

Synthese von Phosphorsäurediester- und Phosphinsäure-triphenylphosphoranylidenamiden¹⁾

Rolf Appel* und Heinz Einig

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

Eingegangen am 10. September 1974

Phosphorsäure-diester-amide und Phosphinsäure-amide **1** reagieren mit Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff überwiegend unter P–N-Verknüpfung zu Phosphorsäurediester (Phosphinsäure)-triphenylphosphoranylidenamiden **4**. In zwei Fällen (**1c,g**) wurde dagegen eine Dehydratisierung zu Cyclophosphazenen **3** beobachtet.

Synthesis of *N*-Triphenylphosphoranylidene Derivatives of Phosphoric Acid Diester Amides and Phosphinic Amides¹⁾

Phosphoric acid diester amides and phosphinic amides **1** react with triphenylphosphine and carbon tetrachloride to give P–N bonding as in phosphoric acid diester (phosphinic acid) triphenylphosphoranylidenamides **4**. On the contrary in two cases (**1c,g**) cyclophosphazenes **3** as dehydration products are obtained.

Bei früheren Untersuchungen konnten wir zeigen, daß organische Säureamide (Thioamide) unter der Einwirkung von Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff, Wasser (Schwefelwasserstoff) abspalten. Dabei entstehen aus Carbonsäuren Nitrile²⁾, aus Formamiden Isocyanide³⁾ und aus *N,N'*-disubstituierten Harnstoffen Carbo-diimide⁴⁾.

Im Unterschied dazu reagieren Schwefelsäure-amide und Sulfonsäure-amide unter P–N-Verknüpfung^{5,6)}.

Angeichts dieser Befunde war es von Interesse, die Reaktionen im Dreikomponentensystem Phosphin/Tetrachlorkohlenstoff/Phosphorsäure-diester-amid (Phosphinsäure-amid) **1** zu untersuchen.

Im Falle einer P–N-Verknüpfung war im Sinne von Gl. (1) mit der Bildung von Aminophosphonium-chloriden **2** zu rechnen. Eine Abspaltung von Wasser (Schwefelwasserstoff) sollte dagegen entsprechend Gl. (2) zur Bildung von Phosphazenen **3** führen.

¹⁾ 20. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 19. Mitteil.: R. Appel und K. Warning, Chem. Ber. 108, 606 (1975).

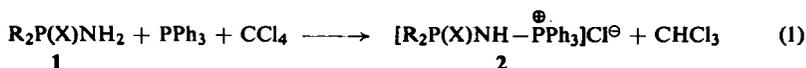
²⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1030 (1971).

³⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Angew. Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 132 (1971).

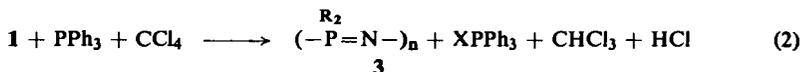
⁴⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1335 (1971).

⁵⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2250 (1971).

⁶⁾ R. Appel und H. Einig, Z. Naturforsch., im Druck.



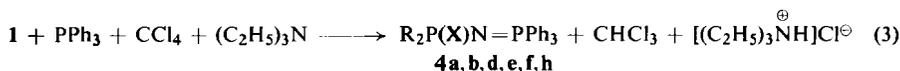
	R	X		R	X
a	OCH ₃	O	e	OC ₆ H ₅	O
b	OCH ₃	S	f	OC ₆ H ₅	S
c	OC ₂ H ₅	O	g	C ₆ H ₅	O
d	OC ₂ H ₅	S	h	C ₆ H ₅	S



Unsere Untersuchungen zeigten, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen hauptsächlich Reaktionsweg (1) eingeschlagen wird. Nur bei jeweils einem Vertreter der beiden Stoffklassen konnte eine Dehydratisierung festgestellt werden.

Bildung von Phosphorsäurediester(Phosphinsäure)-triphenylphosphoranylidenamiden **4**

Äquimolare Mengen von Triphenylphosphin, Tetrachlorkohlenstoff und Phosphorsäure-diester-amid **1a, b, d, e, f** bzw. Phosphinsäure-amid **1h** reagieren in Lösungsmitteln wie Acetonitril, Chloroform oder Dichlormethan bei 50°C im Verlauf weniger Stunden glatt unter P–N-Verknüpfung. Einige der primär entstehenden Aminophosphonium-chloride **2** spalten schon spontan, andere erst bei Basenzusatz Chlorwasserstoff ab; sie gehen dabei in die Iminphosphorane **4** über.



R-Schlüssel s. Gl. (1)

Über den Mechanismus dieser P–N-Verknüpfungsreaktion haben wir bereits früher mehrfach berichtet⁷⁾. Aus den dort angeführten Gründen empfiehlt es sich, mit einem etwa 20proz. Phosphinüberschuß zu arbeiten.

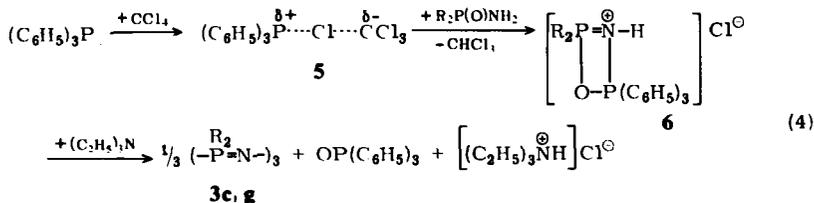
Die Identifizierung der bislang unbekannteren Verbindungen **4a, b, d, e, f** erfolgte durch spektroskopische Methoden, Elementaranalyse und Molekülmasse-Bestimmungen. Alle dargestellten Verbindungen lösen sich gut in Lösungsmitteln wie Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan oder Benzol. Sie sind wenig löslich in Petroläther und Diäthyläther, unlöslich in Wasser.

Bildung von Phosphazenen

Überraschenderweise konnten wir bei analog durchgeführten Experimenten mit Phosphorsäure-diäthylester-amid (**1e**) und Diphenylphosphinsäure-amid (**1g**) lediglich die entsprechend Gl. (2) gebildeten Cyclotriphosphazenderivate **3c, g** als niedermolekulare Verbindungen isolieren. Nach unseren bisherigen Kenntnissen über die Dreikomponentenreaktion Phosphin/Tetrachlorkohlenstoff/NH-acides Nucleophil

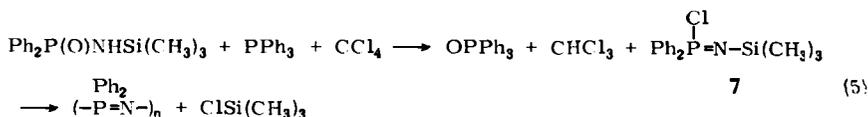
⁷⁾ Zusammenfassung der mechanistischen Studien: R. Appel und K. Warning, Chem. Ber. **108**, 606 (1975).

dürfte in diesem Fall der Charge-Transfer-Komplex **5** zunächst mit dem Säureamid unter Chloroformabspaltung und *O*-Phosphorylierung reagieren. Aus der salzartigen Zwischenverbindung **6** entsteht nach Abspaltung von Phosphinoxid und Chlorwasserstoff das Cyclotriphosphazen **3** (Gl. (4)).



R-Schlüssel s. Gl. (1)

Für den angenommenen Reaktionsverlauf spricht die Umsetzung von *N*-(Trimethylsilyl)diphenylphosphinsäure-amid mit Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff in Deuterioacetonitril als Lösungsmittel. Im Verlauf der Umsetzung verringert sich die Intensität des Silylsignals bei $\delta = 0.075$ ppm ständig, während gleichzeitig ein neues, intensives Signal bei $\delta = 0.35$ ppm entsteht, das eindeutig Trimethylchlorsilan zuzuordnen ist. Durch intra- oder intermolekulare Halosilankondensation der Zwischenverbindung **7** bildet sich nach Gl. (5) Trimethylchlorsilan.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Varian A 56/60 D bei 60 MHz und 38°C, innerer Standard TMS. — IR-Spektren: Perkin-Elmer, Typ 325. — Massenspektrum: Kombinierte GC-MS-Einheit der Fa. LKB Produkter, Bromma/Schweden, Typ 9000 S, 70 eV-Ionisationsquelle.

Ausgangsmaterialien

Phosphorsäure-dimethylester-amid⁸⁾, Thiophosphorsäure-dimethylester-amid⁹⁾, Phosphorsäure-diäthylester-amid⁸⁾, Thiophosphorsäure-diäthylester-amid⁹⁾, Phosphorsäure-diphenylester-amid¹⁰⁾, Thiophosphorsäure-diphenylester-amid¹¹⁾, Diphenylphosphinsäure-amid¹²⁾ und Diphenylthiophosphinsäure-amid¹³⁾ stellten wir nach Literaturangaben her. Diphenylphosphinsäure-trimethylsilylamid wurde aus Diphenylphosphinsäure-amid durch Umsetzung

⁸⁾ Analog zu M. Goehring und K. Niedenzu, Chem. Ber. **89**, 1768 (1956).

⁹⁾ N. N. Melnikov und A. G. Zenkevich, Zh. Obshch. Khim. **25**, 828 (1955) [C. A. **50**, 2415 d (1956)].

¹⁰⁾ R. W. Chambers und H. G. Khorona, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3749 (1958).

¹¹⁾ W. Autenrieth und O. Hildebrand, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 1094 (1898).

¹²⁾ N. Kreutzkamp und H. Schindler, Arch. Pharm. (Weinheim) **293**, 296 (1960).

¹³⁾ I. N. Zmurova, I. J. Wojcechovskaja und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **29**, 2083 (1959) [C. A. **54**, 8681 (1960)].

mit Trimethylchlorsilan unter Triäthylamin-Zusatz analog der Darstellung silylierter Schwefelsäure-amide¹⁴⁾ gewonnen. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel sind Handelsware, die nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und getrocknet wurden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphorsäurediester(Phosphinsäure)-triphenylphosphoranylidenamide 4

50 mmol (Thio-)Phosphorsäure-diester-amid bzw. Diphenylthiophosphinsäure-amid, 60 mmol Triphenylphosphin, 50 mmol CCl₄ und 50 mmol Triäthylamin werden in 50 ml Acetonitril (Dichlormethan, Chloroform) suspendiert und 5 h bei 50°C gerührt. Danach engt man die Lösung etwas ein und filtriert vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid ab. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wird der zurückbleibende Kristallbrei aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

Phosphorsäure-dimethylester-triphenylphosphoranylidamid (4a) konnte nur als Öl erhalten werden, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ. Ausb. 11.50 g (59.6%) Rohprodukt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.75 ppm (d, *J* = 11 Hz, CH₃), 7.3–7.8 (m, Ar-H). — MS (80°C, Direkteinlaß): Es werden nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. *m/e* = 385 (4%, M⁺), 355 (3%, M⁺–2 CH₃), 276 (100%, M⁺–(CH₃)₂O₃P), 109 (52%, M⁺–C₁₈H₁₅PN).

Thiophosphorsäure-dimethylester-triphenylphosphoranylidamid (4b): Ausb. 16.8 g (83.7%), Schmp. 140°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.6 ppm (d, *J* = 14 Hz, CH₃), 7.3–8.0 (m, Ar-H). — IR (KBr): 1295 cm⁻¹ (P=N).

C₂₀H₂₁NO₂P₂S (401.2) Ber. C 59.85 H 5.23 N 3.50 O 7.98 P 15.46 S 7.99
Gef. C 60.41 H 5.40 N 3.96 O 7.54 P 15.37 S 7.82
Mol.-Masse 403 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃)

Thiophosphorsäure-diäthylester-triphenylphosphoranylidamid (4d): Ausb. 19.1 g (89.0%), Schmp. 107°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 ppm (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 3.98 (dt, *J*(³¹P,H) = 9 Hz, *J* = 7 Hz, CH₂), 7.25–7.97 (m, Ar-H). — IR (KBr): 1220 cm⁻¹ (P=N).

C₂₂H₂₅NO₂P₂S (429.2) Ber. C 61.58 H 5.82 N 3.26 P 14.45 S 7.45
Gef. C 61.56 H 5.94 N 3.49 P 14.35 S 7.26
Mol.-Masse 423 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃)

Phosphorsäure-diphenylester-triphenylphosphoranylidamid (4e): Ausb. 22.1 g (88.5%), Schmp. 139°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1 – 7.4 ppm (m, Ar-H). — IR (KBr): 1290 cm⁻¹ (P=N).

C₃₀H₂₅NO₃P₂ (509.2) Ber. C 70.72 H 4.91 N 2.75 P 12.18
Gef. C 70.63 H 4.99 N 2.71 P 13.31
Mol.-Masse 515 (kryoskop. in Benzol)

Thiophosphorsäure-diphenylester-triphenylphosphoranylidamid (4f): Ausb. 24.0 g (91.0%), Schmp. 174°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1–7.4 ppm (m, Ar-H). — IR (KBr): 1260 cm⁻¹ (P=N).

C₃₀H₂₅NO₂P₂S (525.3) Ber. C 68.57 H 4.76 N 2.67 P 11.81 S 6.09
Gef. C 68.91 H 5.04 N 2.87 P 11.54 S 6.03
Mol.-Masse 521 (kryoskop. in Benzol)

¹⁴⁾ R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber., im Druck.

Diphenylthiophosphinsäure-triphenylphosphoranylidenamid (4h): Ausb. 16.76 g (68.0%), Schmp. 178°C (Lit.¹⁵): 179°C), Misch-Schmp. ohne Depression.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3–7.6 ppm (m, Ar-H). — IR (KBr): 1290 cm⁻¹ (P=N).

2,2,4,4,6,6-Hexäthoxy-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorin (3c): Eine Lösung von 15.3 g (100 mmol) Phosphorsäure-diäthylester-amid, 31.44 g (120 mmol) Triphenylphosphin, 15.3 g (100 mmol) CCl₄ und 10.1 g (100 mmol) Triäthylamin in 200 ml trockenem Dichlormethan läßt man 5–6 h bei Raumtemp. rühren. Danach wird vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Das zurückbleibende, halb feste Reaktionsgemisch aus Triphenylphosphinoxid und **3c** extrahiert man zweimal mit je 50 ml trockenem CCl₄, dampft die CCl₄-Phase ein, trennt von noch ausfallendem Phosphinoxid ab und destilliert i. Vak.; Ausb. 7.0 g (51.8%), Sdp. 110°C/0.05 Torr (Lit.¹⁶): Sdp. 115°C/0.1 Torr).

¹H-NMR: δ = 1.27 ppm (dt, *J* = 7 Hz, *J*(³¹P,H) = 3 Hz, CH₃), 3.74–4.35 (m, CH₂). — IR (CDCl₃): 1245 cm⁻¹ (P=N).

2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorin (3g): Eine Lösung von 10.8 g (50 mmol) Diphenylphosphinsäure-amid, 15.73 g (60 mmol) Triphenylphosphin, 7.7 g (50 mmol) CCl₄ und 5.05 g (50 mmol) Triäthylamin in 100 ml trockenem Dichlormethan rührt man 5 h bei 40°C, engt dann das Lösungsmittel etwas ein und filtriert vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid ab. Nach 2–3 h kristallisiert **3g** aus der Lösung in großen Kristallen aus. Durch weiteres Einengen der Lösung kann die Kristallisation vervollständigt werden. Ausb. 7.1 g (71.2%), Schmp. 222°C (Lit.¹⁷): 226–228°C). Die Substanz erwies sich als identisch mit einer authent. Probe¹⁸).

IR (KBr): 1185 cm⁻¹ (P=N).

¹⁵) R. A. Baldwin und R. M. Washburn, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4466 (1961).

¹⁶) S. Pantel und M. Becke-Goehring, Sechs- und achtegliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, S. 145, Springer Verlag, Berlin 1969.

¹⁷) S. Lit.¹⁶), S. 240.

¹⁸) R. Appel und G. Saleh, Chem. Ber. **106**, 3455 (1973).