

PHOSPHA-GUANIDINE

I. EINE NEUE VERBINDUNGSKLASSE MIT ZWEIFACH-KOORDINIERTEM DREIBINDIGEM PHOSPHOR

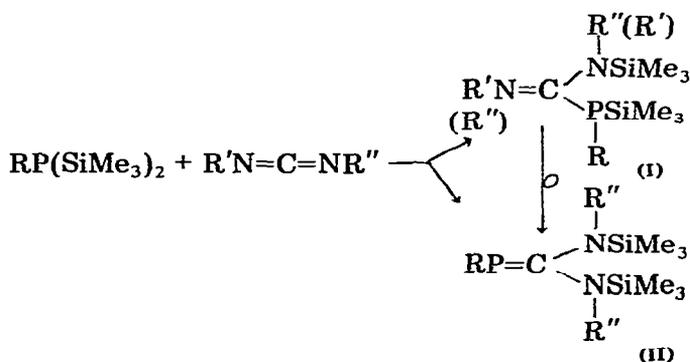
KURT ISSLEIB, HARRY SCHMIDT* und HINRICH MEYER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg, 402 Halle/Saale (D.D.R.)

(Eingegangen den 2. November 1979)

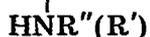
Summary

Bis-silylated phosphines react with carbodiimides giving phosphaguanidines through insertion into the P—Si-bond. Depending on the substituents R' and R'' the *N,P*-bis-silylated derivatives (I) or the *N,N'*-bis-silylated isomers (II) are formed, the latter results from *P,N*-silyl migration and formation of a P=C double bond.



(R = Me, Cy, t-Bu, Ph, *p*-Me₂NC₆H₄; R' = Alkyl, R'' = Aryl e.g. Cy, Ph, *p*-ClC₆H₄)

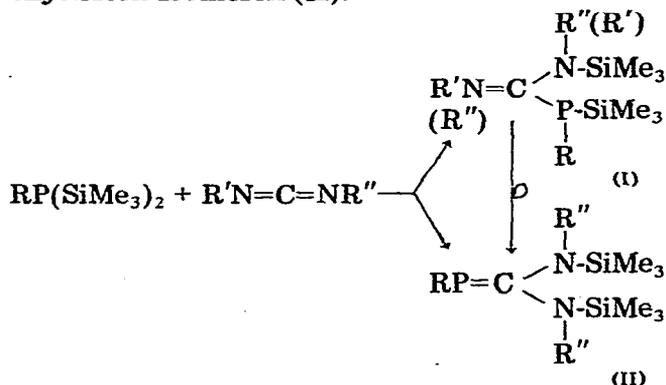
The structures of compounds I and II are discussed on the basis of their NMR spectra and the reaction with methanol leads to P—H-functional derivatives R(H)PC=NR''(R'). Treatment of RP(SiMe₃)₂ with PhN=C=O is also discussed.



* Vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry 1979, Halle/Saale (D.D.R.)

Zusammenfassung

Bis(trimethylsilyl) phosphine reagieren mit Carbodiimiden unter Einschub in eine P—Si—Bindung zu Phospha-guanidinen. In Abhängigkeit der Substituenten R' und R'' bilden sich entweder die N,P-bis-silylierten Derivate (I) oder durch P,N-Silylwanderung unter Ausbildung einer P=C-Doppelbindung die N,N'-bis-silylierten Isomeren (II).



(R = Me, Py, t-Bu, Ph, *p*-Me₂NC₆H₄; R' = Alkyl, R'' = Aryl z.B. Cy, Ph, *p*-ClC₆H₄)

Die Strukturen von I und II werden anhand NMR-spektroskopischer Befunde diskutiert. I und II liefern mit Methanol die PH-funktionellen Derivate R(H)PC=NR''(R'). Ausserdem wird die Umsetzung von RP(SiMe₃)₂ mit



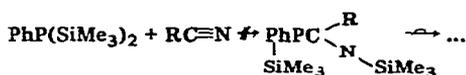
PhN=C=O beschrieben.

In Fortsetzung der Untersuchungen zur Bildung der Phosphaamide [1], wobei unter Umhybridisierung an Phosphor und Stickstoff im Sinne einer Silylgruppenwanderung gemäss Gl. 1 ein weiterer Verbindungstyp mit *sp*²-hybridisiertem



Phosphor resultiert, war zu beobachten, dass sich entsprechende Systeme durch Wechselwirkung mehrfach silylierter Phosphine mit arylsubstituierten Carbodiimiden bilden. Derartige Insertionsreaktionen * kumulierter Doppelbindungen in P—Si Bindungen verlaufen allgemein nach Gl. 2, wenn monosilylierte tert.-Phosphine eingesetzt werden [2].

* Die hypothetische Reaktion zwischen Nitrilen und Silylphosphinen z.B. gemäss

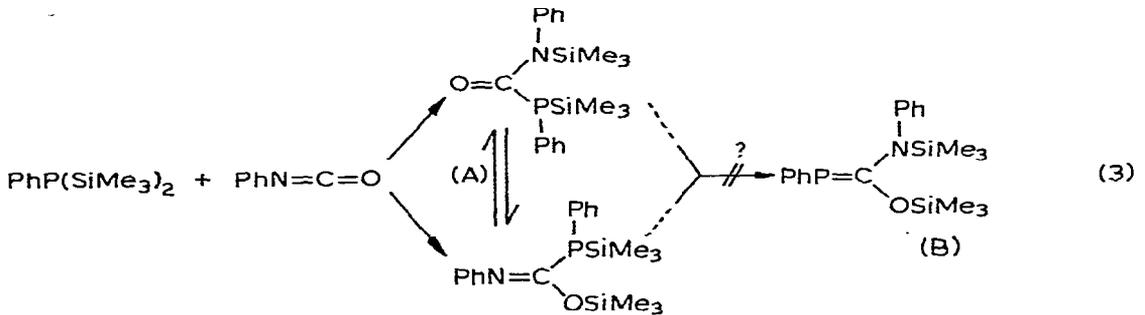


liess sich nicht realisieren. Nach orientierenden Versuchen war unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine Addition des Silylphosphins an die die C≡N-Bindung zu beobachten.



(X, Y z.B. = CH₂, O; O, O; S, S; RN, RN; ... R = Alkyl, Aryl)

In gleicher Weise reagiert das Bis(trimethylsilyl)-phosphin mit Phenylisocyanat [3], wobei in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen unterschiedliche Mengen des Isomerengemisches von A entstehen Gl. 3.

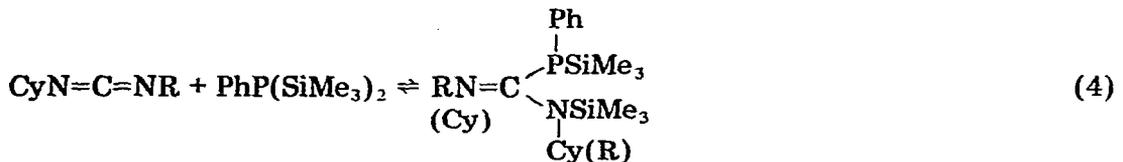


Während sich die Umwandlung beider Isomeren von A (*N*(Si)/*O*(Si)) ¹H-NMR-spektroskopisch gut verfolgen lässt, konnte eine Folgereaktion von A im Sinne einer 1,3-*P,N*-Silylverschiebung zu B weder ¹H- [3] noch ³¹P-NMR-spektroskopisch sicher nachgewiesen werden, wenngleich in A stets zu etwa 5% die Existenz einer nicht isolierbaren Verbindung mit einer für eine P=C-Bindung charakteristischen ³¹P-Tieffeldverschiebung (+57 ppm) zu beobachten war [4].

Analog PhN=C=O reagieren auch alkyl- bzw. alkyl-aryl-substituierte Carbodiimide mit PhP(SiMe₃)₂ zu den entsprechenden *N,P*-bis-silylierten Phospha-guanidinen:



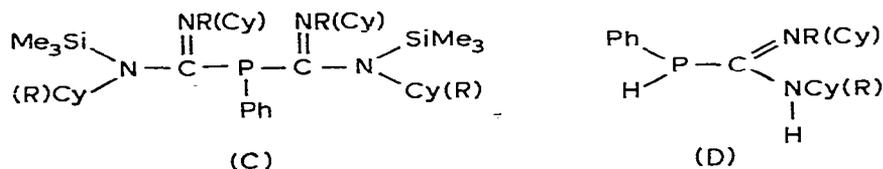
Im Falle des *N,N'*-Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimides unterbleibt eine derartige Additionsreaktion. Für dicyclohexyl- sowie cyclohexyl-phenyl-substituierte Carbodiimide werden die Umsetzungen näher verfolgt, wobei gemäss Gl. 4 die Phospha-guanidine Ia und Ib entstehen.



(Ia, R = Cy; Ib, R = Ph)

Dass es sich eindeutig in Ia und Ib um Phospha-guanidine mit tert.-Phosphinphosphor handelt, folgt aus den ³¹P-NMR-Daten mit für Ia -64 ppm und für Ib -66

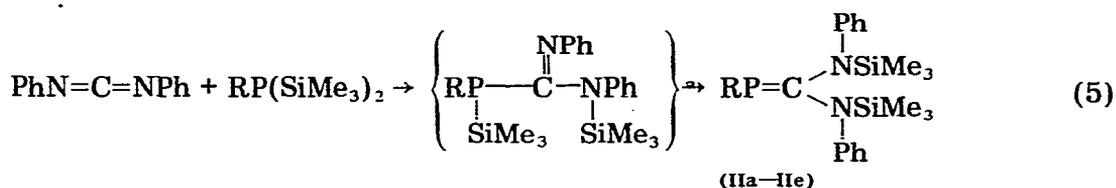
ppm. In Nebenreaktionen wird Zweitsubstitution am Phosphor zu C beobachtet.



Die Methanolyse von Ia und Ib verläuft unter Spaltung der P—Si- sowie N—Si-Bindungen zu den entsprechenden sek. Phosphinderivaten (D).

Phospha-guanidine mit P=C-Bindung

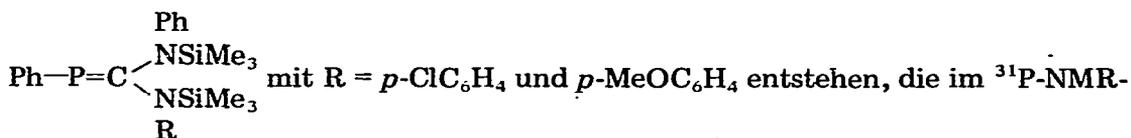
Werden statt cyclohexyl- die diarylsubstituierten Carbodiimide mit Bis(trimethylsilyl)-organophosphinen umgesetzt, so ist auch hier generell im ersten Reaktionsschritt der Einschub des Heterokumulens in eine P—Si-Bindung zu diskutieren. In Analogie zu den Phospha-amidinen [1] sind ebenfalls die primär gebildeten *P*-silylierten Zwischenprodukte nicht fassbar und unterliegen der 1,3-*P,N*-Silylwanderung zu den *N,N'*-Bis-(trimethylsilyl)-phospha-guanidinen (II) mit sp^2 -hybridisiertem Phosphor. Der Reaktionsverlauf für das zunächst vorwiegend eingesetzte *N,N'*-Diphenylcarbodiimid mit verschiedenen substituierten Bis-silylphosphinen entspricht Gl. 5.



(IIa, R = Me; IIb, R = Cy; IIc, R = *t*-Bu; IId, R = Ph; IIe, R = *p*-Me₂NC₆H₄)

Die Substituenten R in RP(SiMe₃)₂ haben, wie NMR-spektroskopische Betrachtungen belegen, keinen Einfluss auf die *P,N*-Silylverschiebung. Über den Einsatz von HP(SiMe₃)₂ und P(SiMe₃)₃ mit RN=C=NR wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Der allgemein gültige Reaktionsverlauf nach Gl. 5 für Diarylcarbodiimide wird z.B. durch Einsatz von *p*-ClC₆H₄N=C=NPh und *p*-MeOC₆H₄N=C=NPh belegt, wobei isomere Phospha-guanidine

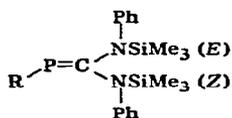


Spektrum die charakteristischen Tieffeldlagen von +123 bis +127 bzw. +120 bis +123 für Phosphor der K.Z. 2 aufweisen. Während Einzelheiten hierzu an anderer Stelle diskutiert werden sollen, seien hier die NMR-Daten von IIa–IIe näher betrachtet.

In den ³¹P-NMR-Spektren werden Resonanzen im für zweifach-koordinierte

TABELLE 1

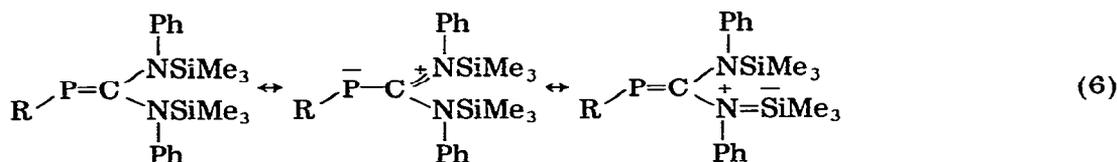
NMR-DATEN VON IIa–IIe



Subst.	R	¹ H-NMR (ppm/Hz) (Si–C–H)		R	³¹ P-NMR (ppm) (P=C)
		E	Z		
IIa	Me	0.43/2	0.12	1.5/1 (d)	+116
IIb	Cy	0.48/1.5	0.22	nicht ausgew.	+148
IIc	t-Bu	0.51/2	0.2	1.45/11 (d)	+170
IId	Ph	0.54/1.5	−0.08	nicht ausgew.	+121
IIe	p-Me ₂ NC ₆ H ₄	0.57/2	0.06	2.5 (s)	+126

Phosphine typischen Bereich registriert (vgl. Tab. 1). In Abhängigkeit der *P*-Substituenten liegen die Verschiebungen zwischen +116 ppm für IIa und +170 ppm für IIc, was eine deutliche Verschiebung nach tieferem Feld in Abhängigkeit zunehmender sterischer Beanspruchung anzeigt. Ebenfalls charakteristisch ist das für den Doppelbindungskohlenstoff registrierte Tieffelddoublett z.B. in IId (¹³C-NMR: +190 ppm/¹J(P–C) 47 Hz).

In den ¹H-NMR-Spektren werden im Silylprotonenbereich zwei Signale gleicher Intensität (vgl. Tab. 1) z.B. für IId bei −0.08 und +0.54 ppm registriert. Betrachtungen an Dreidringmodellen zeigen unter der Annahme eines Bindungswinkels am Phosphor von nahe 105°*, dass die dem *P*-Substituenten *Z*-ständige Gruppierung infolge sterischer Beeinflussung aus der RP=C-Ebene gedreht ist, was eine verminderte Wechselwirkung zwischen π-Elektronen der P=C-Bindung und Stickstoffelektronenpaar bedingt. Bindungsverstärkung der N–Si-Bindung über eine *d*–*p*–π-Wechselwirkung ist aber möglich. Andererseits ist für die *E*-Gruppierung eine sterische Behinderung nicht abzuleiten. Die angegebenen Grenzstrukturen lassen, wie die Bindungsbeschreibung für IIa–IIe gemäss Gl. 6

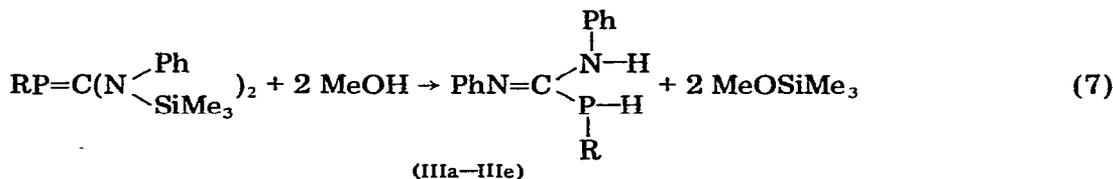


veranschaulicht, die grosse Differenz der ¹H-Resonanzen beider Silylgruppen verstehen. Gestützt wird diese Interpretation auch durch die Aufspaltung des Tieffeldsignals von 1.5 Hz als Folge der Kopplung der Trimethylsilylprotonen der *E*-Gruppierung mit dem Phosphor, ein Ergebnis, das nur dann eine Wechselwirkung in dieser Grösse zulässt, wenn P-Elektronenpaar und koppelnde Gruppe auf der selben Seite der Doppelbindung stehen [7].

* Ein R–P–C-Winkel in dieser Grössenordnung liegt nach Röntgenstrukturanalysen in offenkettigen zweifach-koordinierten dreibindigen Phosphinen vor [5,6].

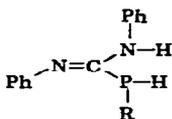
Methanolyse von IIa–IIe

IIa–IIe sind in geringem Masse hydrolyseempfindlich. Die gezielte Methanolyse führt unter Freisetzung von MeOSiMe_3 zur Abspaltung beider Silylgruppen. Im Sinne einer Tautomerisierungsreaktion werden als Endprodukt die P–H-funktionellen sek. Phospha-guanidine IIIa–IIIe gebildet Gl. 7.



Die Strukturen von IIIa–IIIe sind durch Dubletts im Erwartungsbereich für sek.-Phosphine ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 2). Erwartungsgemäss führt die Methanolyse des Verbindungstyps I direkt zu III analogen Derivaten. Auf eingehende Untersuchungen in dieser Hinsicht wurde verzichtet.

TABELLE 2

 ^{31}P -NMR-DATEN VON IIIa–IIIe

	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IIIe
R	Me	Cy	tBu	Ph	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄
(ppm)	−80	−43	−29	−61	−62
$^1J(\text{PH})(\text{Hz})$	215	215	200	215	230

Experimentelles

Sämtliche Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA100 D15 in Benzol, das ^{13}C -Spektrum auf Bruker HX 90E in C_6D_6 aufgenommen. Positives Vorzeichen kennzeichnet die Verschiebung der Resonanzsignale zu tiefem Feld bezüglich TMS bzw. 85% H_3PO_4 .

N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-*N,N'*-diorgano-*P*-phenyl-phospha-guanidine (Ia–Ib)

Zur spektroskopischen Charakterisierung von Ia und Ib werden äquimolare Mengen $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ und Dicyclohexyl- bzw. Cyclohexyl-phenylcarbodiimid im NMR-Rohr vereinigt und vermessen. Bei Versuchen, Ia destillativ zu reinigen, lassen sich nur die Ausgangsstoffe zurückgewinnen.

N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-*N,N'*-diphenyl-*P*-organo-phosphaguanidine (IIa–IIe)

0.1 mol des entsprechenden Silylphosphins, gelöst in 50 ml trockenem *n*-Hexan, lässt man unter Rühren bei Raumtemperatur zu 19.4 g (0.1 mol) Diphenylcarbodiimid in 50 ml *n*-Hexan tropfen. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung und verfärbt sich nach Gelb. Nach Abkühlen auf -30°C werden die abgeschiedenen Kristalle von IIa–IIe auf einer G2-Fritte gesammelt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

TABELLE 3

EINZELDATEN ZUR DARSTELLUNG *N,N'*-BIS-SILYLIERTER PHOSPHAGUANIDINE IIa–IIe

	RP=C(NPhSiMe ₃) ₂	Ausbeute (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	P-Analysen (%)	
				gef.	ber.
IIa	R = Me	95	C ₂₀ H ₃₁ N ₂ PSi ₂ 386.63	—	8.01
IIb	R = Cy	71	C ₂₅ H ₃₉ N ₂ PSi ₂ 454.74	6.70	6.81
IIc	R = tBu	83	C ₂₃ H ₃₇ N ₂ PSi ₂ 428.71	7.33	7.23
II d	R = Ph	79	C ₂₅ H ₃₃ N ₂ PSi ₂ 448.69	6.83	6.90
IIe	R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	86	C ₂₇ H ₃₈ N ₃ PSi ₂ 491.75	6.18	6.30

Bis-(trimethylsilyl)-p-dimethylaminophenylphosphin

In Analogie zur Synthese von PhP(SiMe₃)₂ [8] wird die Titelverbindung aus *p*-Me₂NC₆H₄PCl₂ und Lithium sowie Me₃SiCl in THF dargestellt. Ausb. 61%; Sdp. 123°C/0.03 mmHg. ³¹P NMR : δ -147 ppm; ¹H NMR : δ(SiMe₃) -0.06 ppm (d)/4.5 Hz, δ(NMe₂) +2.6 ppm (s).

N,N'-Diphenyl-*P*-organo-phospha-guanidine (IIIa–IIIe)

Die entsprechenden silylierten Phospha-guanidine werden mit einem Überschuss an Methanol 3 Std. am Rückfluss gekocht und anschliessend ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (vgl. Tab. 2).

Literatur

- 1 K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organometal. Chem., 160 (9178) 47; daselbst weitere Lit. Zit. über Verbindungen mit *sp*²-hybridisiertem Phosphor.
- 2 E.W. Abel und I.H. Sabherwal, J. Chem. Soc. A, (1968) 1105.
- 3 K. Itoh, M. Fukui und Y. Ishii, J. Chem. Soc. C, (1969) 2002.
- 4 H. Schmidt, Dissertation, Univ. Halle/S., 1979.
- 5 R. Allmann, Angew. Chem., 77 (1965) 134.
- 6 G. Becker und H.-P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem., 430 (1977) 77.
- 7 Privatmitteilung G. Becker.
- 8 R. Appel und K. Geisler, J. Organometal. Chem., 112 (9176) 61.