

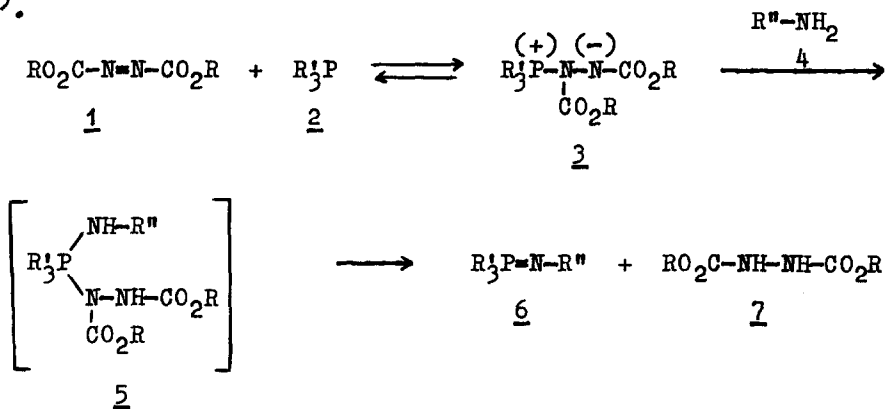
EINE EINFACHE SYNTHESE VON PHOSPHIN-IMIDEN UNTER VERWENDUNG  
 VON AZODICARBONSÄURE-DIALKYLESTERN

H.-J. Nicolas und D. Martin

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissen-  
 schaften der DDR, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

Azodicarbonsäure-dialkylester 1 haben sich verschiedentlich als Dehydrie-  
 rungsmittel bewährt. So gelingt mit diesem Reagens die Oxydation von Alkoholen  
 zu Aldehyden und Ketonen<sup>1)</sup>, von Mercaptanen zu Disulfiden<sup>1)</sup> und von N-monosub-  
 stituierten Formamiden zu Isocyanaten<sup>2)</sup>. In Kombination mit Triphenylphosphin  
 ist 1 als Dehydratisierungsmittel verwendbar, beispielsweise bei der Synthese  
 von Sulfinsäureestern aus Sulfinsäuren und Alkoholen<sup>3)</sup> oder bei der Darstellung  
 von Isocyaniden aus Formamiden<sup>4)</sup>.

Der für diese Reaktionen vorgeschlagene Mechanismus veranlaßte uns zu unter-  
 suchen, ob 1 auch die oxydative Bindungsbildung zwischen einem tertiären Phos-  
 phin 2 und einer Aminkomponente 4 ermöglicht. Eine derartige direkte Phosphin-  
 imid-Synthese hätte den Vorteil, daß die häufig vor der P=N-Bindungsbildung  
 notwendige Funktionalisierung der Reaktionspartner (z.B. durch Überführung in  
 die Azide bzw. N-Chlorderivate oder Dichlorphosphorane) vermieden werden könn-  
 te<sup>5,6)</sup>.



Unsere Untersuchungen zeigten, daß die Umsetzung von Triphenyl- und Tributyl-  
 phosphin mit Carbonsäureamiden, Sulfonamiden, Carbamidsäureestern und Anilin-  
 derivaten in Gegenwart äquimolarer Mengen eines Azodicarbonsäure-dialkylesters  
 bereits bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Phosphin-imiden 6 führt. Die  
 Phosphin-imide fallen dabei in hoher Reinheit mit Ausbeuten bis zu 92 % an  
 (Tab. 1). Als Reaktionsmedium sind aprotische Lösungsmittel wie Diethylether  
 oder Tetrahydrofuran geeignet. Die daneben entstehenden Hydrazo-dicarbonsäure-

ester 7 können leicht aus dem Reaktionsgemisch eluiert werden, beispielsweise im Fall R=Et, R'=Ph mit Ethanol/Diethylether (1:4).

Tabelle 1: Ausbeuten an den Phosphin-imiden (6) <sup>7)</sup>

| R  | R'   | R''  | Ausbeuten (%)<br>an <u>6</u> <sup>a)</sup> |
|----|------|--|--|
| Et | Ph   | EtO-CO-  | 25   |
| Me | Ph   | PhO-CO-  | 60 <sup>b)</sup>                           |
| Et | Ph   | 4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -                | 87   |
| Et | n-Bu | 4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -                | 92   |
| Et | Ph   | Ph-CO-   | 53   |
| Et | Ph   | 2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> - | 77   |
| Et | Ph   | 4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                   | 50   |

a) nicht optimiert; b) Schmp. 138-140°C (aus EtOH/H<sub>2</sub>O); Analyse (%) ber./gef.: C (75,55/75,40), H (5,07/5,34), N (3,52/3,20), P (7,79/7,48)

Die Reaktion verläuft vermutlich primär über das Betain 3 <sup>8)</sup>, gefolgt von der Phosphoran-Zwischenstufe 5.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, steigen die Ausbeuten an 6 mit zunehmender N-H-Acidität der Aminkomponente 4 bzw. mit zunehmender Basizität des tert. Phosphins 2. So zeigten vergleichende Untersuchungen, daß der Umsatz bei der Reaktion mit p-Toluolsulfonamid bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran bereits nach 10 min 58 % und nach 150 min 87 % erreicht. Im Falle der Reaktion mit p-Nitroanilin werden nach 30 min Kochen unter Rückfluß nur 50 % Ausbeute erzielt.

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) F. Yoneda, K. Suzuki und Y. Nitta, J.Org.Chem. 32, 727 (1967)
- 2) P.P. Fu und J.H. Boyer, J.Chem.Soc. Perkin Trans.I 1974, 2246
- 3) M. Furukawa, T. Okawara, Y. Noguchi und M. Nishikawa, Synthesis 1978, 441
- 4) B. Beijer, E.v. Hinrichs und I. Ugi, Angew.Chem. 84, 957 (1972)
- 5) G. Singh und H. Zimmer, Organometal.Chem.Rev. 2, 279 (1967)
- 6) H.J. Bestmann und R. Zimmermann, in: Organic Phosphorous Compounds, Vol. 3, Herausgeber: G.M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972
- 7) Die in Tab. 1 aufgeführten Phosphin-imide 6 wurden, wenn nicht anders vermerkt, durch IR-Spektrenvergleich und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material (vgl. <sup>5,6)</sup>) identifiziert.
- 8) E. Brunn und R. Huisgen, Angew.Chem. 81, 534 (1969)

(Received in Germany 14 August 1978; received in UK for publication 22 August 1978)