

ALKALI-PHOSPHORVERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES VERHALTEN

LXVIII*. DIALKYLPHOSPHINO-BIS(DIMETHYLAMINO)METHANE

M. LISCHEWSKI, K. ISSLEIB und H. TILLE
Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/S. (DDR)
(Eingegangen den 28. September 1972)

SUMMARY

Dialkylphosphinobis(dimethylamino)methanes of the type $\text{HCPR}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, n-Bu}$) can be prepared from formamidinium salts as well as from aminal esters and alkali phosphides and from sec-phosphines. The compounds decompose

with halogen hydrides forming $\left[\text{HC} \begin{array}{c} \text{PR}_2 \\ \text{NMe}_2 \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ and $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{X}$ and the products

of their slow dismutation are $\text{HC} \begin{array}{c} (\text{PR}_2)_2 \\ \text{NMe}_2 \end{array}$ and $\text{HC}(\text{NMe}_2)_3$. The rate of the dismutation of e.g. $\text{HCPe}_2(\text{NMe}_2)_2$ and $\text{HCPe}_2(\text{NMe}_2)\text{OMe}$ is discussed in more details on the basis of their ^1H NMR spectra. ^1H and ^{31}P NMR data of $\text{HCPR}_2(\text{NMe}_2)_2$ are also given.

ZUSAMMENFASSUNG

Dialkylphosphino-bis(dimethylamino)methane des Typs $\text{HCPR}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, n-Bu}$) lassen sich sowohl aus Formamidiniumsalzen als auch Aminal-estern und Alkali-phosphiden sowie sek. Phosphinen darstellen. Die Verbindungen

sind oxydationsempfindlich, werden durch Halogenwasserstoff zu $\left[\text{HC} \begin{array}{c} \text{PR}_2 \\ \text{NMe}_2 \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ sowie $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{X}$ zersetzt und dismutieren allmählich zu $\text{HC} \begin{array}{c} (\text{PR}_2)_2 \\ \text{NMe}_2 \end{array}$ und $\text{HC}(\text{NMe}_2)_3$.

Der zeitliche Verlauf der Dismutation wird z.B. für $\text{HCPe}_2(\text{NMe}_2)_2$ und für $\text{HCPe}_2(\text{NMe}_2)\text{OMe}$ anhand der ^1H -NMR-Spektren näher verfolgt. Die ^1H - bzw. ^{31}P -Kernresonanzdaten von $\text{HCPR}_2(\text{NMe}_2)_2$ werden mitgeteilt.

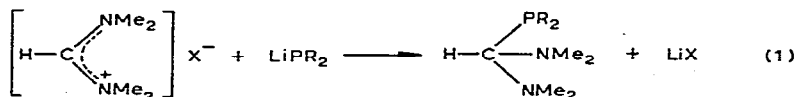
In Fortführung der Untersuchungen über Amino-phosphino-methane, von denen bisher Darstellung und Reaktionsverhalten der Verbindungen $\text{HC}(\text{PR}_2)_2\text{NMe}_2$

* LXVII. Mitt. siehe Ref. 1.

beschrieben wurden, galt es nun, auch jene des Typs $\text{HCPR}_2(\text{NMe})_2$ zu synthetisieren. Letztere sollten in Analogie zu Reaktionen zwischen Formamidiniumsalzen und Natriumalkoholat²⁻⁴, Lithiumphenyl⁴, Lithiumamiden⁵ bzw. Natriumdiäthylphosphit⁶ auch unter Einsatz der Alkaliphosphide MPR_2 oder durch Umsatz von Aminalestern mit MPR_2 sowie R_2PH mühelos zugänglich sein.

UMSETZUNG VON LiPR_2 MIT N,N,N',N' -TETRAMETHYLFORMAMIDINIUMSALZEN

Aus äquimolaren Mengen der Komponenten bilden sich in Äther bei tiefen Temperaturen ohne Auftreten von Nebenreaktionen die Dialkylphosphino-bis-(dimethylamino)methane (I)–(III). Für den Reaktionsverlauf gemäss Gl. (1) ist ohne Bedeutung, welche Salze des Tetramethylformamidins oder welche Alkali-phosphide zum Einsatz gelangen.



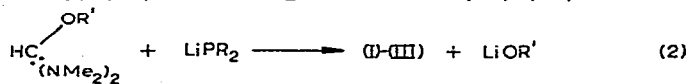
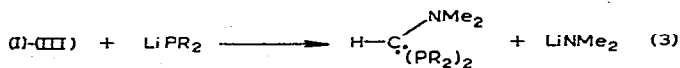
(I–III)

(X = Cl^- , CH_3SO_4^-)(I) R = CH_3 ; (II) R = C_2H_5 ; (III) R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$

Zur Synthese des Verbindungstyps analog (I)–(III) eignen sich nach orientierenden Versuchen beispielsweise auch $\text{LiP}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{LiP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{LiP}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$ oder $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nur mit dem Unterschied, dass letztere fest sind und die Abtrennung noch gewisse Schwierigkeiten bereitet. (I)–(III) hingegen, lassen sich aus der Lösung durch fraktionierte Destillation i.Vak. rein gewinnen. Sie repräsentieren farblose oxydationsempfindliche (I entzündet sich an der Luft) leicht bewegliche Flüssigkeiten mit phosphin- bzw. aminartigem Geruch. In organischen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Petroläther, Benzol, Tetrahydrofuran sind (I)–(III) gut löslich.

UMSETZUNG VON LiPR_2 BZW. HPR_2 MIT BIS(DIMETHYLAMINOALKOXY)METHAN

Die Darstellung von (I)–(III) ist auch unter Einsatz des Bis(dimethylamino)-methoxy- bzw. -tert-butylloxymethans mühelos möglich, zumal hier, verglichen mit den Reaktionen gemäss Gl. (1), ein homogener Reaktionsverlauf gewährleistet ist. Entscheidend für die Umsetzung nach Gl. (2) ist jedoch, dass die Zugabe des jeweiligen LiPR_2 zum Aminalester bei tiefen Temperaturen erfolgt, anderenfalls die primär gebildeten (I)–(III) mit LiPR_2 teilweise zu (IV)–(VI) nach Gl. (3) weiterreagieren.

(R' = CH_3 , $t\text{-C}_4\text{H}_9$)

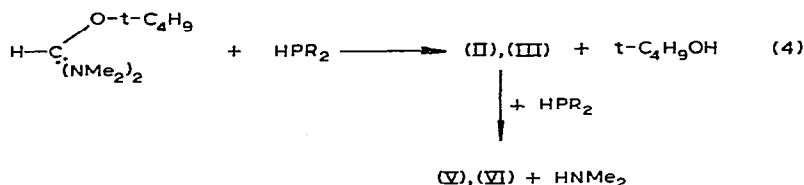
(IV)–(VI)

(IV) R = CH_3 ; (V) R = C_2H_5 ; (VI) R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$

Entsprechende Versuche bei Raumtemperatur zeigen, dass die hier gebildeten (I)–(III) anhand der NMR-Spektren durch (IV)–(VI), die vor kurzem näher beschrieben wurden¹, verunreinigt sind. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zwischen Aminalester und LiPR_2 bestätigen somit, dass zunächst rasch die Alkoxygruppe durch den Phosphidrest nucleophil verdrängt wird und ausschliesslich reine (I)–(III) resultieren, bevor bei gesteigerter Temperatur die Aminalgruppierung mit R_2P^- reaktiv wird. Eine weitere Substitution der Me_2N -Gruppe gemäss Gl. (3), um schliesslich zu $\text{HC}(\text{PR}_2)_3$ zu gelangen, liess sich auch unter verschiedensten Bedingungen nicht erzwingen.

Wegen ähnlicher Siedepunkte von I und Bis(dimethylamino)-tert-butyloxymethan wird zur Synthese von I der Methoxyvertreter eingesetzt.

Für die Darstellung von (II) und (III) können prinzipiell statt der Alkaliphosphide auch die entsprechenden sek. Phosphine verwendet werden, wengleich dieses Verfahren infolge zu geringer Ausbeuten und schwieriger destillativer Auftrennung der Ansätze ungeeignet ist. Aus äquimolaren Mengen Bis(dimethylamino)-tert-butyloxymethan und sek. Phosphin resultieren nach längerem Erwärmen auf 100° (II) und (III), die aufgrund der ^1H -NMR-Spektren durch V und VI verunreinigt sind, was folgendem Reaktionsverlauf entspricht.

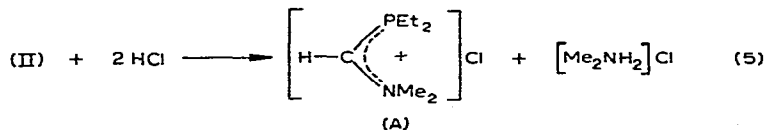


Die Existenz von (V) und (VI) in den Reaktionsansätzen, die ausserdem unveränderte Ausgangskomponenten enthalten, beweist, dass auch hier eine analog Gl. (3) ablaufende Sekundärreaktion auftritt. I lässt sich wegen des niedrigen Sdp. von $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ auf diesem Wege nicht gewinnen.

NMR-SPEKTREN UND EIGENSCHAFTEN VON (I–III)

Die Eigenschaften von (I)–(III) entsprechen jenen der Bis(diorganylphosphino)-dimethylaminomethane¹, was nicht nur hinsichtlich Löslichkeit, sondern auch Verhalten gegenüber Sauerstoff, Halogenwasserstoff und Lithium-butyl zutrifft.

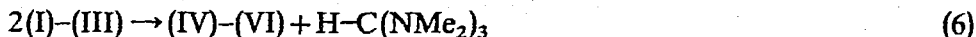
Gleich Aminalestern werden auch (I)–(III) durch Halogenwasserstoff gespalten. Für (II) wird diese Reaktion näher untersucht, wobei es aber nicht gelang, das gebildete Diäthylphosphino-dimethylamino-formamidylsalz (A) aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. In ätherischer Lösung entstehen aus (II) und äther. HCl in Äther nach Gl. (5) Salze gleicher Löslichkeitseigenschaften.



Versuche, ein Primärquartersatz $\left[\text{HC} \begin{array}{l} \text{PEt}_2 \\ \text{NMe}_2 \\ \text{NMe}_2^+ \\ \text{H} \end{array} \right] \text{Cl}^-$, das nach Gl. (5) als erster Reak-

tionsschritt zu diskutieren wäre, abzufangen oder aus A durch Umsalzen eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, scheiterten.

Die für Aminalester charakteristische Dismutation wird auch für (I)–(III) beobachtet. Schon bei Raumtemperatur erfolgt allmählich, wie sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen lässt, die Bildung von (IV)–(VI) und Tris(dimethylamino)methan Gl. (6).



Der zeitliche Verlauf der Dismutation wird am Beispiel von (II) unter Einbeziehen des früher dargestellten Diäthylphosphino-dimethylaminomethoxymethans¹ (B), welches in gleicher Weise gemäss Gl. (7) zerfällt, näher untersucht.

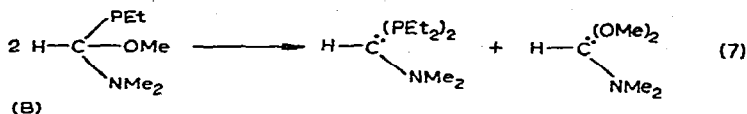


TABELLE 1 ZEITLICHER VERLAUF DER DISMUTATION VON (II) UND (B)

Zeiten	Prozentgehalt an Ausgangs-sowie Dismutationsprodukt								
	0 Std.	18 Std.	2 Tage	3 Tage	6 Tage	8 Tage	21 Tage	49 Tage	65 Tage
$\text{H-C} \begin{array}{l} \text{PEt}_2 \\ \text{NMe}_2 \\ \text{NMe}_2 \end{array}$ (II)	100	98	95.2	93.8	90.8	86.4	80.2	74.5	72.9
$\text{H-C} \begin{array}{l} \text{PEt}_2 \\ \text{PEt}_2 \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	0	1.2	2.5	3.3	5.2	8.5	10.5	12.5	14.0
$\text{H-C}(\text{NMe}_2)_3$	0	0.8	2.3	2.9	4.0	7.1	9.3	13.0	13.1
$\text{H-C} \begin{array}{l} \text{PEt}_2 \\ \text{OMe} \\ \text{NMe}_2 \end{array}$ (B)	100	27.5	8.0	4.6	3.0	1.7	0.6	—	—
$\text{H-C} \begin{array}{l} \text{PEt}_2 \\ \text{PEt}_2 \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	0	33.0	46.4	49.1	49.2	49.4	49.8	—	—
$\text{H-C} \begin{array}{l} \text{OMe} \\ \text{OMe} \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	0	39.5	45.6	46.3	47.8	48.9	49.6	—	—

In Anlehnung an entsprechende Untersuchungen über die Dismutation von Aminalestern⁷ wird auch hier der Reaktionsverlauf durch die quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Spektren (Aufbewahren von (II) und (B) in Messröhrchen mit TMS als innerem Standard und Messen der $\delta(\text{NMe}_2)$ -Signale nach verschiedenen Zeiten, verfolgt (vgl. Tab. 1).

Aus den Messergebnissen ist ersichtlich, dass (II) und (B) (gleiches trifft für andere analoge Verbindungen zu) metastabil sind und sich nach Gl. (6) und (7) in thermodynamisch stabilere Verbindungen umwandeln. Hierbei ist erwartungsgemäss (B) gegenüber (II) weit instabiler, was mit einer unterschiedlichen Dissoziation, (B) \gg (II), erklärlich wäre, wenn auch hier ein analoger Dismutationsmechanismus wie im Falle der Aminalester⁷ zugrunde gelegt wird.

TABELLE 2

NMR-DATEN VON (I)–(III)

Doz. Dr. Zschunke danken wir für die Anfertigung und Diskussion der NMR-Spektren

¹ H-NMR ^a	³¹ P-NMR ^b
<i>(I) ohne Lösungsmittel (TMS int.)</i>	
$\delta(\text{CH})$ 3.13 J 7 Hz	
$\delta(\text{NCH}_3)$ 2.50	+ 46.2 ppm
$\delta(\text{PCH}_3)$ 0.95 J 3 Hz	
<i>(II) ohne Lösungsmittel (TMS int.)</i>	
$\delta(\text{CH})$ 3.40 J 6 Hz	
$\delta(\text{NCH}_3)$ 2.53	+ 23.6 ppm
$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 0.90–1.50	
<i>(III) ohne Lösungsmittel (TMS int.)</i>	
$\delta(\text{CH})$ 3.38 J 6 Hz	
$\delta(\text{NCH}_3)$ 2.54	+ 29.3 ppm
$\delta(\text{C}_4\text{H}_9)$ 0.8–1.6	

^a chem. Verschiebung (δ gegen TMS) in ppm.

^b chem. Verschiebung gegen H₃PO₄ (85%)

Tabelle 2 enthält die NMR-Daten von (I)–(III). Zahl und relative Intensitäten der Signale beweisen die Richtigkeit der angegebenen Strukturformeln.

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die für (I)–(III) typischen Singulets der Protonen einer (CH₃)₂N-Gruppe. In (I)–(III) erscheint die Kopplung der Formylprotonen mit Phosphor als Dublett geringer Halbwertsbreite. Ein zweites Dublett ist auf die Kopplung ¹HC–³¹P der (CH₃)₂P-Gruppierung zurückzuführen. Frisch destilliert sind (I)–(III) spektroskopisch rein und zerfallen wie erwähnt allmählich. In Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen zeigen die ³¹P-NMR-Daten von (I)–(III) ein Signal im Bereich des dreibindigen Phosphors.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*

N,N,N',N'-Tetramethyl-formamidinium-chlorid⁸ bzw. -methylsulfat², Bis-

* Vgl. frühere Versuche.

(dimethylamino)-tert -butyloxy- sowie -methoxy-methan³, Lithiumdimethylphosphid $\cdot \frac{1}{2}$ Äther⁹, Diäthylphosphin und Di-n-butylphosphin¹⁰ werden nach bekannten Verfahren hergestellt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren dient ein "Varian HA 100" und die Messungen werden bei 100 MHz und 30° durchgeführt.

Dimethylphosphino-bis(dimethylamino)methan (I)

(a) Zu einer Suspension von 14.2 g *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidinium-chlorid in 300 ml abs. Diäthyläther werden unter stetem Rühren bei -50° im Laufe von 2 Std. über einen Krümmer 10.9 g $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Äther gegeben. Anschliessend rührt man 24 Std. bei -50° . Nach Abfiltrieren des farblosen Niederschlages und Abdestillieren des Äthers unter Normaldruck wird zweimal i. Vak. fraktioniert destilliert, Ausb. 5.1 g (30%).

(b) Analog (a) erhält man aus 19.6 g *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidinium-methylsulfat in 350 ml abs. Diäthyläther und 9.7 g $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Äther, 4.5 g (30%) (I).

(c) Wie zuvor werden 8.2 g Bis(dimethylamino)methoxy-methan, in 200 ml abs. Äther mit 6.5 g $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Äther umgesetzt, Ausb. 4.2 g (42%).

(I) Sdp. $56-57^\circ/12$ mm (Gef.: N, 17.12; P, 19.24. $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_2\text{P}$ ber.: N, 17.27; P, 19.09%).

Bis(dimethylamino)diäthylphosphinomethan (II)

(II) wird wie zuvor beschrieben dargestellt.

(a) Aus 10 g $\{\text{HC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}\text{Cl}$ in 300 ml abs. Äther und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (aus 6.6 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 73.5 mMol Li-n- C_4H_9 in n-Hexan bereitet) erhält man (II); Ausb. 4.4 g (32%).

(b) Aus 11.05 *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidinium-methylsulfat in 300 ml Äther und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (aus 4.7 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 52.2 mMol Li-n- C_4H_9) bildet sich II; Ausb. 3.8 g (38%).

(c) Zu einer Lösung von 7.1 g Bis(dimethylamino)-tert -butyloxy-methan in 200 ml Äther gibt man $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (aus 3.65 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 40.6 mMol Li-n- C_4H_9); Ausb. 3.1 g (40%).

(d) Ein Gemisch von 8.1 g Bis(dimethylamino)-tert -butyloxy-methan und 4.2 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ wird 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Abkühlen werden die unumgesetzten Ausgangsstoffe im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.2 g eines Gemisches von (II) und (V) (etwa gleiche Teile), was einer Ausbeute von ca. 7% von (II) entspricht. Siedepunktsbereich $90-118^\circ/6$ mm.

(II) Sdp. $74-75^\circ/5$ mm (Gef.: N, 14.83; P, 16.36. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}$ ber.: N, 14.72; P, 16.28%).

Bis(dimethylamino)dibutylphosphino-methan (III)

(a) 12.1 g *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidinium-chlorid in 300 ml abs. Diäthyläther werden mit $\text{LiP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (aus 12.9 g $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ und 88.2 mMol Li-n- C_4H_9) umgesetzt und wie üblich zu (III) aufgearbeitet. Ausb. 7.9 g (36%).

(b) Aus 9.2 g *N,N,N',N'*-Tetramethyl-formamidinium-methylsulfat in 300 ml Äther und $\text{LiP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (aus 6.3 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ und 43.2 mMol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) erhält man (III). Ausb. 5 g (47%).

(c) 10.2 g Bis(dimethylamino)-tert -butyloxymethan in 150 ml Äther lieferte mit $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PLi}$ (aus 8.6 g $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ und 58.7 mMol Li-n- C_4H_9) 5.7 g (39%) (III).

(d) 10.1 g Bis(dimethylamino)-tert -butyloxymethan und 8.5 g (n-C₄H₉)₂PH werden 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Die abgekühlte Mischung destilliert man fraktioniert i. Vak. 1. Fraktion: 14.2 g Gemisch von Dibutylphosphin und Bis(dimethylamino)-tert-butyloxymethan. Siedepunktsbereich 50–71°/15 mm. 2. Fraktion: 1.6 g Gemisch bestehend aus etwa gleichen Teilen (III) und (VI). Ausb. für (III) etwa 5%. Siedepunktsbereich 78–122°/0.07 mm.

(III) Sdp. 81–82°/0.35 mm (Gef. N, 11.19; P, 12.35. C₁₃H₃₁N₂P ber. N, 11.37; P, 12.57%).

Umsetzung von (II) mit HCl

Zu einer ätherischen Lösung von 4.5 g (II) gibt man unter Schütteln eine ätherische HCl-Lösung (1.7 g HCl). Unter leichter Erwärmung fällt ein weisslich-gelber Niederschlag aus. Substanzgemisch bestehend aus HC(PEt₂)NMe₂]Cl und Me₂NH₂]Cl wird abfiltriert und getrocknet. Cl-Bestimmung: gef. 27.40 ber. 27.00%.

LITERATUR

- 1 K. Issleib und M. Lischewski, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 297.
- 2 H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 353; *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1078.
- 3 H. Bredereck und Mitarb., *Chem. Ber.*, 101 (1968) 41.
- 4 D. H. Clemens und W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2588.
- 5 H. Bredereck, F. Effenberger und Th. Brendle, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 147; *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1885.
- 6 H. Gross und B. Costisella, *J. Prakt. Chem.*, 311 (1969) 925.
- 7 G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 51.
- 8 Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 760.
- 9 K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1852.
- 10 K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704.