

Phenylimino-phosphorsäure-(diäthylamid)-chloride

Von

V. Gutmann, Ch. Kemenater und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Februar 1965)

Monomere Phosphinimine der allgemeinen Formel $C_6H_5N=PCl_n(NEt_2)_{3-n}$ ($n = 0,1,2$) lassen sich (I) aus dimerem Phenylimino-phosphorsäure-trichlorid und Diäthylamin in Gegenwart eines Chlorwasserstoffakzeptors und (II) durch Reaktion der Phosphine $PCl_n(NEt_2)_{3-n}$ mit Phenylazid darstellen. Die Phosphorane Et_2NPCl_4 , $(Et_2N)_2PCl_3$ und $(Et_2N)_3PBr_2$ reagieren mit Anilin nicht zu Phenylimino-Verbindungen. Durch alkalische Hydrolyse von $C_6H_5N=PCl(NEt_2)_2$ entsteht das Phosphorsäure-bis[diäthylamino]-anilid. Die IR- und 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Monomeric phosphinimines of the general formula $C_6H_5N=PCl_n(NEt_2)_{3-n}$ ($n = 0,1,2$) are formed (I) from dimeric phenyliminophosphoricacid-trichloride and diethylamine in the presence of a HCl-acceptor and (II) by reacting the phosphines $PCl_n(NEt_2)_{3-n}$ with phenylazide. The phosphoranes Et_2NPCl_4 , $(Et_2N)_2PCl_3$ and $(Et_2N)_3PBr_2$ do not give the corresponding phenylimines with aniline. Alkaline hydrolysis of $C_6H_5N=PCl(NEt_2)_2$ gives bis[diethylamino]-anilido-phosphinoxid. IR-, 1H - and ^{31}P -NMR-spectra are given.

Durch Erhitzen von Aniliniumchlorid und äquivalenten Mengen von Phosphor(V)-chlorid entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $C_6H_5NPCl_3$ ¹. Ohne Angabe des Syntheseweges wird die gleiche Verbindung auch in einem Patent erwähnt². Zhmurova und Kirsanov^{3, 4} erhielten

¹ E. Gilpin, J. Amer. Chem. Soc. **19**, 352 (1897).

² US Pat. 2460301 (1945); Chem. Abstr. **43**, 2765 (1959).

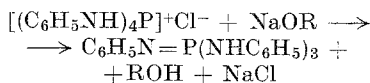
³ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. Obsch. Chim. (USSR) **29**, 1687 (1959); Chem. Abstr. **54**, 8688 (1960).

⁴ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. Obsch. Chim. (USSR) **30**, 3044 (1960); Chem. Abstr. **55**, 17 551 (1961).

nach der *Gilpinschen* Methode¹ keine definierten Verbindungen und stellten Arylimido-phosphorsäuretrichloride durch Reaktion von Phosphor(V)-chlorid mit primären aromatischen Aminen (bzw. deren Hydrochloriden) in Tetrachloräthan⁴ oder durch Umsetzung von Phosphor(V)-chlorid mit der doppelten Aminmenge in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol dar^{5, 6}.

Über die Reaktionen der Arylimino-phosphorsäure-trichloride ist relativ wenig bekannt. Mit Natriumphenolat erhält man Arylimino-phosphorsäure-triphenylester⁷. Mit Isocyanaten, Kohlendioxid oder Schwefelkohlenstoff entstehen Carbodiimide, Isocyanate und Isothiocyanate⁸. Aus wasserfreier Ameisensäure und

Arylimino-phosphorsäure-trichloriden erhält man Phosphorsäure-arylamid-dichloride⁶. Bei der Reaktion von Tetraanilidophosphoniumchlorid mit Natriumalkoholat bildet sich nach



⁵ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. Obsch. Chim. (USSR) **32**, 2576 (1962); Chem. Abstr. **58**, 7848 (1963).

⁶ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. Obsch. Chim. (USSR) **30**, 4048 (1960); Chem. Abstr. **55**, 22197 (1961).

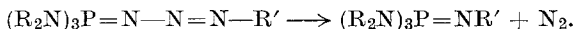
⁷ I. N. Zhmurova, I. J. Voitseknovsckaja und A. V. Kirsanov, J. Obsch. Chim. (USSR) **31**, 3741 (1961); Chem. Abstr. **57**, 9702 (1962).

⁸ H. Ulrich und A. A. Sayigh, Angew. Chem. **74**, 900 (1962).

Tabelle 1. Analysendaten von $(PhNP(Cl)_2)_2$, $PhN=P(Cl)_n(Et_2N)_{3-n}$ und von $PhNHP(O)(Et_2N)_2$

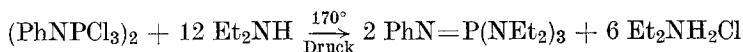
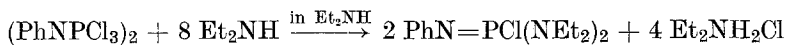
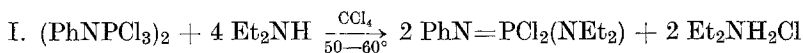
Verbindung	Formel	Analysendaten, in %				Cl	Sdp., °C (Torr)	Schmp., °C
		C	H	P	N			
$(C_6H_5NP(Cl)_2)_2$	$C_{12}H_{10}Cl_6N_2P_2$	Ber. 31,54 Gef.	2,21	13,56 12,98	6,13 5,95	46,56 46,10	---	180—182
$C_6H_5N=P(Cl)_2[(C_2H_5)_2N]$	$C_{10}H_{15}Cl_2N_2P$	Ber. 45,30 Gef. 44,95	5,70 5,92	11,68 11,71	10,56 10,55	26,75 26,80	96—98 (0,1)	---
$C_6H_5N=P(Cl)(C_2H_5)_2N]_2$	$C_{14}H_{25}ClN_3P$	Ber. 55,71 Gef. 55,12	8,35 8,44	10,26 10,12	13,92 13,85	11,75 12,20	110—115 (0,1)	---
$C_6H_5N=P[(C_2H_5)_2N]_3$	$C_{18}H_{35}N_4P$	Ber. 63,87 Gef. 59,31	10,42 10,54	9,15 9,12	16,55 16,10	---	---	28—30
$C_6H_5NHP(O)[(C_2H_5)_2N]_2$	$C_{14}H_{26}N_3OP$	Ber. 59,55 Gef. 59,31	8,93 9,44	10,79 10,15	14,88 14,45	---	---	113—115

Phenylimino-phosphorsäure-trianilid⁹. Nach einem anderen Verfahren entstehen die Triamide durch thermische Zersetzung von Triaminophosphaziden



Auf diese Weise wurde das Phenylimino-phosphorsäure-trimorpholid und das β -Naphthylimino-phosphorsäure-tris-[dimethylamid] dargestellt¹⁰. Phenylimino-phosphorsäure-chloro-amide sind bis jetzt nicht bekannt.

Wir versuchten, das Phenylimino-phosphorsäure-dichlorodiäthylamid $C_6H_5N=PCl_2[N(C_2H_5)_2]$, -monochlor-bis-[diäthylamid] $C_6H_5N=PCl[N(C_2H_5)_2]_2$ und das -tris-[diäthylamid] $C_6H_5N=P[N(C_2H_5)_2]_3$ auf verschiedenen Wegen (I, II und III) darzustellen.



Das Tris-[diäthylamid] entsteht auch durch Reaktion von $PhN=PCl[Et_2N]_2$ mit Diäthylamin in geschlossenem Rohr.

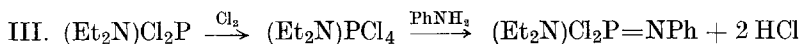
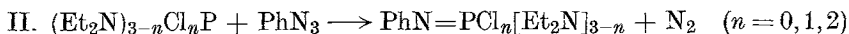
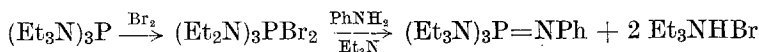
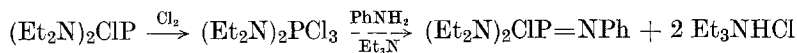


Tabelle 2. Molgewichte, Brechungsindices und Ausbeuten nach verschiedenen Methoden

Verbindung	Molgewicht		n_D^{20}	Ausb., %, nach Synthese		
	ber.	gef.		(I)	(II)	(III)
$PhN=PCl_2(Et_2N)$	265,12	260 ($CHCl_3$)	1,5607	54	10	*
$PhN=PCl(Et_2N)_2$	301,80	303 ($CHCl_3$)	1,5430	52	50	—
$PhN=P(Et_2N)_3$	338,47	—	—	76	74	—

* Wenig, unreines Produkt.

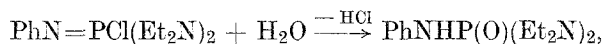


Auf diese Weise konnte jedoch das gewünschte $PhN=PCl_n[Et_2N]_{3-n}$ nur in unreinem Zustand erhalten werden.

Bei der Reaktion von $PhN=PCl(Et_2N)_2$ mit Wasser entsteht das entsprechende Phosphorsäure-triamid,

⁹ P. Lemoult, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **136**, 1666 (1903).

¹⁰ D. A. S. 1141787 (1961) Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. **58**, 8103 (1963).



welches auch auf anderen Wegen^{3, 11} erhalten werden kann.

Ob Aryl- bzw. Alkylimino-phosphorsäurederivate monomer oder dimer vorliegen, wird von zwei Faktoren beeinflusst. Bei Aryl- oder Alkylimino-phosphorsäure-trichloriden spielt die Basizität des eingesetzten Amines eine Rolle⁴. Bei vorgegebenem Aryl- oder Alkyliminorest hängt die Tendenz

Tabelle 3. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante J_{PH} der Verbindungen $\text{PhN}=\text{P}(\text{Et}_2\text{N})_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$)

Chem. Verschiebung $\cdot 10^{-6}$ und J_{PH}	Verbindung		
	$\text{PhN}=\text{P}(\text{Et}_2\text{N})_3$	$\text{PhN}=\text{P}(\text{Et}_2\text{N})_2$	$\text{PhN}=\text{P}(\text{Et}_2\text{N})$
$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2^*$	$-1,07 \pm 0,02$	$-1,07 \pm 0,02$	$-1,13 \pm 0,02$
$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2^*$	$-3,14 \pm 0,02$	$-3,13 \pm 0,02$	$-3,28 \pm 0,02$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^*$	$-6,49 \pm 0,02$	$-6,77 \pm 0,02$	$-6,92 \pm 0,02$
$J_{\text{PH}}(\text{Hz})$	10,2	13,6	16,2
$\text{N}=\text{P}^{**}$	-14,2	-9,8	+21,6

* Gemessen in CCl_4 mit *TMS* als innerem Standard.

** Gemessen als Reinsubstanz gegen 85% Phosphorsäure.

zur Dimerisierung von der Fähigkeit des Phosphor-Atoms ab, eine negative Ladung zu stabilisieren. Dies wird von der Elektronegativität der Substituenten am Phosphor beeinflusst. Im Fall des Phenylimino-phosphorsäure-trichlorids genügt der Ersatz eines Chloratoms durch eine Diäthylaminogruppe, um die Elektronegativität am Phosphor so herabzusetzen, daß die entsprechende Verbindung, $\text{PhN}=\text{P}(\text{NEt}_2)_2$, monomer ist.

Aus den Protonenresonanzspektren läßt sich entscheiden, ob eine Iminophosphorverbindung monomer oder dimer vorliegt: In monomeren Verbindungen koppelt der Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom β zum Phosphor nur mit einem Phosphorkern und wird daher (unabhängig von anderen Aufspaltungen) zu einem 1:1-Dublett aufgespalten. In den dimeren Verbindungen wird er von 2 identischen β -Phosphoratomen zu einem 1:2:1-Triplett gespalten. $(\text{CH}_3\text{N}(\text{P}(\text{Cl}_2)_2)_2$ gibt ein Triplett mit J_{PH} 20,2 Hz¹², $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{P}(\text{Cl}_2)_2)_2$ ein Dodecett (Triplett von den 2 Phosphoratomen, jede Linie nochmals in ein Quartett von der CH_2 -Gruppe gespalten), $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{P}(\text{Cl}_2)_2)_2$ und $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{P}(\text{Cl}_2)_2)_2$ jeweils ein Nonett¹³. Für Phenylimino-phosphorsäurederivate lassen sich solche Aussagen nicht machen, da ihre Phenylprotonenspektren äußerst kompliziert sind. In den CH_2 -Gruppen der Diäthylaminogruppen der Verbindungen $\text{PhN}=\text{P}(\text{Et}_2\text{N})_{3-n}$

¹¹ R. M. Caven, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1366 (1902).

¹² S. Trippett, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 4731.

¹³ K. Utvary, unveröffentlicht.

($n = 0, 1, 2$) zeigt sich eine 1:1-Aufspaltung durch den β -ständigen Phosphor (Abb. 1).

Aus der chemischen Verschiebung der ^{31}P -Resonanzen läßt sich die Abnahme der Abschirmung am Phosphorkern erkennen. Die ^{31}P -Verschiebung in $(\text{PhN}=\text{PCl}_3)_2$ läßt sich wegen der Schwerlöslichkeit der Ver-

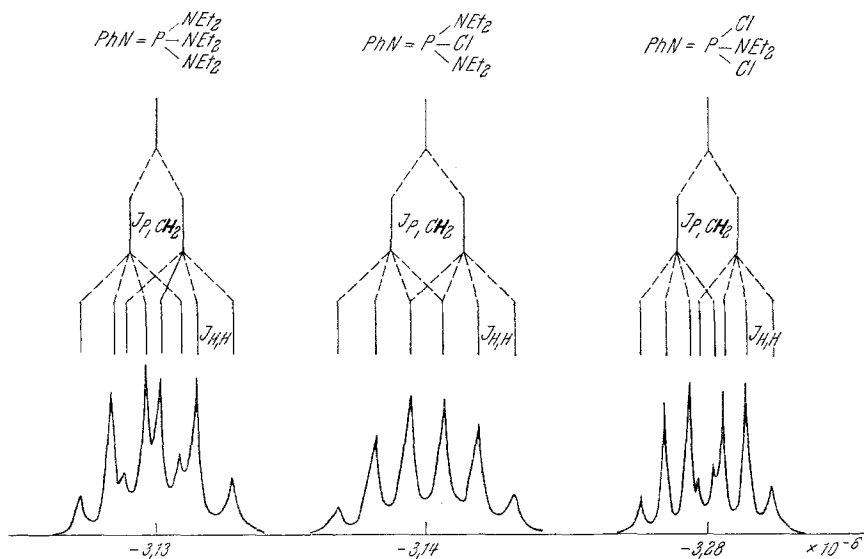


Abb. 1. ^1H -NMR-Teilspektrum von $\text{PhNPCI}_n(\text{Et}_2\text{N})_{3-n}$ in CCl_4 bei 60 MHz. Chemische Verschiebung der CH_2 -Gruppe, bezogen auf TMS

bindung nicht bestimmen; *Fluck*¹⁴ bestimmte die ^{31}P -Verschiebung in der analog gebauten Verbindung $(\text{CH}_3\text{NPCl}_3)_2$ zu $+ 78,2 \pm 1 \cdot 10^{-6}$; zum Vergleich hat $\text{PCl}_5 + 80 \cdot 10^{-6}$.

Im IR-Spektrum kommt der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung je nach den Substituenten am Phosphor ein Frequenzbereich von $1180\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ zu¹⁵⁻¹⁹. *Horner* und *Oediger*²⁰ haben die IR-Spektren einer Reihe von Triphenylphosphinaryliminen aufgenommen und fanden in allen Fällen bei $1180\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ eine Bande, die der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung zugeordnet wird.

¹⁴ E. Fluck, Z. anorg. allgem. Chem. **320**, 64 (1963).

¹⁵ L. W. Daasch, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3403 (1954).

¹⁶ R. G. Rice, L. W. Daasch, J. R. Holden und E. J. Kohn, J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 190 (1958).

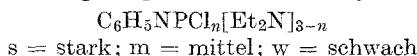
¹⁷ H. J. Becher und F. Seel, Z. anorg. allgem. Chem. **305**, 148 (1960).

¹⁸ E. Steger und G. Mildner, Z. Naturforsch. **16 b**, 836 (1961).

¹⁹ A. C. Chapman, N. L. Paddock, D. H. Paine, H. T. Searle und D. R. Smith, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 3608.

²⁰ L. Horner und H. Oediger, Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

Tabelle 4. IR-Spektren von Phenylimino-phosphorsäuretrichlorid und Phenylimino-phosphorsäure-diäthylamid-chloriden



Zuordnung	(PhNPCI ₃) ₂	PhNPCI ₂ (Et ₂ N)	PhNPCI(Et ₂ N) ₂	PhNP(Et ₂ N) ₃
C—H (arom.)	3050 w	3070 w	3070 w	3070 w
		3050 w	—	3050 w
		3030 w	3020 w	3020 w
C—H (aliph.)	—	2975 m	2975 m	2970 s
		2935 w	2935 m	2935 m
		2870 w	2870 m	2870 m
C=C-Ringschw.	1600 m	1600 s	1595 s	1595 s
		1495 s	1502 s	1500 s
C—H (def., aliph.)	—	1465 w	1465 w	1465 m
		1385 s	1380 s	1380 s
C—N (tert. arom. Amin)	1300 w	1385 s	1362 s	1360 s
		1325 w	1282 m	1295 w
C—N (tert. aliph. Amin)	—	1210 s	1205 s	1205 s
		1070 m	1090 w	1065 s
		1165 s	1170 s	1180 s
P=N, Valenz	1245 s	1165 s	1170 s	1180 s
P—N, Valenz	865 s	—	—	—
CH (in Aromaten)	690 s	755 s	755 s	755 s
		692 s	692 s	695 s

Wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, liegt die P=N-Frequenz für die untersuchten Verbindungen — mit Ausnahme von dimerem PhNPCI₃ — zwischen 1165 cm⁻¹ und 1180 cm⁻¹. Ein linearer Zusammenhang zwischen P=N-Frequenz und Elektronegativität der Substituenten am Phosphor, wie er bei Verbindungen des Typs O=PX₃ für die P=O-Frequenz gefunden wurde^{21, 22}, läßt sich nicht feststellen. Für den monomeren Charakter von PhN=PCI_n(Et₂N)_{3-n} spricht auch das Fehlen der Bande bei ~850 cm⁻¹, die in allen untersuchten dimeren Imino-phosphorsäuretrichloriden gefunden wird^{23, 13}.

Experimenteller Teil

Dimeres Phenylimino-phosphorsäure-trichlorid: 46 g Anilin werden in 300 ml absol. Tetrachloräthan mit HCl behandelt. Nachdem das freie Amin vollständig in das Hydrochlorid übergeführt ist, werden 104,5 g PCl₅ zugefügt und die Suspension unter Rühren zum Sieden erhitzt. Unter HCl-Ent-

²¹ J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum und J. Goldenson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5185 (1954).

²² V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, Mh. Chem. **91**, 869 (1960).

²³ A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock und H. T. Searle, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 1825.

wicklung wird die Lösung langsam klar. Die Lösung wird abgekühlt, die Kristalle von $(\text{PhNHPCl}_2)_2$ von der Mutterlauge getrennt, mit CCl_4 gewaschen und im Vak. bei 50° getrocknet. Ausb. 68% (Tab. 1).

Phenyliminophosphorsäure-dichloro-(diäthylamid): 31,5 g (0,07 Mol) Phenylimino-phosphorsäure-trichlorid werden in 400 ml absol. CCl_4 suspendiert und unter Rühren bei 50° 20,5 g Diäthylamin (0,28 Mol), gelöst in CCl_4 , zuge tropft. Hierauf wird etwa 5 Stdn. gekocht, abgekühlt, vom Diäthylammoniumchlorid filtriert und das Filtrat vom CCl_4 befreit. Der Rückstand wird bei 10^{-1} Torr destilliert. Farbloses Öl, Ausb. 54% (Tab. 1 und 2).

Phenylimino-phosphorsäure-chlorid-bis-(diäthylamid): 20 g (0,04 Mol) Phenylimino-phosphorsäure-trichlorid werden mit 38 g Et_2NH (0,52 Mol) versetzt und nach dem Abklingen der ersten exothermen Reaktion einige Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Diäthylaminhydrochlorid filtriert, mit CCl_4 gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vak. destilliert. Gelbliches Öl, Ausb. 52% (Tab. 1 und 2).

Phenylimino-phosphorsäure-tris-(diäthylamid): 4 g Phenylimino-phosphorsäure-chlorid-bis-[diäthylamid] (0,013 Mol) werden mit 2,1 g Et_2NH in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 24 Stdn. auf 170° erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt wird mit Benzol ausgekocht, vom Diäthylammoniumchlorid filtriert und das Filtrat im Vak. destilliert. Zwischen 130 und 140° (10^{-3} Torr) destilliert ein gelbliches Öl über, das in der Vorlage erstarrt. Schmp. $28-30^\circ$; Ausb. 76%.

Hydrolyse von Phenylimino-phosphorsäure-chlorid-bis-(diäthylamid): 2 g $\text{PhN}=\text{PCl}[\text{Et}_2\text{N}]_2$ werden mit 25 ml wäbr. Na_2CO_3 -Lösung 30 Min. gekocht. Das erhaltene Phosphorsäure-anilido-bis-[diäthylamid] wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. $113-115^\circ$; Ausb. 80%.

Phosphorsäure-anilido-bis-(diäthylamid): POCl_3 und Anilin wurden, wie von Caven¹¹ angegeben, in $\text{PhNHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ umgewandelt; Schmp. $88-90^\circ$ (94° Caven¹¹, $89-91^\circ$ Zhmurova und Kirsanov⁶). 1 Äquivalent $\text{PhNHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ wird mit 4 Äquivalenten Et_2NH im Bombenrohr bei 150° umgesetzt. Das erhaltene Produkt wird in Alkohol gelöst und mit H_2O gefällt. Aus Wasser umkristallisiert; Schmp. des $\text{PhNHP}(\text{O})(\text{Et}_2\text{N})_2$ $113-115^\circ$.

IR-Spektren: Die Aufnahmen wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Perkin-Elmer 237) gemacht. Von 4000 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} wurde in CCl_4 , von 1350 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} in CS_2 aufgenommen. Das Phenylimino-phosphorsäure-trichlorid wurde als Nujolverreibung aufgenommen.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{P}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3$: 695 (s), 755 (s), 785 (m), 940 (s), 1020 (s), 1065 (s), 1105 (w), 1180 (s), 1205 (s), 1295 (w), 1355 (s), 1380 (s), 1495 (s), 1592 (s), 2870 (m), 2935 (m), 2970 (s), 3030 (w), 3050 (w), 3070 (w) [cm^{-1}].

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{PCl}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2$: 650 (w), 692 (m), 705 (w), 730 (w), 755 (s), 790 (m), 950 (m), 1020 (s), 1065 (w), 1090 (m), 1170 (s), 1205 (s), 1295 (w), 1345 (m), 1362 (s), 1380 (s), 1465 (w), 1500 (s), 1595 (s), 2870 (m), 2935 (m), 2975 (s), 3050 (w), 3070 (w) [cm^{-1}].

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{PCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]$: 692 (s), 755 (s), 790 (w), 955 (m), 1030 (s), 1070 (m), 1105 (m), 1165 (s), 1210 (s), 1282 (m), 1385 (s), 1465 (w), 1502 (s), 1600 (s), 2870 (w), 2935 (w), 2975 (m), 3030 (w), 3050 (w), 3070 (w) [cm^{-1}].

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NPCl}_2]_2$: 690 (s), 700 (s), 865 (s), 935 (s), 1005 (s), 1025 (s), 1042 (s), 1082 (s), 1245 (s), 1300 (w), 1325 (w), 1495 (s), 1600 (m), 3050 (w) $[\text{cm}^{-1}]$.

NMR-Spektren: Die Aufnahmen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer RS 2 (Associated Electric Ind.) gemacht. Die ^1H -Spektren bei 60 MHz in CCl_4 mit Tetramethylsilan (*TMS*) als innerem Standard, die ^{31}P -Spektren bei 25 MHz mit den reinen Substanzen und 85proz. Phosphorsäure als externem Standard.

Dem General Motors Research Center, Warren/Mich. (USA), danken wir für finanzielle Zuwendungen.