

Eliminierung von Olefinen aus Iminotriorganylphosphoranen im Ammonosystem

Bernd Ross* und Klaus-Peter Reetz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

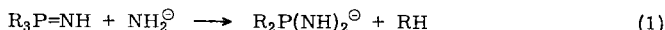
Eingegangen am 28. Juli 1978

Bei Einwirkung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak spalten einige Iminotriorganylphosphorane (1, 2, 5–7) im Sinne einer Eliminierungsreaktion Olefin ab. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Elimination of Olefins from Iminotriorganylphosphoranes in Liquid Ammonia Solution

In the presence of potassium amide some iminotriorganylphosphoranes (1, 2, 5–7) react under elimination of olefins. The mechanism of this reaction is discussed.

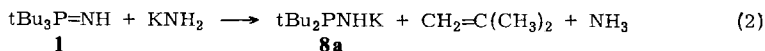
In einer Reihe von Fällen gelang es, durch Einwirkung von Amid-Ionen auf Iminotriorganylphosphorane Aza-Analoga von Phosphin- und Phosphonsäuren sowie der Phosphorsäure darzustellen^{1, 2)}. Bei diesen Reaktionen werden durch einen nucleophilen Angriff der Amid-Ionen am Phosphor Carbanionen verdrängt und zu Kohlenwasserstoffen protoniert [Gl. (1)].



Die Bereitschaft der Phosphorane zu solchen nucleophilen Verdrängungsreaktionen und die Zahl der eintretenden Amidgruppen hängt ab von der Art der an den Phosphor gebundenen organischen Reste, insbesondere von deren Elektronegativität, sowie von der Stabilität der entstehenden Carbanionen.

$R^1R^2R^3P=NH$		1/1a	2/2a	3/3a	4/4a	5/5a	6/6a	7/7a
1–7	R^1	tBu	iPr	Et	Me	tBu	tBu	Pr
$[R^1R^2R^3PNH_2]Cl$	R^2	tBu	iPr	Et	Me	tBu	Me	Pr
1a–7a	R^3	tBu	iPr	Et	Me	Me	Me	Pr

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Ammonolyse der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung in Iminotriorganylphosphoranen beobachteten wir erstmals bei der Einwirkung von Kaliumamid auf Tri(*tert*-butyl)iminophosphoran (1) als neuartigen Reaktionstyp die Abspaltung von 2-Methylpropen zum Kaliumsalz des Aminodi(*tert*-butyl)phosphans (8a) [Gl. (2)].



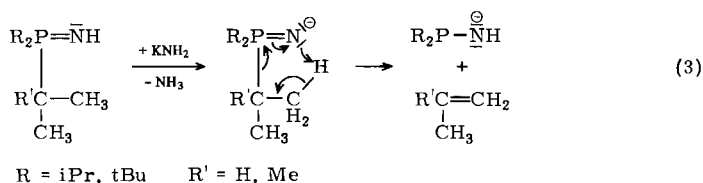
Es findet hier also keine Verdrängung von Organylresten durch Amid-Ionen statt, sondern Eliminierung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs unter Übergang des Phosphors von der fünf- in die dreibindige Form. Die Eliminierung von 2-Methylpropen aus Tri(*tert*-butyl)iminophosphoran (1) erfolgt bei Einwirkung von reinem oder in Ammoniak gelöstem Kaliumamid, nicht aber in reinem flüssigem Ammoniak. Dieser Reaktionstyp bleibt auch erhalten, wenn eine oder zwei der *tert*-Butylgruppen in 1 durch Methylgruppen ersetzt werden. Jedoch nimmt dann die Geschwindigkeit der 2-Methylpropen-Abspaltung von 1 über das Di(*tert*-butyl)iminomethylphosphoran (5) zum *tert*-Butyliminodimethylphosphoran (6) deutlich ab (s. Tab. 1).

Analog der *tert*-Butylverbindung reagiert auch Iminotriisopropylphosphoran (2) in Gegenwart von Kaliumamid unter Olefineliminierung. Die Abspaltung von Propen unter Entstehung des Kaliumsalzes des Aminodiisopropylphosphans erfolgt jedoch deutlich langsamer als die entsprechende Reaktion mit 1. Bei der Reaktion des Iminotripropylphosphorans (7) mit Kaliumamid tritt die Eliminierung gegenüber der konkurrierenden Substitution durch Amid-Ionen am Phosphor weitgehend zurück. Die gasförmigen Reaktionsprodukte enthalten neben 95% Propan aus der nucleophilen Substitution nur noch 5% Propen aus der Eliminierung. Ausschließlich Substitution findet man dann bei der Ammonolyse des Iminotriethylphosphorans (3) (s. Tab. 1).

Tab. 1. Alkenausbeuten bei Einwirkung von KNH_2 auf $\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$ in flüss. NH_3 (120°C, 60 h), bezogen auf Abspaltung eines Organylrestes

$\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$	$\text{tBu}_3\text{P}=\text{NH}$ 1	$\text{iPr}_3\text{P}=\text{NH}$ 2	$\text{tBu}_2\text{MeP}=\text{NH}$ 5	$\text{tBuMe}_2\text{P}=\text{NH}$ 6	$\text{Pr}_3\text{P}=\text{NH}$ 7	$\text{Et}_3\text{P}=\text{NH}$ 3
% Alken	94	75	60	21	2.5	0

Der erste Schritt der Eliminierungsreaktion dürfte die Deprotonierung der Iminophosphorane am Iminstickstoff zum entsprechenden Phosphoranylidenamid-Ion sein. Für die weitere Reaktion nehmen wir einen Mechanismus im Sinne einer intramolekularen *cis*-Eliminierung [Gl. (3)] an, wie sie beispielsweise für den Zerfall des *S,S*-Diethylsulfimids zu Ethylen und Ethansulfenamid beschrieben wurde³⁾.



Die durch die Übertragung eines β -H-Atoms vom Organylrest auf das basische Stickstoffatom des deprotonierten Iminophosphorans eingeleitete Olefinabspaltung sollte entsprechend obigem Mechanismus mit der Basizität der Iminophosphorane korrelieren.

Die Trialkyliminophosphorane sind in Wasser mit basischer Reaktion löslich, wobei sich die Phosphor-Stickstoff-Bindung in kaltem Wasser als bemerkenswert hydrolysebeständig erweist.

Da jedoch sämtliche untersuchten Trialkyliminophosphorane in Wasser als starke Basen reagieren, erlaubt die nivellierende Wirkung des Lösungsmittels Wasser keine Unterscheidung der Basenstärke verschiedener Iminophosphorane durch potentiometrische Titration.

Rückschlüsse auf die Basizität der Iminogruppe in Iminophosphoranen lassen sich jedoch aus deren Verhalten gegenüber der starken Base Kaliumamid in flüssigem Ammoniak ziehen. Eine Protolysereaktion nach Gl. (4) wird nur dann zu erwarten sein, wenn die Basizität des entstehenden Phosphoranylidenamid-Ions geringer ist als die des Amid-Ions. Daraus folgt, daß die Darstellung von *N*-Kaliumsalzen der Iminophosphorane um so leichter möglich ist, je weniger basisch diese sind.



Die Untersuchung der Salzbildung mit Kaliumamid ergab für die Iminophosphorane eine deutliche Abstufung, sowohl hinsichtlich der konduktometrischen Verfolgung der Umsetzung als auch bezüglich der präparativen Darstellung der Salze.

Knickpunkte in der Leitfähigkeitskurve lassen Salzbildung für die Verbindungen 2, 3, 4 und 7, nicht aber für 1 erkennen (Abb.).

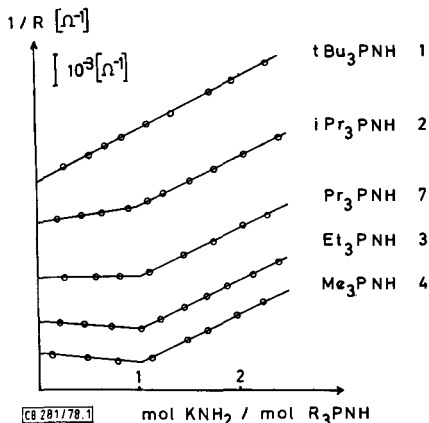


Abb.: Konduktometrische Titration von Iminotriorganylphosphoranen mit KNH_2 in flüss. NH_3 bei $-78 \pm 1^\circ C$

Dementsprechend lassen sich die *N*-Kaliumsalze von 4²⁾, 3²⁾, 7 und 2 in kristalliner Form gewinnen, werden jedoch in dieser Reihenfolge zunehmend leichter durch das Lösungsmittel teilweise solvolysiert. Das *N*-Kaliumsalz von 1 hingegen kann aus flüssigem Ammoniak nicht erhalten werden. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Basizität von 4 über 3, 7 und 2 zur *tert*-Butylverbindung 1 zunimmt.

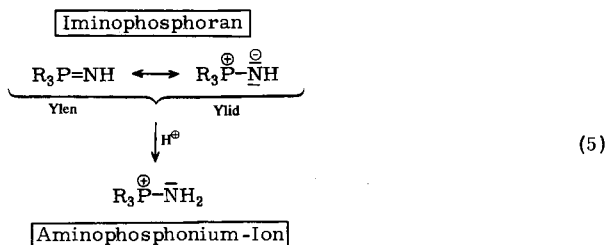
Anhaltspunkte für die Einordnung der Iminophosphorane in eine Reihe steigender Basizität lassen sich mit einiger Vorsicht auch aus den NMR-Spektren gewinnen, insbesondere aus ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten.

In Tab. 2 sind die ^{31}P -NMR-Daten der Iminophosphorane denen der entsprechenden Aminophosphonium-chloride gegenübergestellt.

Tab. 2. ^{31}P -NMR-Daten der Iminotriorganylphosphorane und der Aminotriorganylphosphoniumchloride (ext. Standard 85proz. H_3PO_4)

	R	δ_{P}	$\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$ (Solvens)	δ_{P}	$[\text{R}_3\text{PNH}_2]\text{Cl}$ (Solvens)	$\Delta\delta_{\text{P}}$
1, 1a	tBu	54.5	(C_6H_6)	67	(MeOH)	12.5
2, 2a	iPr	43.5	(pur)	62	(CH_3CN)	18.5
7, 7a	Pr	27	(pur)	52	(CH_3CN)	25
3, 3a	Et	33.5	(pur)	60.4	(CH_3CN)	26.9
4, 4a	Me	15	(C_6H_6)	47	(MeOH)	32

Man erkennt, daß sich die ^{31}P -NMR-Signale von Iminophosphoran und zugehörigem Aminophosphoniumchlorid von den Methylverbindungen **4** und **4a** zu den *tert*-Butyl-Analogen **1** und **1a** einander zunehmend annähern. Die abnehmenden Unterschiede der chemischen Verschiebung lassen sich dahingehend deuten, daß der elektronische Zustand des Phosphors im Iminophosphoran dem elektronischen Zustand im entsprechenden Aminophosphoniumsalz ähnlicher wird. Die Protonierung des Iminophosphorans beeinflusst den Zustand des Phosphors im Falle der *tert*-Butylverbindung also in geringerem Maße als beim Methyl-Analogen, was sich zwanglos mit einer zunehmenden Bedeutung der Ylidform beim Übergang vom Trimethyl- zum Tri(*tert*-butyl)iminophosphoran interpretieren läßt [Gl. (5)].



Ähnlich den ^{31}P -NMR-Signalen zeigt sich auch in den ^{13}C -NMR-Spektren von den Methyl- zu den *tert*-Butylverbindungen eine zunehmende Annäherung der α -C-Signale von Iminophosphoran und Aminophosphoniumchlorid (s. Tab. 5).

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Varian, Typ A 56/60, 60 MHz, TMS intern. — ^{31}P -NMR-Spektren: Jeol, Typ C 60/HL, 24 MHz, Protonen-Synchron-Sweep-Entkopplung, 85proz. H_3PO_4 extern. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker, Wp-60 und WH 90, 20.62 und 15.08 MHz, Protonenbreitband-entkopplung, TMS intern. — Massenspektren: LKB Produkter, Typ 9000 S, Direkteinlaß geheizt, Ionenquellentemperatur 270°C.

Aminotriorganylphosphonium-chloride wurden durch Chloraminierung der Phosphane in Ether erhalten (0.1 mol Phosphan in ca. 700 ml Ether). Die in Ether unlöslichen Aminophosphonium-

chloride wurden abfiltriert, gewaschen und aus wenig Acetonitril oder Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. nach Umkristallisieren bis zu 80%.

Von den dargestellten Verbindungen sind Aminotri(*tert*-butyl)phosphonium-chlorid (**1a**), Aminotriisopropylphosphonium-chlorid (**2a**), Aminodi(*tert*-butyl)methylphosphonium-chlorid (**5a**), Amino(*tert*-butyl)dimethylphosphonium-chlorid (**6a**) und Aminotripropylphosphonium-chlorid (**7a**) u. W. bisher nicht beschrieben.

Es handelt sich um farblose, mit Ausnahme von **7a** kristalline Substanzen, die unterschiedlich stark hygroskopisch sind. **7a** ist eine hochviskose Flüssigkeit. Sie konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Die Deprotonierung der Aminophosphonium-chloride zu den Iminophosphoranen erfolgte mit der äquimolaren Menge KNH_2 in flüss. NH_3 bei -70°C in Zweischenkelapparaturen. Dabei wurden Mengen bis zu $3 \cdot 10^{-2}$ mol in ca. 40 ml NH_3 umgesetzt. Die in flüss. NH_3 löslichen

Tab. 3. Eigenschaften und analytische Daten von $\text{R}_3\text{P}=\text{NH}$ und $[\text{R}_3\text{PNH}_2]\text{Cl}$

$\text{tBu}_3\text{P}=\text{NH}$ (1):	Schmp. 109°C , sehr schwach hygroskopisch. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NP}$ (217.3) Ber. C 66.32 H 12.99 N 6.44 P 14.25 Gef. C 66.40 H 12.90 N 6.34 P 14.20 Molmasse 214 (kryoskop. in Benzol)
$[\text{tBu}_3\text{PNH}_2]\text{Cl}$ (1a):	Schmp. 295°C (subl. $200^\circ\text{C}/1$ Torr), nicht hygroskopisch. $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{ClNP}$ (253.8) Ber. C 56.79 H 11.52 Cl 13.97 N 5.52 P 12.20 Gef. C 57.11 H 11.71 Cl 13.95 N 5.61 P 12.18
$\text{iPr}_3\text{P}=\text{NH}$ (2):	Sdp. $68^\circ\text{C}/0.3$ Torr, stark hygroskopisch. — MS (70 eV, Probentemp. 20°C): $m/e = 175$ (3%, M^+); 133 (57%, $\text{M}^+ - \text{iPr} + 1$); 90 (100%, $\text{M}^+ - 2 \text{iPr} + 1$); 48 (70%, $\text{M}^+ - 3 \text{iPr} + 2$).
$[\text{iPr}_3\text{PNH}_2]\text{Cl}$ (2a):	Schmp. $138 - 139^\circ\text{C}$, mäßig hygroskopisch. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{ClNP}$ (211.7) Ber. Cl 16.74 N 6.62 Gef. Cl 16.73 N 6.83
$[\text{tBu}_2\text{MePNH}_2]\text{Cl}$ (5a):	Schmp. 270°C , wenig hygroskopisch. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{ClNP}$ (211.7) Ber. Cl 16.74 N 6.62 Gef. Cl 16.75 N 6.77
$\text{tBuMe}_2\text{P}=\text{NH}$ (6):	Subl. $60^\circ\text{C}/0.3$ Torr, stark hygroskopisch.
$[\text{tBuMe}_2\text{PNH}_2]\text{Cl}$ (6a):	Schmp. $> 305^\circ\text{C}$, wenig hygroskopisch. $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{ClNP}$ (169.6) Ber. Cl 20.90 N 8.26 P 18.26 Gef. Cl 20.96 N 8.30 P 18.53

Tab. 4. Eigenschaften und analytische Daten der Aminophosphate und ihrer Derivate

tBu_2PNHK (8a):	Schmp. 200°C (Zers.). $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{KNP}$ (199.3) Ber. C 48.21 H 9.61 K 19.62 N 7.03 P 15.54 Gef. C 47.48 H 9.53 K 19.30 N 6.69 P 15.29 Molmasse 380 — 420 (kryoskop. in Benzol)
iPr_2PNH_2 (9):	Sdp. ca. $30^\circ\text{C}/0.05$ Torr (infolge Kondensation schwer genau zu bestimmen).
iPr_2PNHK (9a):	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{KNP}$ (171.3) Ber. K 22.83 Gef. K 23.13
$(\text{iPr}_2\text{P})_2\text{NH}$ (10):	Schmp. 53°C , leicht sublimierbare Kristalle. — MS (20 eV, Probentemp. 40°C): $m/e = 250$ (14%, $\text{M}^+ + 1$); 207 (100%, $\text{M}^+ - \text{iPr} + 1$); 165 (67%, $\text{M}^+ - 2 \text{iPr} + 2$); 123 (48%, $\text{M}^+ - 3 \text{iPr} + 3$). $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NP}_2$ (249.3) Ber. P 24.84 Gef. P 24.72 Molmasse 251 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 5. ^3P , ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 1–10; J in Hz

	^{31}P -NMR		^{13}C -NMR					^1H -NMR						
	δ_{P}	Solvens	$\delta_{\text{C}-1}$	$^1J_{\text{P,C}-1}$	$\delta_{\text{C}-2}$	$^2J_{\text{P,C}-2}$	$\delta_{\text{C(Me)}}$	$^1J_{\text{P,C(Me)}}$	Solvens	δ_{H} $\text{PC}(\text{CH}_3)$	$^3J_{\text{P,H}}$	δ_{H} $^3J_{\text{H,H}}$ (Me)	$^2J_{\text{P,H}}$	Solvens
1	54.5	C_6H_6	39.21 d	46.1	29.55 s	—	—	—	C_6D_6	1.34 d	12	—	—	CCl_4
1a	67	MeOH	40.00 d	41.2	29.02 s	—	—	—	MeOD	1.53 d	14	—	—	MeOD
2	43.5	pur	25.17 d	55.7	17.09 d	2.0	—	—	C_6D_6	1.14 dd	14	6.5	—	pur
2a	62	CH_3CN	23.57 d	54.6	16.22 d	2.9	—	—	MeOD	1.34 dd	16	6.5	—	MeOD
5	39	pur	34.76 d	56.0	26.99 s	—	9.12 d	53.1	C_6D_6	1.22 d	13	1.30 d	11	pur
5a	64.5	MeOH	35.28 d	51.5	26.17 s	—	3.69 d	59.8	MeOD	1.41 d	15.5	1.83 d	12	MeOD
6	35.5	CCl_4	31.81 d	60.4	24.47 s	—	13.20 d	61.3	C_6D_6	1.10 d	14	1.29 d	12	CCl_4
6a	58	MeOH	—	—	—	—	—	—	—	1.27 d	16.5	1.85 d	13	MeOD
7	27	pur	32.3 d	58.6	16.39 d	5.5	—	—	C_6D_6	—	—	—	—	—
7a	52	CH_3CN	26.03 d	60.0	15.91 d	8.8	—	—	MeOD	—	—	—	—	—
7b	—7	C_6H_6	39.01 d	46.7	18.00 d	2.7	—	—	C_6D_6	—	—	—	—	—
8	58.8	pur	32.60 d	21.0	27.96 d	15.6	—	—	C_6D_6	1.07 d	11	—	—	MeOD
8a	74.5	C_6H_6	33.7 d	33.7	29.21 d	13.9	—	—	C_6D_6	1.05 d	9.5	—	—	C_6D_6
9	48.5	pur	26.68 d	12.5	—	—	—	—	C_6D_6	—	—	—	—	—
9a	57	C_6H_6	29.32 d	22.0	—	—	—	—	C_6D_6	—	—	—	—	—
10	63.5	pur	28.1 „t“	„5.5“	—	—	—	—	C_6D_6	—	—	—	—	—

a) Pseudotriplett als Spezialfall eines ABX-Spektrums.

Iminophosphorane wurden durch Filtrieren der Lösung bei 0°C vom ausgefällten Kaliumchlorid getrennt und nach Abdampfen des NH₃ durch Destillation oder Sublimation gereinigt.

Von den erhaltenen Substanzen sind Tri(*tert*-butyl)iminophosphoran (**1**) und *tert*-Butylimino-dimethylphosphoran (**6**) bisher nicht beschrieben. Beide sind farblose, kristalline Feststoffe.

Kalium-(tripropylphosphoranylid)amid (**7b**) wurde durch Umsetzung von **7** mit KNH₂ in flüss. NH₃ erhalten. **7b** fiel bei –78°C in Form blaßgelber, stark hygroskopischer und hydrolyseempfindlicher Kristalle an. **7b** löst sich in absol. Benzol offenbar unter Bildung von Aggregaten aus drei Molekülen.

C₉H₂₁KNP (213.3) Ber. C 50.67 H 9.92 K 18.33 N 6.56 P 14.52

Gef. C 50.25 H 9.60 K 18.15 N 6.40 P 14.41

Molmasse 620 (kryoskop. in Benzol)

Zu Vergleichszwecken wurde durch Umsetzung von Aminodiisopropylphosphan (**9**) mit KNH₂ in flüss. NH₃ das Kalium-(diisopropylphosphino)amid (**9a**) hergestellt. Das Aminophosphan **9** konnte durch Ammonolyse von Chlordiisopropylphosphan in Ether bei –70°C erhalten werden. Bei Raumtemp. kondensiert **9** langsam zu Bis(diisopropylphosphino)amin (**10**).

Analog ließ sich aus Aminodi(*tert*-butyl)phosphan⁴⁾ Kalium-[di(*tert*-butyl)phosphino]amid (**8a**) erhalten.

Die Kaliumsalze **8a** und **9a** sind sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliche, kristalline Substanzen. Sie lösen sich in absol. Benzol offenbar unter Bildung von Aggregaten aus 2–3 Molekülen.

Reaktionen in flüssigem NH₃ wurden bei Temperaturen bis 0°C in Zweischenkelapparaturen, bei höheren Temperaturen in Stahlautoklaven (100 ml) durchgeführt. Glaseinsätze der Stahlautoklaven waren mit Flanschschliff versehen und konnten zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zu Zweischenkelapparaturen ergänzt werden. Umgesetzt wurden Mengen von 10^{–3} bis 10^{–2} mol Iminophosphoran mit der entsprechenden Menge KNH₂ 60 h bei Temperaturen bis 120°C. Die gasförmigen Produkte wurden in einer Kühlfalle gesammelt und die erhaltenen Kohlenwasserstoffe über verdünnter H₂SO₄ von Ammoniak getrennt.

Konduktometrische Untersuchungen erfolgten in einer Meßzelle (Zellkonstante 0.36 cm^{–1}) mit flüss. NH₃ als Lösungsmittel. In die zu untersuchende Lösung wurde portionsweise KNH₂ eingetragen und jeweils nach Einstellung des Gleichgewichtes die Leitfähigkeit bei –78 ± 1°C mit Wechselstrom von 2000 Hz (Meßgerät: Philips PW 9501) gemessen.

Literatur

¹⁾ B. Ross und W. Dyroff, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 57 (1973).

²⁾ B. Ross und K.-P. Reetz, Chem. Ber. **107**, 2720 (1974).

³⁾ B. Ross, J. Gronebaum und R. Appel, Chem. Ber. **104**, 2241 (1971).

⁴⁾ O. J. Scherer und G. Schieder, Chem. Ber. **101**, 4184 (1968).

[281/78]