

Sila-Riechstoffe und Riechstoff-Isostere VII: Reaktionen und Derivate der Benzoldialkylphosphinimide^{1,2}

Rainer Münstedt und Ulrich Wannagat*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität
Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 8. Mai 1984. Angenommen 21. Mai 1984)

Sila-Perfumes and Isosteric Perfumes,

VII: Reactions and Derivatives of Benzoldialkylphosphinimides^{1,2}

Derivatives of benzoldialkylphosphinimides $C_6H_5CH_2-PRR' = NH$ (**C**) with $=NCH_3$, $=NSiMe_3$, $=O$, $=S$, $-CS_2^\ominus$ and $-NH_2]NCS^\ominus$ instead of $=NH$ groups (compare Scheme 1) were prepared and characterized. They neither show the H/D exchange of CH_2 benzyl protons with $CDCl_3$ nor the thermal formation of stilbene on heating like the parent compounds **C**, but they give in the case of $=NCH_3$ and $=NSiMe_3$ analogously a *Horner-Wittig* reaction with aldehydes. CS_2 reacts with **C** under NH/S-exchange. The quality of smell of $PhCH_2-PRR' = NCH_3$ (none, later fishy) is quite different from that of isosteric $PhCH_2-SiRR' - OCH_3$ (flowery-honeylike/minty) and the smell of **C** (metallic/chlorinated hydrocarbon-like) from that of *Grimm* hydride isosters $PhCH_2-PRR' = O$ (weak; flowery-waxy). The theory of *Amoore* (size and shape of molecules control their smell qualities) must be called in question.

(*Keywords: Sila-Perfumes; Isosteric compounds; Theory of smell; Phosphinimides*)

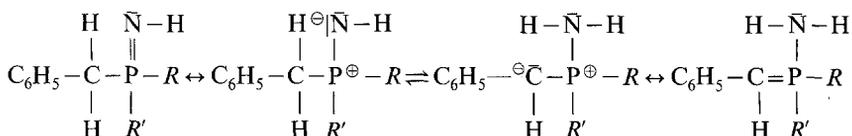
Einleitung

Die den – intensiv nach Hyazinthen duftenden – Benzoldialkylsilanol³ $C_6H_5CH_2-SiRR' - OH$ isosteren Benzoldialkylphosphinimide² $C_6H_5-CH_2-PRR' = NH$ hatten überraschenderweise völlig andere Geruchsqualitäten gezeigt¹. Uns interessierte nun

(a) einmal, inwieweit dieses Verhalten bei Benzoldialkylmethoxysilanen⁴ $C_6H_5CH_2-SiRR' - OCH_3$ (die einen weniger intensiven, honigartig-blumigen Geruch mit minziger Beinote besitzen) und isosteren P-Benzoldialkyl-*N*-methyl-phosphinimiden $C_6H_5CH_2-PRR' = NCH_3$ (**D**) eine Parallele finden würde,

(b) zum andern, ob die Theorien von *Amoore*⁵, nach denen Größe und (Teil)Gestalt eines Moleküls eher als funktionelle Gruppen für deren Duftqualität maßgebend sein sollten, auch für Isostere nach dem *Grimm*-schen Hydridverschiebungssatz⁶ noch Gültigkeit besitzen, z. B. also für das Isosterenpaar $RR'R''P=NH/RR'R''P=O$,

(c) zum dritten, ob sich das beim Erwärmen (\rightarrow Stilbenbildung) oder bei der Behandlung mit Deuteriochloroform (\rightarrow H/D-Austausch der benzyllischen CH_2 -Gruppe) offensichtlich einstellende tautomer/mesomere Gleichgewicht der Benzylodialkylphosphinimide **C**¹



auch bei weiteren Reaktionen dieser Stoffklasse beobachten lassen würde.

Ergebnisse und Diskussion

Die durchgeführten Umsetzungen sind in Schema 1 zusammengefaßt. Die Darstellung der Benzylodialkylphosphine **A** und ihre Überführung in **C** gemäß Rkk. (1) und (2) wurden bereits mitgeteilt¹.

P-Benzylodialkyl-*N*-methyl-phosphinimide (**D**)

Diazomethan, gasförmig in eine benzolische oder chloroformische Lösung der Benzylodialkylphosphinimide **C** eingeleitet, reagiert nicht mit diesen. Fügt man jedoch die zu **C** etwa äquimolare Menge $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ hinzu⁷, erfolgt bei Raumtemperatur gemäß Rk. (3) leichte Umsetzung zu den *N*-Methylderivaten **D** mit Ausbeuten um 80%.

Die zu **C** isosteren Benzylodialkylsilanole $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{SiRR}'-\text{OH}$ hatten sich ohne BF_3 -Zusatz glatt in die entsprechenden *O*-Methylderivate überführen lassen⁴.

Während **D** 1 ($R' = \text{Methyl}$) in farblosen Kristallen vom Schmp. $60 - 62^\circ\text{C}$ anfällt, ist **D** 2 ($R' = \text{Ethyl}$) eine schwer bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit. Beide sind sehr hygroskopisch; unter Methylaminentwicklung bilden sich dabei gemäß Rk. (8) die entsprechenden Benzylodialkylphosphinoxide **F**. Im Gegensatz zu **C** werden in **D** mit CDCl_3 die benzyllischen CH_2 -Protonen nicht gegen Deuterium ausgetauscht, auch erfolgt thermisch keine Zersetzung zu Stilben. Dagegen setzen sich die **D** wie die **C** mit aromatischen Aldehyden unter Übertragung einer Benzylidengruppe im Sinne einer *Horner-Wittig*-Reaktion zu Stilbenderivaten um⁸ (Rk. 11).

N-Trimethylsilyl-*P*-benzyldialkyl-phosphinimide (E)

erhält man am besten gemäß Rk. (4) durch Erhitzen der Benzyldialkylphosphine **A** in inerten Lösungsmitteln mit Trimethylsilylazid auf 80 °C in Ausbeuten von 70–75%. Dagegen liefen Versuche, die Imide **C** mit Hexamethyldisilazan zu silylieren, in unübersichtlicher und bisher ungeklärter Weise, jedoch nicht unter Bildung von **E** ab.

Bei **E** 1 und **E** 2 handelt es sich um stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeiten. Sie werden an feuchter Luft nur langsam zersetzt. Methanol spaltet nicht die Silylgruppe unter Bildung von Imiden gemäß $\text{E} + \text{CH}_3\text{OH} \nrightarrow \text{C} + \text{Me}_3\text{SiOCH}_3$ ab⁹, sondern reagiert hauptsächlich durch Angriff an der PN-Bindung zu einem Gemisch von Reaktionsprodukten.

Wie **D** und im Gegensatz zu **C**¹ zeigen die **E** weder einen H/D-Austausch der benzyllischen CH₂-Protonen noch die Bildung von Stilben beim Erhitzen, setzen sich aber wie diese mit aromatischen Aldehyden im Sinne einer *Horner-Wittig*-Reaktion unter Übertragung der Benzyliden-Gruppe zu Stilbenderivaten um⁸.

Benzyldialkyl-phosphinoxide (F)

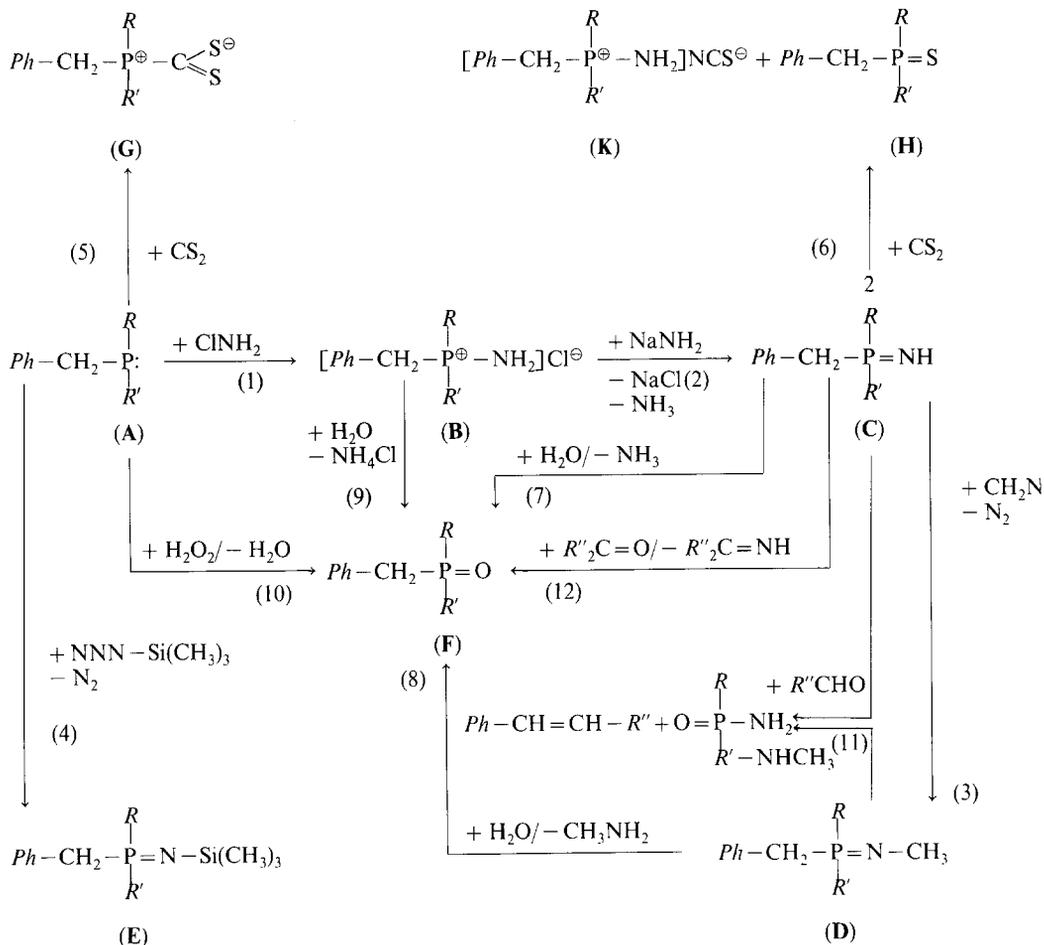
Triorganylphosphinoxide R₃PO sind allgemein gut bekannt. So auch das Benzylderivat **F** 1¹⁰, das jedoch nicht auf seine Geruchsqualitäten hin geprüft wurde. Das analoge Benzylethylmethylderivat **F** 2 war unbekannt. Wir beobachteten die Bildung der **F** bei der Hydrolyse der Imide **C** (Rk. 7) oder der *N*-Methylimide **D** (Rk. 8), des weiteren bei der Umsetzung der Imide **C** mit Ketonen (Rk. 12), die unter O/NH-Austausch verläuft⁸. Präparativ dargestellt haben wir jedoch **F** 1 durch Hydrolyse des Aminobenzyl-dimethylphosphoniumchlorids **B** 1 gemäß Rk. (9), **F** 2 durch Oxydation des Benzylethylmethylphosphins **A** 2 mit Wasserstoffperoxid gemäß Rk. (10). Die Ausbeuten betragen in beiden Fällen mehr als 95%.

F 1 (Schmp. 95 °C) und **F** 2 (Schmp. 49 °C) sind farblos, kristallin, leicht sublimierbar und etwas hygroskopisch. Sie lösen sich gut in Wasser, Methanol, Benzol und Chloroform. Es wird bei ihnen weder ein H/D-Austausch der benzyllischen CH₂-Protonen mit CDCl₃ noch Stilbenbildung beim Erhitzen oder im Massenspektrometer noch eine *Horner-Wittig*-Reaktion mit Aldehyden beobachtet.

Benzyldialkylphosphoniodithioformiate (G)

Die noch unbekanntes **G** bildeten sich leicht in petroletherischer Lösung aus den Phosphinen **A** und CS₂ gemäß Rk. (5) mit Ausbeuten über 80% in Form tiefroter Kristalle von widerlichem Geruch. Das für die Verbindungsklasse R₃PCS₂ allgemein bekannte Dissoziationsgleichge-

Schema 1. Darstellung, Reaktionen und Derivate der Benzyl-dialkyl-phosphinimide (C)



$\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{RR}' = \text{CH}_3/\text{CH}_3$ stets 1. Verbindung der Stoffklasse (z. B. A 1)
 $= \text{CH}_3/\text{C}_2\text{H}_5$ stets 2. Verbindung (z. B. C 2)

wicht $\text{R}_3\text{P} + \text{CS}_2 \rightleftharpoons \text{R}_3\text{PCS}_2$ ¹¹ ließ sich auch in unserem Falle beobachten. So sind ohne CS_2 -Zusatz in den NMR-Spektren ca. 20%iger Lösungen der G in CH_2Cl_2 oder CDCl_3 die Signale der Ausgangsphosphine neben den Signalen der Reaktionsprodukte noch im Verhältnis von ca. 1:2 vorhanden. Fügt man aber ein weiteres Drittel der ursprünglichen CS_2 -Menge hinzu, wird die rote Farbe der Lösung merklich intensiver, und es finden sich im Protonenresonanzspektrum nur noch die reinen G-Signale.

Benzyl dialkylphosphinsulfide (H) und Amino-benzyl-dialkylphosphoniumthiocyanate (K)

Uns interessierte weiterhin, ob sich die anscheinend am „schwächsten“ gebundenen Gruppen der Benzyl dialkylphosphinimide **C**, nämlich =NH bzw. =CHC₆H₅, durch geeignete Reaktionspartner herausdrängen lassen oder zu Austauschreaktionen führen würden.

Über die Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen (vgl. Schema 1, Rkk. 11 und 12) wird gesondert berichtet⁸.

Bei der Einwirkung von elementarem Sauerstoff auf **C** in reiner Form oder in benzolischer Lösung wird auch bei längerer Versuchsdauer (2 Tage; 20 °C) keine Reaktion beobachtet.

Mit Schwefelkohlenstoff setzt sich **C** gemäß Rk. (6) unter NH/S-Austausch zu Benzyl dialkylphosphinsulfiden (**H**) um; eine PC-Spaltung wird dabei nicht beobachtet. Die als zweites Reaktionsprodukt zu erwartende Thiocyan Säure reagiert sofort mit noch vorhandenem **C** zu den entsprechenden Phosphoniumthiocyanaten **K** weiter.

Während das Dimethylderivat **H 1** schon aus der Literatur bekannt war¹², ist das Ethylmethylderivat **H 2** bisher nur im Rahmen einer komplexen Reaktion zwischen elementarem Phosphor, Natrium, Schwefel und Organylhalogeniden kurz erwähnt worden¹³. Die Phosphoniumthiocyanate **K** waren zuvor nicht bekannt.

Die beiden Phosphinsulfide **H 1** und **H 2** bilden farblose, luftstabile Kristalle aus, die wie die entsprechenden Oxide **F** und im Gegensatz zu den Imiden **C** keinen H/D-Austausch mit CDCl₃ an der PhCH₂-Gruppe zeigen. Von den beiden Thiocyanaten **K 1** und **K 2** gelang es nur das erstere zu kristallisieren. Beide sind hygroskopisch und lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, Methylenchlorid oder Dimethylsulfoxid.

Strukturbeweise

wurden durch Elementaranalysen, ¹H- und ³¹P-Kernresonanzspektren sowie Massen- und teilweise auch durch Infrarotspektren erbracht. In keiner der von den Benzyl dialkylphosphinimiden **C** abgeleiteten Verbindungen des Schema 1 wurden Anzeichen für einen H/D-Austausch mit Deuteriochloroform an der PhCH₂-Gruppe wie in den Stammverbindungen **C** selbst beobachtet. Alle Signale in den Kernresonanzspektren stimmten in chemischer Verschiebung, Multiplizität und Kopplung mit den Erwartungen überein. Die Massenspektren zeigten überwiegend den Molpeak M^+ – bis auf die Thiocyanate **K** und die Phosphonioformiate **G**, in denen nur das Kation bzw. die um CS₂ ärmere Spezies angezeigt wurden. Als Basispeak trat stets das aus der Benzylgruppe abgewandelte Tropylium-Ion C₇H₇⁺ (91) auf, das nur bei den Trimethylsilylderivaten **E** durch das M^+ – CH₃-Fragment (Methylabspaltung an Si) abgelöst wurde. Auch die durch Abspaltung der Organylgruppen CH₃, C₂H₅ und

Tabelle 1. Vergleich der Geruchsnoten und -intensitäten isosterer SiO-, PN- und PO-Verbindungen (*N* = Note, *I* = Intensität)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\bar{\text{O}}-\text{H} \quad (\text{I})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{N}}^\ominus-\text{H} \quad (\text{C1})$
<p>I: stark N: blumig, an Maiglöckchen/Hyazinthen erinnernd, gummiartige Beinote</p>	<p>I: mittel bis schwach N: wie chlorierte Kohlenwasserstoffe, metallische Beinote, allmählich infolge Hydrolyse Ammoniaknote</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{Si}}}-\bar{\text{O}}-\text{H} \quad (\text{II})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{N}}^\ominus-\text{H} \quad (\text{C2})$
<p>I: stark N: blumig, an Maiglöckchen/Hyazinthen erinnernd, neben gummiartiger auch rettichartig-erdige Beinote</p>	<p>I: mittel N: völlig analog C1 (während Synthese und Reindarstellung von C1 und C2 wurde keine einzige Chlorkohlenwasserstoff- verbindung verwendet)</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\bar{\text{O}}-\text{CH}_3 \quad (\text{III})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{N}}^\ominus-\text{CH}_3 \quad (\text{D1})$
<p>I: mittel N: blumig-honigartig, minzige Beinote, an Benzoldimethylcarbinylacetat erin- nernd</p>	<p>I: ohne N: anfangs kein merklicher Geruch, nach kurzer Zeit beginnende Methylaminno- te infolge Hydrolyse</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{O}} \ominus \quad (\text{F1})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{O}} \ominus \quad (\text{F2})$
<p>I: schwach N: blumig-wachsig, entfernt an Cyclamen- aldehyd erinnert, leichtmuffig bis gummiartige Beinote</p>	<p>I: sehr schwach N: blumig-wachsig, etwas an Rosen erin- nernd, süßmuffige und gummiartige Beinote</p>

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ vom P-Atom erhaltenen Fragmente ließen sich in den meisten Fällen beobachten. Die IR-Spektren wurden hauptsächlich zur Identifizierung charakteristischer Einheiten wie $\nu\text{P}=\text{N}$, $\nu\text{P}=\text{O}$, $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$ herangezogen.

Geruchsbeurteilung¹⁴

Die Gegenüberstellung der isosteren Substanzen in Tabelle 1 zeigt, daß die Theorie von *Amoore*⁵, wonach die Klasse blumiger Duftstoffe zuerst

durch Größe und Gestalt der den Duft hervorrufenden Molekel bestimmt wird, nicht richtig sein kann. So weisen die Verbindungspaare I/C 1, II/C 2 und III/D 1, in denen bis auf das Isosterenpaar ${}_{14}\text{Si}-{}_8\text{O}/{}_{15}\text{P}-{}_7\text{N}$ sämtliche Substituenten und Atomgruppierungen und damit auch Größe, Gestalt, Masse und Abmessungen der Moleküle, ja selbst die Elektronengerüste identisch sind, völlig andere Geruchsqualitäten auf. Ein Gleiches gilt für die Isosteren F 1/C 1 und F 2/C 2 — bei denen Gestalt und Raumerfüllung der Molekeln ebenfalls weitgehend ähnlich sein sollten — nach dem *Grimmschen* Hydridverschiebungssatz: „Verbindungen, in denen ein Atom durch das Atom des um eine Ordnungszahl niedrigeren Elements, ergänzt um eine Bindung mit Wasserstoff ersetzt ist (z. B. CH/N oder NH/O) besitzen ähnliche physikalische Eigenschaften“. So gleichen die beiden PO-Substanzen in ihrem Geruch überhaupt nicht den entsprechenden *Grimmschen* PNH-Hydridverschiebungsisosteren, erstaunlicherweise weit eher den SiOH-Analogen I und II.

Experimenteller Teil

*P-Benzyl*dimethyl-*N*-methyl-phosphinimid (D 1)

(Rk. 3). Man leitet unter Rühren bei 20 °C ca. 20 mmol getrocknetes gasförmiges Diazomethan¹⁵ in eine Lösung von 1,8 g (10,8 mmol) Benzyl dimethylphosphinimid (C 1)¹ in 20 ml absol. Benzol, der noch 4 ml Bortrifluorid-Diäthyläther (1 : 1) zugesetzt sind. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf etwa 40 °C. Danach zieht man Lösungsmittel und restliches $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O} \text{Et}_2$ bei ca. 2 Torr ab und sublimiert den Rückstand bei 110 °C Badtemperatur und 0,01 Torr. Das Rohprodukt kann auch durch Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1 : 3) gereinigt werden. Ausbeute 1,6 g (82%) nach Sublimation, 1,2 g (61%) nach Umkristallisation.

${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ [ppm] = 1,15 (d, 6 H, PCH_3 ; ${}^2J_{\text{H,P}}$ 12,4 Hz), 2,66 (d, 2 H, $\text{C}_\alpha\text{CH}_2$; ${}^2J_{\text{H,P}}$ 14,7 Hz), 3,43 (d, 3 H, NCH_3 ; ${}^3J_{\text{H,P}}$ 18,4 Hz), 6,9–7,2 (m, 5 H, C_6H_5). ${}^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ [ppm] = 13,2 (s, ${}^1\text{H}$ -entkoppelt; m, ${}^1\text{H}$ -unentkoppelt). IR (Benzol): 1 308 cm^{-1} (s) $\nu \text{P}=\text{N}$. MS: m/e = 181 (18) M^+ , 166 (44) $M-\text{CH}_3$, 91 (100) C_7H_7^+ , 90 (31) $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 65 (34) 91– C_2H_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NP}$ (181,22): Ber./Gef. %C 66,28/65,7 H 8,90/8,8 N 7,73/7,5 P 17,09/16,9.

Farblose Kristalle; Schmp. 60–62 °C. Bei Erhitzen auf 140 °C über 3 h hin verfärbt sich D 1 zunehmend unter Zersetzung zu einer schwarzen Masse, ohne daß Stübenbildung zu beobachten ist. Gut löslich in CH_2Cl_2 , Benzol, Acetonitril. An der Luft sehr zerfließlich unter rascher Zersetzung.

P-Benzyl-ethyl-methyl-N-methyl-phosphinimid (D 2)

(Rk. 3). Analog D 1 aus 3,2 g (17,7 mmol) des Phosphinimids C 2 in 30 ml Benzol und 6 ml $\text{BF}_3/\text{O} \text{Et}_2$ (1 : 1) durch Einleiten von ca. 40 mmol CH_3N_2 . Aufarbeitung des Rückstands durch frakt. Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne. Ausb. 2,4 g (69%).

${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 0,98 (d von t, 3 H, CCH_3 ; ${}^3J_{\text{H,H}}$ 6,8 Hz, ${}^3J_{\text{H,P}}$ 16,8 Hz), 1,10 (d, 3 H, PCH_3 ; ${}^2J_{\text{H,P}}$ 11,0 Hz), ca. 1,0–1,7 (m, 2 H, $\text{PCH}_2\text{C}_\alpha$), 2,64

(d, 2 H, $\text{PCH}_2\text{C}_{ar}$; $^2J_{\text{H,P}}$ 14,6 Hz), 3,42 (d, 3 H, NCH_3 ; $^3J_{\text{H,P}}$ 18,2 Hz), 6,8–7,2 (m, 5 H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 18,2$ (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt). IR (in Benzol): 1300 cm^{-1} (s) $\nu\text{P}=\text{N}$. MS: $m/e = 195$ (11) M^+ , 180 (28) $M-\text{CH}_3$, 166 (4) $M-\text{C}_2\text{H}_5$, 104 (13) $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 91 (100) C_7H_7^+ , 65 (32) $91-\text{C}_2\text{H}_2$. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NP}$ (195,25): Ber./Gef. %C 67,67/67,1 H 9,29/9,3 N 7,17/7,1 P 15,86/15,6, Molrefraktion nach Eisenlohr (MR_E) 273,3/278,2. Stabile, schwer bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sdp. $108-110^\circ\text{C}/1,5\text{ Torr}$, n_D^{20} 1,4250, d_4^{20} 1,0820 [g cm^{-3}].

P-Benzyl-dimethyl-*N*-trimethylsilyl-phosphinimid (E 1)

(Rk. 4). Es werden 6,1 g (40 mmol) Benzoldimethylphosphin (A 1) und 4,9 g (42,5 mmol) Trimethylsilylazid in 25 ml Benzol 6 h unter Rückfluß gerührt, danach Lösungsmittel und unverbrauchtes Ausgangsmaterial bei ca. 2 Torr abgezogen und der Rückstand schließlich über eine Vigreuxkolonne frakt. destilliert. Ausb. 6,5 g (68%).

^1H -NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = -0,15$ (s, 9 H, SiCH_3), 0,98 (d, 6 H, PCH_3 ; $^2J_{\text{H,P}}$ 12,2 Hz), 2,67 (d, 2 H, C_{ar}CH_2 ; $^2J_{\text{H,P}}$ 14,8 Hz), 6,9–7,1 (m, 5 H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 0,3$ (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt). IR (Film): 1245 (s) $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$; 1315 cm^{-1} (s) $\nu\text{P}=\text{N}$. MS: $m/e = 239$ (10) M^+ , 224 (100) $M-\text{CH}_3$, 148 (6) $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 91 (31) C_7H_7^+ , 73 (18) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{+16}$, 65 (8) $91-\text{C}_2\text{H}_2$ (belegt durch Übergangslinien bei *64,43).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NPSi}$ (239,38): Ber./Gef. %C 60,21/60,0 H 9,26/9,4 N 5,85/5,9 P 12,94/13,3 Si 11,73/11,4. MR_E 357,9/363.

Stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sdp. $81-82^\circ\text{C}/0,4\text{ Torr}$, n_D^{20} 1,5160, d_4^{20} 1,1051 [g cm^{-3}].

An feuchter Luft langsame Zersetzung. Tropft man nach einer Vorschrift gemäß^{9a,b} ca. 1,5 mmol E 1 bei -20°C unter Rühren in 20 ml absol. Methanol, das 1 Tropfen konz. Schwefelsäure enthält (oder auch bei -30°C in 5 ml oder bei -40°C in 1 ml CH_3OH), so bleibt nach anschließendem Abziehen des Lösungsmittels stets nur ein gelbliches Öl zurück, das sich nicht weiter aufarbeiten läßt, das keine NH-Streckschwingungen aufwies und bei dem es sich ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zufolge um ein Gemisch mehrerer Produkte handeln mußte, nicht aber das gesuchte D 1 vorliegen konnte.

P-Benzyl-ethyl-methyl-*N*-trimethylsilyl-phosphinimid (E 2)

(Rk. 4). Analog E 1 aus 5,6 g (33,7 mmol) Benzylethylmethylphosphin A 2 und 4,0 g (34,7 mmol) Trimethylsilylazid in 20 ml Benzol. Ausb. 6,4 g (75%).

Stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sdp. $94-96^\circ\text{C}/0,8\text{ Torr}$, n_D^{20} 1,5190, d_4^{20} 1,1080 [g cm^{-3}]. Löslichkeitseigenschaften und Reaktionen mit Feuchtigkeit und Methanol ähnlich E 1.

^1H -NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = -0,10$ (s, 9 H, SiCH_3), 0,5–1,0 (m, 3 H, CCH_3), 0,95 (d, 3 H, PCH_3 ; $^2J_{\text{H,P}}$ 11,8 Hz), 1,0–1,6 (m, 2 H, $\text{C}_{ar}\text{CH}_2\text{P}$), 2,70 (d, 2 H, $\text{C}_{ar}\text{CH}_2\text{P}$; $^2J_{\text{H,P}}$ 14,2 Hz), 6,8–7,2 (m, 5 H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 9,3$ (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt). IR (Film): 1245 (s) $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$, 1310 cm^{-1} (s) $\nu\text{P}=\text{N}$. MS: $m/e = 253$ (9) M^+ , 238 (100) $M-\text{CH}_3$ (Übergangslinien bei 223,89*), 224 (2) $M-\text{C}_2\text{H}_5$, 162 (5) $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 91 (35) C_7H_7^+ , 73 (21) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$, 65 (10) $91-\text{C}_2\text{H}_2$ (*46,43)¹⁷.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NPSi}$ (253,40): Ber./Gef. %C 61,62/61,0 H 9,55/9,5 N 5,53/5,5 P 12,22/12,3 Si 11,08/11,1. MR_E 378,5/385.

Benzyl-dimethyl-phosphinoxid (F 1)

(Rk. 9). 7,3 g (35,9 mmol) Amino-benzyl-dimethylphosphoniumchlorid **B 1**¹ werden 2 h in 100 ml H₂O bei 20 °C gerührt. Danach extrahiert man dreimal mit je 50 ml Chloroform, trocknet über Na₂SO₄, filtriert, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und reinigt das Rohprodukt durch Sublimation bei 90 °C Badtemperatur und 0,1 Torr. Ausb. 5,8 g (96%).

Farblose, leicht sublimierbare, hygroskopische Kristalle. Schmp. 93–94 °C (Lit.¹⁰ 94–95 °C). Gut löslich in Wasser, Methanol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Et₂O und PE. Die wäßrigen Lösungen reagieren neutral.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1,39 (d, 6 H, PCH₃; ²J_{H,P} 12,0 Hz), 3,13 (d, 2 H, PCH₂C_{ar}; ²J_{H,P} 14,5 Hz), 7,0–7,4 (m, 5 H, C₆H₅). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 39,0 (s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt). IR (in CCl₄): 1 205 cm⁻¹ (s) ν P=O. MS: m/e = 168 (28) M⁺, 167 (22) M–H, 91 (100) C₇H₇⁺, 77 (81) M–C₆H₅CH₂, 65 (31) 91–C₂H₂ (Übergangion *46,43). C₉H₁₃OP (168,18): Ber./Gef. %C 64,28/64,3 H 7,79/7,9 P 18,42/18,3.

Benzyl-ethyl-methyl-phosphinoxid (F 2)

(Rk. 10). Man tropft unter Rühren 27,8 ml (81,7 mmol) einer 10%igen wäßrigen H₂O₂-Lösung innerhalb 1 h zu auf –15 °C gehaltenen 6,8 g (40,9 mmol) Benzylethylmethylphosphin **A 2**¹ in 20 ml PE, rührt 4 h weiter, versetzt mit 40 ml CHCl₃, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige noch dreimal mit jeweils 15 ml CHCl₃, trocknet die vereinigten CHCl₃-Auszüge mit Na₂SO₄, filtriert und zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Umkristallisation des Rückstandes aus wenig absol. Ethanol ergibt 7,2 g (97%) F 2.

Farblose, leicht sublimierbare, hygroskopische Kristalle. Schmp. 48–49 °C. Löslichkeitseigenschaften wie bei F 1.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1,12 (d von t, 3 H, C_{ar}CH₃; ³J_{H,H} 7,1 Hz, ³J_{H,P} 16,8 Hz), 1,29 (d, 3 H, PCH₃; ²J_{H,P} 10,4 Hz), ca. 1,0–2,0 (m, 2 H, PCH₂C_{ar}), 3,04 (d, 2 H, PCH₂C_{ar}; ²J_{H,P} 14,8 Hz), 6,9–7,4 (m, 5 H, C₆H₅). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 46,2 (s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt). IR (in CCl₄): 1 210 cm⁻¹ (s) ν P=O. MS: m/e = 182 (68) M⁺, 181 (42) M–H, 167 (3) M–CH₃, 91 (100) C₇H₇⁺, 65 (34) 91–C₂H₂.

C₁₀H₁₅OP (182,20): Ber./Gef. %C 65,92/65,6 H 8,30/8,3 P 17,00/16,8.

P-Benzyl-dimethyl-phosphonio-dithioformiat (G 1)

(Rk. 5). Man tropft unter Rühren bei 0–5 °C innerhalb 0,5 h 5,0 g (65,7 mmol) CS₂ in 10 ml Petrolether (50/70 °C) (= PE) gelöst, zu 5,0 g (32,9 mmol) Benzyl-dimethylphosphin in 50 ml PE, wobei man darauf achtet, daß das ausfallende Produkt nicht verklumpt, läßt den Niederschlag über Nacht altern, filtriert ihn ab, wäscht mit kleinen Mengen an Pentan und kristallisiert aus Methylenchlorid/PE (3:2) unter Zusatz einiger Tropfen CS₂ um. Alle verwandten Lösungsmittel müssen absolut wasserfrei sein. Ausb. 6,1 g (81%).

Rote Kristalle in Form kleiner Plättchen. Schmp. 94–96 °C. Widerlicher Geruch. Löslich in Chloroform und Methylenchlorid mit tieferer Farbe.

¹H-NMR (CH₂Cl₂/TMS): δ = 1,90 (d, 6 H, PCH₃; ²J_{H,P} 12,1 Hz), 3,88 (d, 2 H, C_{ar}CH₂P; ²J_{H,P} 15,0 Hz), 7,0–7,5 (m, 5 H, C₆H₅). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 8,7 (s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt). MS: m/e = 152 (13) M–CS₂, 137 (5) 152–CH₃, 109 (11) ?, 91 (100) C₇H₇⁺, 76 (25) CS₂⁺, 65 (25) 91–C₂H₂.

C₁₀H₁₃PS₂ (228,32) Ber./Gef.: %C 52,61/52,3 H 5,74/5,7 P 13,57/13,6 S 28,04/27,8.

P-Benzyl-ethyl-methyl-phosphonio-dithioformiat (G 2)

(Rk. 5). Analog **G 1** aus 4,7 g (28,3 mmol) Benzylethylmethylphosphin **A 2**¹ und 4,3 g (56,5 mmol) CS₂, Umkristallisation aus CHCl₃/Pentan (1 : 1). Ausb. 6,4 g (93%).

Dicknadelige rote Kristalle. Schmp. 85–86 °C. Widerlicher Geruch. Gut löslich in Methylenchlorid, nur schlecht in Chloroform mit tieferer Farbe.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS; das Chiralitätszentrum bleibt bei Angabe der Multiplizitäten unberücksichtigt): δ = 1,18 (d von t, 3 H, C_{at}CH₃; ³J_{H,H} 7,0 Hz, ³J_{H,P} 17,2 Hz), 1,75 (d, 3 H, PCH₃; ²J_{H,P} 12,0 Hz), 1,7–2,7 (m, 2 H, PCH₂C_{at}), 3,79 (d, 2 H, PCH₂C_{ar}; ²J_{H,P} 15,5 Hz), 7,0–7,4 (m, 5 H, C₆H₅). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 13,7 (s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt). MS: m/e = 166 (26) M–CS₂, 109 (12) ?, 91 (100) C₇H₇⁺, 76 (78) CS₂⁺, 65 (28) 91–C₂H₂.

C₁₁H₁₅PS₂ (242,34): Ber./Gef. %C 54,52/54,0 H 6,24/6,3 P 12,78/13,0 S 26,46/26,2.

Benzyl-dimethyl-phosphinsulfid (H 1)

(Rk. 6). Man tropft unter Rühren bei 20 °C 1,4 g (18,4 mmol) CS₂, in 20 ml Benzol gelöst, innerhalb 0,5 h zu 3,1 g (18,5 mmol) **C 1**¹ in 50 ml Benzol, wobei sich ein Feststoff abzuscheiden beginnt. Das Lösungsmittel wird danach vollständig im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand in 30 ml Et₂O aufgenommen. Man filtriert vor darin unlöslichen Aminophosphoniumthiocyanat **K 1** ab, zieht den Ether ab und kristallisiert den Rückstand aus Et₂O/PE (1 : 4) um. Alle Lösungsmittel müssen absolut wasserfrei sein. Ausb. 1,2 g (70%).

Farblose, luftstabile Kristalle. Schmp. 132–134 °C (Lit.¹² 133,6–134 °C). Gut löslich in Et₂O, Benzol, Chloroform, in PE praktisch unlöslich.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1,59 (d, 6 H, PCH₃; ¹J_{H,P} 12,2 Hz), 3,28 (d, 2 H, PCH₂C_{ar}; ²J_{H,P} 14,8 Hz), 7,0–7,5 (m, 5 H, C₆H₅). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 35,2 (s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt). MS: m/e = 184 (79) M⁺, 93 (94) M–C₆H₅CH₂, 91 (100) C₇H₇⁺ [Übergangsign *45,01 für 184–(CH₃)₂PS], 65 (31) 91–C₂H₂ (Übergangsign *46,43).

C₉H₉PS (184,21): Ber./Gef. %C 58,67/58,6 H 7,11/7,2 P 16,81/16,8 S 17,40/17,4.

Benzyl-ethyl-methyl-phosphinsulfid (H 2)

(Rk. 6). Analog **H 1** aus 3,6 g (19,9 mmol) **C 2**¹ mit 1,5 g (19,7 mmol) CS₂, wobei sich **K 2** als öliger Stoff abscheidet, der bei der Aufnahme in Et₂O ungelöst bleibt und dann abdekantiert wird. Abziehen von Et₂O und Umkristallisation des festen Rückstandes aus Et₂O/PE (1 : 3) führen zu 1,3 g (66%) **H 2**.

Farblose, luftstabile Kristalle. Schmp. 72–74 °C. Gut löslich in Et₂O, Benzol, CHCl₃, praktisch unlöslich in PE.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1,29 (d von t, 3 H, C_{at}CH₃; ³J_{H,H} 7,2 Hz, ³J_{H,P} 16,8 Hz), 1,50 (d, 3 H, PCH₃; ²J_{H,P} 10,8 Hz), 1,2–2,0 (m, 2 H, PCH₂C_{at}), 3,25 (d, 2 H, PCH₂C_{ar}; ²J_{H,P} 14,6 Hz), 7,0–7,5 (m, 5 H, C₆H₅). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 40,9 (s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt). MS: m/e = 198 (68) M⁺, 183 (3) M–CH₃, 107 (88) M–C₆H₅CH₂, 91 (100) C₇H₇⁺, 65 (34) 91–C₂H₂ (Übergangsign *46,43).

C₁₀H₁₃PS (198,27): Ber./Gef. %C 60,58/59,5 H 7,63/7,5 P 15,62/15,4 S 16,17/15,7.

Amino-benzyl-dimethyl-phosphonium-thiocyanat (K 1)

(Rk. 6). Der bei der Darstellung von **H 1** anfallende kristalline, etherunlösliche Anteil wird aus Et_2O/CH_3CN (10:1) umkristallisiert. Ausb. 1,2 g (57%) **K 1**.

Farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. 58–60 °C. Gut löslich in CH_3CN , CH_2Cl_2 und $(CH_3)_2SO$, weniger gut in $CHCl_3$, unlöslich in Et_2O . Tiefrote Färbung mit Eisen(III)-chloridlösung.

1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1,96$ (d, 6H, PCH_3 ; $^2J_{H,P}$ 14,0 Hz), 3,90 (d, 2H, PCH_2C_{ar} ; $^2J_{H,P}$ 16,4 Hz), 5,9 (breites s, 2H, NH_2), 7,0–7,5 (m, 5H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 51,8$ (s, 1H -entkoppelt; m, 1H -unentkoppelt). MS: $m/e = 168$ $M-NCS$ (= Phosphoniumkation).

$C_{10}H_{15}N_2PS_2$ (226,28): Ber./Gef. %C 53,08/52,7 H 6,68/6,6 N 12,38/12,3 P 13,69/13,6 S 14,17/14,7.

Amino-benzyl-ethyl-methyl-phosphonium-thiocyanat (K 2)

(Rk. 6). Das bei der Darstellung von **H 2** anfallende etherunlösliche Öl wird nach Abdekantieren nichtdestillativen Reinigungsprozessen unterworfen (u. a. mehrfaches Waschen mit Et_2O ; Tiefkühlung), doch gelingt es nicht, die offensichtlich rein vorliegende Substanz zum Kristallisieren zu bringen. Ausb. 1,0 g (42%) **K 2**.

Farbloses, hygroskopisches, viskoses Öl. Gut mischbar mit CH_3CN , CH_2Cl_2 , $(CH_3)_2SO$, weniger mit $CHCl_3$, gar nicht mit Et_2O . Tiefrote Färbung mit Eisen(III)-chloridlösung.

1H -NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = 1,21$ (d von t, 3H, $C_{al}CH_3$; $^3J_{H,H}$ 7,2 Hz, $^3J_{H,P}$ 16,4 Hz), 1,70 (d, 3H, PCH_3 ; $^2J_{H,P}$ 13,4 Hz), 2,0–2,7 (m, 2H, PCH_2C_{al}), 3,85 (d, 2H, PCH_2C_{ar} ; $^2J_{H,P}$ 14,8 Hz), 5,0 (breites s, 2H, NH_2), 7,0–7,5 (m, 5H, C_6H_5). Das Chiralitätszentrum blieb bei Angabe der Multiplizitäten unberücksichtigt. ^{31}P -NMR ($DMSO-d_6$): $\delta = 54,2$ (s, 1H -entkoppelt; m, 1H -unentkoppelt). MS: $m/e = 182$ $M-NCS$ (= Phosphoniumkation).

$C_{11}H_{17}N_2PS_2$ (240,31): Ber./Gef. %C 54,98/54,4 H 7,13/7,1 N 11,66/11,5 P 12,89/13,0 S 13,34/13,1.

Dank

Unser Dank gilt dem Land Niedersachsen, dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) und der Bayer AG (Leverkusen) für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Herrn Dr. Ulrich Harder, Haarmann & Reimer GmbH (Holzminden), für die Geruchsbeurteilung.

Literatur

- 1 6. Mitt.: Wannagat U., Münstedt R., Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft **36**, 9–19 (1984).
- 2 Die allgemein gehandhabte Nomenklatur für die Verbindungsklasse $RR'R''PNH$ („Phosphin-imine, -imide, Phosphan-imine, -imide, Iminophosphorane, Phosphazene“) ist unbefriedigend. Wir bezeichnen hier entsprechende Verbindungen in Anlehnung an Phosphinoxide, -sulfide als Phosphinimide, obwohl nach den Richtlinien der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC)/Organic Chemistry Division/Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, 1979 Edition, Sektion D-5.41 und D-5.42/Pergamon Press/Oxford offensichtlich Gleichgewichte (vgl. Einleitung)

- Phosphinimin/Phosphonioimid/Phosphoniomethanid/Methylenphosphoran vorliegen.
- ³ *Wrobel D., Tacke R., Wannagat U., Harder U.*, Chem. Ber. **115**, 1694 (1982).
 - ⁴ *Wrobel D., Wannagat U., Harder U.*, Monatsh. Chem. **113**, 381 (1982).
 - ⁵ *Amoore J. E.*, Molecular Basis of Odor. Springfield, Ill.: Charles C Thomas. 1970.
 - ⁶ Siehe z. B. *Holleman-Wiberg*, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 71. – 80. Aufl., S. 663. Berlin: De Gruyter. 1971.
 - ⁷ Vgl. *Houben-Weyl*, Methoden der Organischen Chemie, Band X/4, S. 658 ff. Stuttgart: G. Thieme. 1968.
 - ⁸ *Wannagat U., Münstedt R.*, in Vorbereitung.
 - ⁹ a) *Birkofer L., Kim S. M.*, Chem. Ber. **97**, 2100 (1964); b) *Rave T. W., Hays H. R.*, J. Org. Chem. **31**, 2894 (1966); c) *Shtepanek A. S., Tochilkina L. M., Kirsanov A. V.*, Zh. Obshch. Khim. **45**, 2117 (1975).
 - ¹⁰ *Benett F., Bruce S. G., Stone L.*, J. Organomet. Chem. **38**, 325 (1972).
 - ¹¹ *Falins H. H., Giesen K. P., Wannagat U.*, Z. anorg. allg. Chem. **402**, 139 (1973).
 - ¹² *Shlyk Y. N., Bogolyubov G. M., Petrov A. A.*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **176**, 1327 (1967).
 - ¹³ *Bogolyubov G. M., Petrov A. A.*, Zh. Obshch. Khim. **36** (8), 1505 (1966).
 - ¹⁴ Vgl. Danksagung.
 - ¹⁵ *de Boer T. J., Backer H. J.*, Org. Synth. Coll., Vol. 4, 250 (1963).
 - ¹⁶ Vgl. *Williams D. H., Fleming I.*, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung. Stuttgart: G. Thieme. 1975.
 - ¹⁷ Wurde auch bei ähnlichen Verbindungen von anderen Autoren beobachtet, z. B. *Kostyanovsky R. G., Pleshkova A. P., Voznesensky V. N., Elnatanov Yu. I.*, Org. Mass. Spectrometr. **11**, 237 (1976).