Phenyllithium hergestellten Vergleichsprobe überein.

**Hochtemperatur-Ammonolysen:** Als Reaktionsgefäße für diese Umsetzungen dienten Stahlautoklaven mit Glaseinsatz. Zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurden nach dem Ende der Reaktion  $\text{NH}_3$  und die entstandenen Kohlenwasserstoffe abdestilliert. Der überschüssige  $\text{KNH}_2$  enthaltende Rückstand wurde unter Absolutbedingungen in eine geeignete Apparatur übergeführt und mit flüssigem  $\text{NH}_3$  ausgewaschen.

**Kalium-tetraäthyltriazadiphosphinat (6):** 1.66 g (9.7 mmol) **10** und 0.83 g (15 mmol)  $\text{KNH}_2$  wurden in 40 ml flüss.  $\text{NH}_3$  60 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Ende der Reaktion konnten 190 ml Äthan (auf Normalbedingungen reduziert, 87%) über verd. Schwefelsäure aufgefangen und gaschromatographisch identifiziert werden. Das Reaktionsprodukt wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  zur Entfernung von überschüssigem  $\text{KNH}_2$  mehrmals mit flüss.  $\text{NH}_3$  ausgewaschen. Anschließend wurde zur Abtrennung geringer Mengen unlöslicher polymerer Produkte durch Erwärmen auf  $0^\circ\text{C}$  gelöst, filtriert und bei  $-70^\circ\text{C}$  wieder auskristallisiert. Ausb. 1.19 g

<sup>15)</sup> G. Wittig, *Experientia* **12**, 41 (1956).

(82%). Feinkristallines, farbloses Salz, stark hydrolyseempfindlich. Debye-Scherrer-Diagramm s. Abb. 2.

$K_2[C_8H_{21}N_3P_2]$  (299.4) Ber. C 32.09 H 7.07 K 26.12 N 14.03 P 20.69  
Gef. C 32.17 H 6.94 K 26.10 N 14.02 P 20.42

Vorsichtige Hydrolyse von **6** mit feuchtem  $N_2$  lieferte neben  $NH_3$  Diäthylphosphinsäure, die als Silbersalz gefällt und identifiziert wurde.

*Ammonolyse von Tribenzylbenzylidenphosphoran (12):* 2.00 g (5.1 mmol) **12** wurden mit 1.55 g (28 mmol)  $KNH_2$  in 40 ml flüss.  $NH_3$  45 h bei  $120^\circ C$  umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich 1.8 g Toluol (97%) abdestillieren. Nach Auswaschen mit flüss.  $NH_3$  bei  $-50^\circ C$  wurden 1.22 g (94%) *Tetrakalium-tetraazaphosphat (8)* als feinkristallines, pyrophores Produkt erhalten. Das Debye-Scherrer-Diagramm stimmte mit dem der durch Hochtemperatur-Ammonolyse aus **5** erhaltenen Verbindung überein (s. Abb. 2).

$K_4[H_3N_4P] \cdot 1/2 NH_3$  (255.0) Ber. K 61.35 N 24.73 P 12.15  
Gef. K 61.13 N 24.61 P 12.23

*Konduktometrische Untersuchungen:* Zu einer Lösung bzw. Suspension der Aminotriorganylphosphoniumchloride wurden in einer Rührapparatur unter Argon portionsweise abgewogene Mengen  $KNH_2$  gegeben. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte bei  $-70 \pm 1^\circ C$  zwischen Platinelektroden mit Wechselstrom von 1000 Hz (Meßgerät: Philips PR 9500).

[125/74]