

SYNTHESE VON ARYL-DIALKYLAMINOALKYLIDENPHOSPHINEN -  
 EIN NEUER ZUGANG ZU DERIVATEN DES ZWEIFACH-KOORDINIERTEN  
 DREIBINDIGEN PHOSPHORS

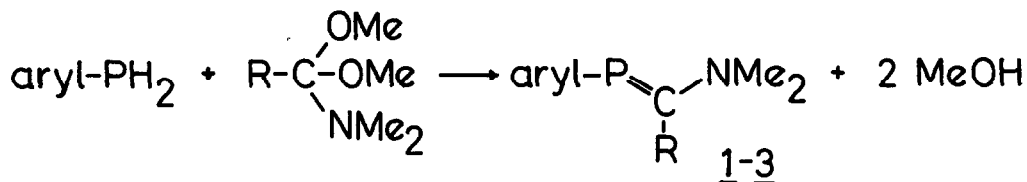
H. Oehme, E. Leissring und H. Meyer

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität  
 Halle-Wittenberg, Halle/Saale, DDR

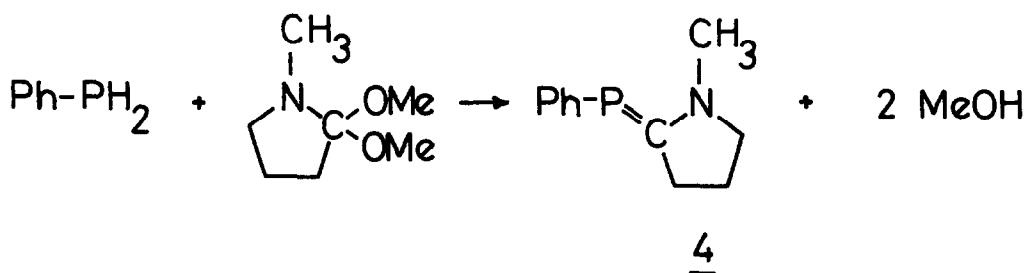
ABSTRACT: Aromatic primary phosphines react with carboxylic acid amide acetals to give aryl-dialkylaminoalkylidenphosphines. Intensive  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  nmr studies prove the compounds to involve phosphorus in the trivalent dicoordinate state.

Im Ergebnis unserer Studien zur Wechselwirkung sek. Phosphine mit p-Dimethylaminobenzaldehyd <sup>1)</sup> und Orthocarbonsäureestern <sup>2)</sup> konnten wir zeigen, daß von dreibindigem Phosphor flankierte Carbeniumionen durch geeignete Substituenten stabilisiert werden können und als Übergangszustände bei der Synthese substituierter Methylendiphosphine auftreten. Die konsequente Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf primäre Phosphine und die Einbeziehung von Carbonsäureamidacetalen als Carbonylkomponente eröffnete einen grundsätzlich neuen Zugang zu Derivaten des dreibindigen Phosphors der Koordinationszahl zwei.

Aromatische primäre Phosphine reagieren mit Amidacetalen unter Entwicklung von Alkohol und Bildung der Aryl-dialkylaminoalkylidenphosphine 1-4. Die Komponenten reagieren spontan, wenn auch langsam; nach 30-60 min. Erhitzen auf 80° ist die Umsetzung weitgehend vollständig. Destillative Aufar-



	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
aryl	Ph	Mesityl	Ph	-
R	H	H	CH <sub>3</sub>	-
Sdp.(°C/Torr)	115/1	123/0,1	118-23/1	137/0,3



beitung liefert 1-4 in Form intensiv gelber Öle, 3 und 4 kristallisieren rasch zu hellgelben Feststoffen.

Die Umsetzung ist das unseres Wissens erste Beispiel dafür, daß ein primäres Phosphin in der für primäre Amine typischen Weise mit einem Carbonyl-derivat unter Knüpfung einer P=C-Doppelbindung reagiert. Die Alkylidenphosphinbildung wird durch zugesetzte p-Toluolsulfosäure deutlich katalysiert, bedarf aber dieses Katalysators grundsätzlich nicht. 1-4 sind thermisch stabile Verbindungen, bei Zimmertemperatur über mehrere Wochen aufbewahrte Proben zeigen keine Veränderung. Offensichtlich bewirkt die Dialkylamino-gruppe infolge ihrer  $\pi$ -Donatoreigenschaften nicht nur eine wirksame Stabilisierung des - wie wir annehmen - carbeniumionenartigen Übergangszustandes, sondern auch des P=C-Systems im Finalprodukt.

1 wurde bereits von G.BECKER und O.MUNDT durch Einwirkung des Phenylbis-(trimethylsilyl)-phosphins auf Dimethylformamid dargestellt<sup>3)</sup>. Die nach beiden Verfahren zugänglichen Produkte erweisen sich in allen verfügbaren Daten als völlig identisch.

Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Kontrolle der Umsetzung von Phenylphosphin mit Dimethylformamiddimethylacetal zeigt, daß nach kurzzeitigem Erhitzen 1 im Reaktionsgemisch dominiert und daß sich bei fortschreitender Reaktionszeit auf dessen Kosten ein zweites Produkt aufbaut (Singulett bei -13,0 ppm), dem wir auf Grund der von G.BECKER gemachten Angaben<sup>3)</sup> die Struktur des 2,4-Bis-(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetans zuordnen. Nach 1,5 Std. Erhitzens auf 80° ist das Konzentrationsverhältnis von 1:Diphosphetan etwa 1:2. Anschließende Destillation liefert neben unumgesetztem Ausgangsmaterial 1 in etwa 70 % Ausbeute. Ein Rückstand verbleibt nicht, woraus man schließen muß, daß unter den Destillationsbedingungen das Diphosphetan reversibel in 1 zurückgeführt wird. Demgegenüber ist die Dimerisierungstendenz des reinen isolierten 1 wenig ausgeprägt. Erst nach mehrstündigem Erhitzen von 1 auf 100° werden im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum auch die Signale des 2,4-Bis-(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetans nachweisbar.

Die relativ kleinen <sup>2</sup>J<sub>P=C-H</sub> von 14,8 Hz in 1 und 2, verglichen mit 39,5 Hz im Benzazaphosphol<sup>4)</sup>, verweisen auf das Vorliegen der E-Isomeren (s.a.<sup>3)</sup>). Auch für 3 und 4 lassen sich E-Konfiguration von Phenylgruppe und Stickstoff aus den kleinen <sup>2</sup>J<sub>P=C-C</sub> von 10 Hz bzw. 12 Hz ableiten<sup>5)</sup>.

Die von G. BECKER für 1 bei bereits relativ hoher Temperatur beobachtete Nichtäquivalenz der beiden N-Methylgruppierungen <sup>3</sup>) tritt in völlig analoger Weise auch bei 2 auf; die temperaturabhängige NMR-Untersuchung für 3 steht noch aus (<sup>13</sup>C-NMR: 1: T<sub>c</sub> in Benzol 305 K, ΔG<sup>‡</sup> 60 kJ/Mol; 2: T<sub>c</sub> 273 K, ΔG<sup>‡</sup> 53 kJ/Mol).

Tabelle:

Charakteristische NMR-Daten der Aryl-dialkylaminoalkylidenphosphine 1-4

Verb.	<sup>31</sup> P	<sup>1</sup> H		<sup>13</sup> C			
		P=C-H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P=C	P-C(Ph)	N-CH <sub>3</sub> cis <sup>a</sup>   trans <sup>a</sup>	
<u>1</u>	68,4	8,61 (14,8)	2,46 (3,8)	188,4 (48)	144,3 (38)	40,0 (23)	46,5 (<2)
<u>2</u>	57,4	8,07 (14,8)	2,51 (4)	187,2 (51)	137,4 (37)	38,8 (17)	45,3 (<2)
<u>3</u>	85,6	1,88 (6,0) <sup>b</sup>	2,64 (4,0)	196,4 (63)	143,8 (43)	41,6 (17)	e)
<u>4</u>	49,0	2,62 (6,5) <sup>c</sup>	2,70 (3,0) <sup>d</sup>	198,7 (60)	143,2 (40)	35,1 (22)	38,2 (12) <sup>c</sup>

Aufnahmetemperatur 34<sup>o</sup>C, Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, chemische Verschiebungen in ppm, positiv Tieffeld von TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) bzw. 85 %iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. (<sup>31</sup>P), Kopplungskonstanten <sup>n</sup>J<sub>P...X</sub> (in Klammern) in Hz.

a) bei -20<sup>o</sup>C; b) P=C-CH<sub>3</sub>; c) P=C-CH<sub>2</sub>; d) N-CH<sub>3</sub>;  
e) P=C-CH<sub>3</sub> 21,6 (10).

Die cyclische Struktur von 4 gestattet eine Zuordnung der N-Methylgruppierungen in 1 und 2. Danach entsprechen die hochfeldverschobenen Signale mit den großen <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> in 1 und 2 den zum Phosphor cis-ständigen Methylgruppen. Eine detaillierte Auswertung dieser Untersuchungen wird in Kürze mitgeteilt.

2 zeigt bis -20<sup>o</sup> äquivalente Methylgruppierungen im Mesitylrest (<sup>1</sup>H: o-CH<sub>3</sub> 2,44 ppm (s), p-CH<sub>3</sub> 2,13 ppm (s); <sup>13</sup>C: o-CH<sub>3</sub> 24,9 ppm (d), <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 10 Hz, p-CH<sub>3</sub> 21,2 ppm (s)).

Im Gegensatz zu den aromatischen Vertretern reagieren aliphatische prim. Phosphine mit Amidacetalen unter den beschriebenen Bedingungen nicht zu P=C-Systemen - ein Verhaltensunterschied, wie er in vergleichbarer Weise auch bei aromat. bzw. aliphat. prim. Aminen gegenüber Amidacetalen auftritt<sup>6)</sup>. Mehrstündiges Refluxieren läßt eine Mischung von tert. Butylphosphin und Dimethylformamid-dimethylacetal völlig unverändert, die Komponenten werden quantitativ zurückgewonnen. Cyclohexylphosphin bildet mit Dimethylformamid-dimethylacetal nach mehrstündigem Erhitzen auf 130° im Ergebnis einer Redox-Reaktion Cyclohexylcyclopolyphosphin.

DANK. Herrn Prof. Dr. K. Issleib danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) H. Oehme und E. Leissring, Z. Chem. 19, 416 (1979), Tetrahedron, im Druck.
- 2) H. Oehme und E. Leissring, Vortrag auf der Intern. Conf. on Phosph. Chem. 1979 in Halle, DDR.
- 3) G. Becker, G. Gresser, A. Münch und O. Mundt, Vortrag auf der Intern. Conf. on Phosph. Chem. 1979 in Halle, DDR; G. Becker und O. Mundt, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 4) K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Letters 1978, 441.
- 5) Im N,P-Diphenyl-N-trimethylsilyl-pivalo-phospha-amidin, das aus sterischen Gründen als Z-Isomeres vorliegt, wurde eine  $^2J_{P=C-C}$  von 30,9 Hz gemessen; K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, unveröffentlicht, s.a. K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organometal. Chem. 160 (1978) 47.
- 6) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 3 (1961).

(Received in Germany 11 December 1979)