

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER *N*-(*o*-AMINOPHENYL)IMINOPHOSPHORANE

H. B. Stegmann^a; G. Wax^a; S. Peinelt^a; K. Scheffler^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen 1, West-Germany

To cite this Article Stegmann, H. B. , Wax, G. , Peinelt, S. and Scheffler, K.(1983) 'DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER *N*-(*o*-AMINOPHENYL)IMINOPHOSPHORANE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 16: 3, 277 — 285

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308080480

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308080480>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER *N*-(*o*-AMINOPHENYL)IMINOPHOSPHORANE

H. B. STEGMANN, G. WAX, S. PEINELT und K. SCHEFFLER

*Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der
Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1, West-Germany*

(Received February 18, 1983)

The preparation of various *N*-(aminophenyl)iminophosphoranes is described. The new compounds are characterized by the usual analytical methods and by ^{31}P -NMR-spectroscopy. For some compounds the results indicate an equilibrium with 2,3-dihydro-1,3,2- λ^5 -benzodiazaphospholes. The equilibrium constants and the thermodynamic parameters ΔH , ΔG and ΔS are obtained by quantitative NMR measurements. The position of the equilibrium depends strongly on the substituents as well as on the solvent used.

Die Herstellung verschiedener *N*-(Aminophenyl)iminophosphorane wird beschrieben. Diese neuen Verbindungen werden mit Hilfe der üblichen analytischen Methoden und durch ^{31}P -NMR-Untersuchungen charakterisiert. Dabei zeigte sich, daß einige Verbindungen im Gleichgewicht mit den entsprechenden 2,3-Dihydro-1,3,2- λ^5 -benzodiazaphospholen vorliegen. Die Gleichgewichtskonstanten und die thermodynamischen Parameter ΔH , ΔG und ΔS werden durch quantitative Auswertung der NMR-Spektren bestimmt. Die Lage des Gleichgewichts wird durch die Substituenten und die Lösungsmittel stark beeinflusst.

EINFÜHRUNG

Tautomeriegleichgewichte von *N*-(*o*-Hydroxyphenyl)iminophosphoranen wurden von uns seit 1975 beschrieben.^{1,2} Der Schwerpunkt unseres Interesses lag hierbei auf der Untersuchung der Dynamik von *o*-Hydroxyphenyl-iminophosphoranen und den zugehörigen Benzoxazaphospholen sowie deren Permutationsisomeren.^{2, 3, 4} Lösungsmittel- Temperatur- und Substitutionseffekte beeinflussen die Lage des Gleichgewichts in systematischer Weise. Die zusätzlich bei unterschiedlichen Phosphorsubstituenten auftretende Permutationsisomerie läßt sich nach einem von R. S. Berry vorgeschlagenen Mechanismus erklären.⁵

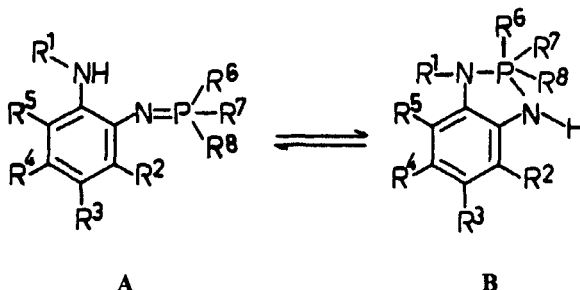
Wird die Hydroxygruppe in diesem Molekültyp durch eine Aminogruppe ersetzt, erhält man analoge *N*-(*o*-Aminophenyl)iminophosphorane, die ebenfalls tautomer vorliegen können.⁶ Die Synthese und die Eigenschaften dieser Verbindungen werden im folgenden beschrieben.

Darstellung und ^{31}P -NMR-Untersuchungen

Die Umsetzung von *o*-Phenylendiaminen mit Dibromphosphoranen (Synthese A) bzw. Dichlorphosphoranen (Synthese B) oder die Reaktion von *o*-Azidoanilinen mit tertiären Phosphanen (Synthese C) führt zu den gewünschten Phosphinimininen.

Eine breite Variation sowohl der Amin- als auch der Phosphorankomponente wurde durchgeführt (s. Tabelle I), um die elektronischen und sterischen Einflüsse,

die für die Reaktivität dieser neuen Verbindungen von Bedeutung sind, zu untersuchen. Dabei stand besonders die Frage im Vordergrund, ob auch hier ein Tautomeriegleichgewicht der folgenden Art nachgewiesen werden kann.



Die am Stickstoff unsubstituierten Verbindungen 1–4 zeigen ^{31}P -NMR-Spektren, die im gesamten zugänglichen Temperaturbereich und in den verwendeten Lösungsmitteln nur ein Signal in der Nähe des Standards aufweisen, so daß ihnen die Struktur von tetrakoordinierten Iminophosphoranen zugeordnet werden muß. Somit unterscheiden sich diese Verbindungen von den analogen *N*-(*o*-Hydroxyphenyl)-triaryl-iminophosphoranen,¹ bei denen praktisch in allen Fällen zwei Resonanzsignale aufgefunden wurden, die einem Gleichgewicht² analog zu $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ zugeordnet werden konnten. Weder die Substitution der Aminogruppe mit Alkyl- oder Arylgruppen 5–8 noch die Einführung eines Acetylrestes 9 und 10 führen zum Nachweis der tautomeren Form **B**. Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen 1–10 variieren zwischen -16 und $+7$ ppm in Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff- und am Phosphoratom. Die zusätzliche Einführung sterisch anspruchsvoller *tert*-Butylgruppen-insbesondere wird für Verbindungen mit $\text{R}^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$, die freie Rotation der $\text{N}=\text{P}-$ -Gruppe behindert—führt nur dann zur Beobachtung des erwarteten Gleichgewichts, wenn die *P*-ständigen Substituenten einfache Alkyl- bzw. Arylreste sind, 13–17. Verwendung des zweizähligen 2,2'-Biphenylylen-Restes am Phosphor führt in allen untersuchten Fällen zu den 2,3-Dihydrobenzodiazaphospholen⁷ **B**. Für Verbindungen des Typs $\text{R}^2 = \text{H}$, 18–21, liegen diese im Gleichgewicht mit den entsprechenden Iminophosphoranen **A** vor, während bei $\text{R}^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ausschließlich die spirocyclischen Verbindungen entsprechend **B** aufgefunden werden.⁷ Die Nitroverbindung 22 wurde als Vergleich für den Strukturtyp **A** untersucht.

^1H -NMR-Spektren

Diese Spektren beweisen in allen Fällen den Aufbau der $\text{P}-\text{N}$ -Doppelbindung, da sowohl die Lagen als auch die Intensitäten der Protonensignale des Aminteils und des Phosphorteils entsprechend den Erwartungswerten aufgefunden werden. Darüber hinaus läßt sich auch das Vorliegen der beiden Tautomeren **A** und **B** in Übereinstimmung mit ^{31}P -NMR-Ergebnissen leicht erkennen. Die Daten einiger repräsentativer Verbindungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Am Beispiel von 14 läßt sich zeigen, daß sowohl Aminprotonen als auch Alkylsubstituenten an Stickstoff und Phosphor als Meßsonden für das Gleichgewicht

TABELLE I
Hergestellte Verbindungen und deren ³¹P-NMR-Daten

Nr.	Synthese	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	³¹ P-NMR (Standard TMP) Solvens, Temp. °K, δ ₁ p
1	A	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Toluol 298 + 0.81
2	A	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	Toluol 298 + 0.89; Pyridin 298 + 1.29, 258 + 1.45
3	A	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>o</i> -F-C ₆ H ₄	Toluol 298 2.62; 268 - 3.12 (Standard H ₃ PO ₄)
4	A	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>o</i> -F-C ₆ H ₄	<i>o</i> -F-C ₆ H ₄	<i>o</i> -F-C ₆ H ₄	Tetrahydrofuran 218 - 16.35
5	A	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Aceton 298 - 0.81
6	A	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	Toluol 298 + 6.6
7	B	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Aceton 298 + 1.57
8	B	C ₆ H ₅	H	H	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Aceton 298 + 3.87
9	B	C-CH ₃	H	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Aceton 298 + 5.6; Pyridin 298 + 5.5
10	B	$\text{C}=\text{O}$	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Aceton 298 + 7.0; Pyridin 298 + 6.1
11	A	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ -C ₆ H ₅	Aceton 298 - 4.16
12	A	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - C ₆ H ₅	Toluol 210 - 3.15
13	A	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Toluol 298 - 6.98, -68.21; 228 - 5.57, -68.92
14	A	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>p</i> - <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	Toluol 296 - 7.2, -68.6; 251 - 6.34, -69.95

TABELLE I (Continued)

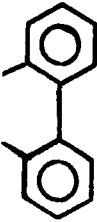
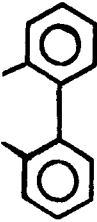

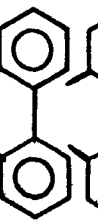
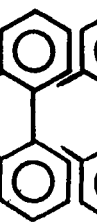
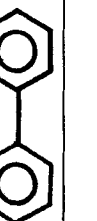
Nr.	Synthese	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	³¹ P-NMR (Standard TMP) Solvens, Temp. °K, δ ³¹ P
15	A	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	Toluol 298 - 6.78, - 68.3
16	A	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	Toluol 208 - 4.56, - 76.5
17	A	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Toluol 298 - 6.9, - 68.15; 213 - 5.16, - 68.76
18	A	H	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅			Toluol 298 - 5.0, - 69.3
19	C	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅			Tetrahydrofuran 298 + 1.0, - 82.0
20	C	H	H	H	H	H	CH ₃			Tetrahydrofuran 298 + 7.0, - 85.0
21	C	H	H	H	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅			Tetrahydrofuran 298 + 10.0, - 83.0
22	A	NO ₂	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅			Aceton 298 + 5.3

TABELLE II
¹H-NMR-Daten der Verbindungen 1, 2, 3, 5, 6, 14 und 15, Kopplungen in Hz

Verb.	Solvens	R ² , R ³ , R ⁴ , R ⁵	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸	N—CH ₃	NH	H _{arom} Amin	H _{arom} Phosphan
1	CDCl ₃	0.97 1.44	—	—	—	6.28; J _{HP} = 1.5 J _{HH} = 2.0 6.66; J _{HH} = 2.0	7.46–7.98
2	CDCl ₃	0.91 1.44	2.37	—	3.25	6.33; J _{HP} = 1.5 J _{HH} = 2.0 6.63; J _{HH} = 2.0	7.10–7.80
3	CDCl ₃	0.96 1.43	—	—	—	6.35; J _{HP} = 1.25 J _{HH} = 2.0 6.65; J _{HH} = 2.0	7.40–7.78
5	CDCl ₃	1.80 2.10	—	2.90	5.00	6.12 6.34; J _{HP} = 2.0	7.30–7.80
6	C ₆ D ₆	2.08 2.30	1.60; J _{HP} = 12.0	2.86	—	6.40 6.64; J _{HP} = 2.0	6.9–7.70
14	C ₆ D ₆	1.08; 1.17 ^a 1.48; 1.34 ^a	1.84; 1.80 ^a 1.48; J _{HP} = 8.0	2.28; J _{HH} = 5.50 2.05 ^a ; J _{HP} = 22.0	3.25 4.5 ^a ; J _{HP} = 22.0	6.75; J _{HH} = 2.0 6.38; J _{HH} = 2.0 6.74; J _{HH} = 2.0 J _{HP} = 2.0	6.95–7.90
15	Aceton-D ₆	—	—	—	—	—	—
15	C ₆ D ₆	1.48; 1.33 ^a 1.85 ^a	1.93; 2.02 ^a	3.23; J _{HH} = 5.50 2.12 ^a ; J _{HP} = 7.90	4.60	5.8; J _{HH} = 1.8 J _{HP} = 2.0	6.7–7.9

^aAbsorptionen der entsprechenden Dihydrobenzodiazaphosphole.

^bZweite Absorption liegt unter den Signalen des Phosphanteils.

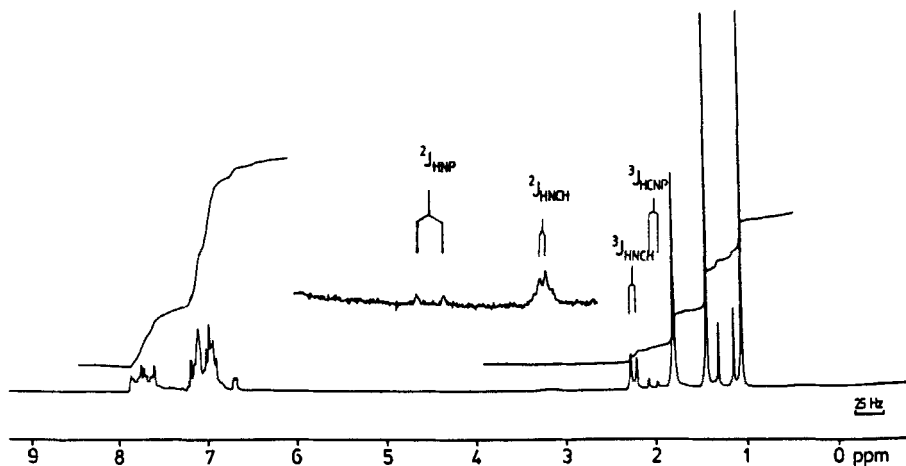


ABBILDUNG 1 80 MHz, ^1H -NMR-Spektrum von **14** (LM Benzol, Raumtemp.).

geeignet sind. Aus den chemischen Verschiebungen und aus den Kopplungsbeträgen mit dem Phosphor lassen sich die Signale den verschiedenen Tautomeren zuordnen (Abbildung 1). Die Integration entsprechender Signale liefert die Anteile der Spezies **A** und **B**.

Da scharfe Signale für nicht dissoziabile Protonen beobachtet werden, ist die Lebensdauer der Tautomeren bezüglich der NMR-Zeitskala groß. Die chemischen Verschiebungen variieren lösungsmittelabhängig, wohingegen die Kopplungen weitgehend unbeeinflusst bleiben.

Zwischen 1.0 und 1.8 ppm werden die Signale der Butyl-Gruppen aufgefunden, ihre Intensitäten entsprechen dem Verhältnis der Tautomeren. Die Absorptionen mit geringerer Intensität sind **B** zuzuordnen. Mit $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ und $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz entsprechen die Kopplungskonstanten der Methylamino-Gruppe (2.28, 2.05 ppm) der erwarteten Größe für die offene und die cyclische Verbindung. Die Aminprotonen können gegen Deuterium ausgetauscht werden.

Getrennt von dem komplexen Kopplungsmuster der aromatischen Phosphorsubstituenten werden die aromatischen Protonen der Phenylendiaminkomponente bei höherem Feld beobachtet. Auch hier wird das Signal eines Protons durch den Phosphorkern aufgespalten. Da dieses Signal auch in Deuteriomethanol auftritt, kann eine Kopplung des Aminprotons ausgeschlossen werden. Vergleichbare Protonen-Phosphor-Kopplungen werden auch bei den Dihydrobenzodiazaphospholen aufgefunden.⁷

Tautomerie-Gleichgewicht

Die Verbindungen **13–21** nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als sie in der Nähe von 298 K in einem Tautomerie-Gleichgewicht vorliegen können, das im allgemeinen mit Temperaturerniedrigung zugunsten von Benzodiazaphospholen verschoben wird. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten sowie die thermodynamischen Größen sind in Tabelle III zusammengestellt.

TABELLE III
Thermodynamische Daten der Tautomeren

Nr.	Solvens	K ₂₉₈	ΔH [kcal/Mol]	ΔS [Cl/Mol]	r ^a
13	Toluol	0.33	− 0.87	− 5.1	0.9933
14	Toluol	0.21	—	—	—
15	Toluol	0.16	—	—	—
16	Toluol	0.01	—	—	—
17	Toluol	0.01 ^b	—	—	—
18	Toluol	0.26	− 0.97	− 6.4	0.9190
19	THF	0.25	− 3.48	− 14.23	0.9856
20	THF	0.36	− 2.74	− 11.2	0.9997
21	THF	0.19	− 2.16	− 10.37	0.9856

^aKorrelationskoeffizient für $\ln K$ gegen $1/T$.

^bBei 298 ist nur das Tautomere A nachweisbar, der angegebene Wert wurde bei 213 K ermittelt.

Die Verbindungen **14–18** haben über den zugänglichen Temperaturbereich relativ geringe Konzentrationen des Tautomeren **B** und kleine Beträge für ΔH , so daß aus diesen Gründen die thermodynamischen Größen nicht mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden konnten. In diesen Fällen ist, wie an Beispiel **18** angegeben, der Korrelationskoeffizient etwa 0.9, so daß die angegebenen Daten als Näherungswerte anzusehen sind. Die ΔG - und ΔS -Werte für die Verbindungen **19–21** weichen überraschenderweise nicht signifikant von den Werten, die für das Tautomerie-Gleichgewicht von *N*-(*o*-Hydroxyphenyl)iminophosphoranen² bestimmt wurden, ab. Dies würde bedeuten, daß der Aufbau von P—O- oder von P—N-Bindungen in diesen Systemen energetisch vergleichbare Prozesse sind. Die untersuchten Gleichgewichte sind jedoch sehr stark lösungsmittelabhängig. So zeigt z.B. **13** in Aceton-Chloroform statt einer linearen Abhängigkeit von $\ln K$ gegen $1/T$ einen Kurvenverlauf mit einem Maximum. Ein analoges Verhalten wird auch für **14** in Toluol beobachtet. Darüber hinaus wird die Lage des Gleichgewichts sehr empfindlich von der Art der Phosphorsubstituenten bestimmt (vgl. z.B. **11** mit **13** oder **13** mit **16**), so daß zwar das zugrunde gelegte Gleichgewicht zwischen A und B besteht, ein direkter Übergang zwischen den beiden Spezies aber in Zweifel gezogen werden muß. Denkbar und mit den erhaltenen Kurvenformen verträglich wäre das Vorliegen verschieden solvatisierter Spezies des Tautomeren A, die sich mit B im Gleichgewicht befinden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WH 90 bei 90 MHz-PFT-Betrieb, Spektrenbreite 1200 Hz, digitale Auflösung 0.15 Hz pro Datenpunkt, Bruker HFX 90 Multikernspektrometer und Bruker WP 80 bei 80 MHz-PFT-Betrieb aufgenommen. Zur Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren diente ein Bruker HFX 90 Multikernspektrometer bei 36.44 MHz-PFT-Betrieb, ¹H-Breitbandentkopplung, Spektrenbreite 6000 Hz, digitale Auflösung 0.75 Hz pro Datenpunkt.

Die ¹H-NMR-Messungen wurden mit TMS als internem Standard durchgeführt. Bei den ³¹P-NMR-Untersuchungen fanden für Hochtemperaturmessungen Phosphorsäure (H₃PO₄ in D₂O) und für Tieftemperaturmessungen Trimethylphosphat (TMP in Aceton-D₆) als externer Standard Verwendung. Die Temperierung der Proben erfolgte im konstanten Stickstoffstrom. Zur Temperaturbestimmung am Ort der Probe wurde ein elektronischer Meßfühler verwendet. Die flächenbezogene Auswertung der NMR-Spektren wurde mit einem Planimeter der Fa. Ott vorgenommen.

TABELLE IV

Analytische Daten der N-(2-Amino-phenyl)-iminophosphorane bzw. 2,3-Dihydro-1,3,2- λ^5 -benzodiazaphosphole

Verb. Nr.	Summenformel	Fp	EA	C	H	N	Mol. Gew.	Nach MS ermittelte Masse	Ausb. %	Umkristallisation Medium
1	C ₃₂ H ₃₇ N ₂ P	206–207	Ber. Gef.	79.96 70.19	7.75 7.93	5.82 5.81	480.65	480	18	Ethanol aus Mutterlauge von 13
2	C ₃₄ H ₄₁ N ₂ P	209–210	Ber. Gef.	80.28 79.72	8.12 8.42	5.50 5.72	508.7	508	17	Ethanol aus Mutter- lauge von 15
3	C ₃₂ H ₃₆ FN ₂ P	223–224	Ber. Gef.	77.08 76.61	7.28 7.23	5.62 5.54	498.63	498	20.2	Ethanol
4	C ₃₂ H ₃₄ F ₃ N ₂ P	225–227	Ber. Gef.	71.89 71.67	6.41 6.62	5.23 4.97	534.62	534	14.9	Ethanol
5	C ₂₇ H ₂₇ N ₂ P	163	Ber. Gef.	78.99 79.22	6.63 6.74	6.82 6.76	410.48	410	24.3	Petrolether (60/70)
6	C ₂₂ H ₂₅ N ₂ P	111–112	Ber. Gef.	75.83 75.95	7.23 7.75	8.04 8.05	348.41	348	16.6	Petrolether (60/70)
7	C ₂₇ H ₂₇ N ₂ P	117	Ber. Gef.	79.02 79.23	6.58 6.63	6.82 6.69	410.27	410	33.7	Petrolether (60/70)
8	C ₃₀ H ₂₅ N ₂ P	139	Ber. Gef.	81.09 80.92	5.63 5.63	6.30 6.33	444.3	444	43.5	Ethanol
9	C ₂₇ H ₂₅ N ₂ OP	169	Ber. Gef.	76.41 76.53	5.89 6.03	6.60 6.65	424.27	424	37.3	Toluol/Petrol- ether (60/70) CH ₃ OH
10	C ₃₀ H ₃₁ N ₂ OP	207	Ber. Gef.	77.25 77.50	6.65 6.73	6.00 5.87	466.3	466	40.4	Toluol
11	C ₃₄ H ₄₁ N ₂ P (HBr)	137–139 176–186)	Ber. Gef.	80.28 79.66	8.12 7.96	5.50 5.49	508.7	508	18.5	Petrolether (60/70) Ethanol
12	C ₂₆ H ₃₉ N ₂ P	165–166	Ber. Gef.	76.06 75.80	9.57 9.97	6.82 6.82	410.6	410	32.6	Ethanol/Petrolether (60/70)
13	C ₃₃ H ₃₉ N ₂ P	174–175	Ber. Gef.	80.12 80.32	7.95 8.13	5.66 5.71	494.61	494	38	Ethanol
14	C ₃₇ H ₄₇ N ₂ P	158–159	Ber. Gef.	80.72 80.87	8.54 8.77	5.09 5.19	550.8	550	36	Ethanol/Petrolether (60/70)
15	C ₃₅ H ₄₃ N ₂ P	187–188	Ber. Gef.	80.42 80.91	8.29 8.70	5.35 5.40	522.73	522	35.4	Ethanol
16	C ₂₈ H ₃₇ N ₂ P	78	Ber. Gef.	77.74 77.74	8.62 7.68	6.47 6.32	432.6	432	43.2	Ethanol/Petrolether (60/70)
17	C ₃₄ H ₄₁ N ₂ P	173–175	Ber. Gef.	80.28 80.34	8.12 8.07	5.50 5.51	508.7	508	37.8	Ethanol
18	C ₃₂ H ₃₅ N ₂ P	134–136 u.Z.	Ber. Gef.	80.30 80.12	7.37 7.26	5.85 5.76	478.6	478	22.3	Petrolether (60/70) Ethanol
19	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ P	205–207	Ber. Gef.	78.68 78.63	5.23 5.16	7.64 7.51	366.42	366	67.4	Toluol
20	C ₁₉ H ₁₇ N ₂ P	120–121	Ber. Gef.	74.98 73.85	5.63 6.51	9.25 11.86	304.34	304	25.2	Toluol/Petrolether (60/70)
21	C ₂₅ H ₂₁ N ₂ P	139–140	Ber. Gef.	78.93 79.80	5.56 5.81	7.36 5.40	380.44	380	42.7	Toluol/Petrolether (60/70)
22	C ₃₂ H ₃₃ N ₂ O ₂ P	212–214	Ber. Gef.	75.57 75.48	6.54 6.54	5.50 5.40	508.61	508	63.9	Ethanol

Die als Ausgangskomponenten für den Aufbau der N=P-Bindung benötigten o-Phenylendiamine, o-Azidoaniline und Phosphorane wurden in enger Anlehnung an Literaturvorschriften^{6,8,9} dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese von Iminophosphoranen

Synthese A.¹⁰ Bei 5°C werden unter Schutzgas zu 0.01 Mol des entsprechenden Phosphans in 100 ml Benzol langsam 0.01 Mol Brom in 20 ml Benzol zugetropft. Das Dibrom-Addukt fällt als weißer bis hellgelber, grobkristalliner Niederschlag aus der Lösung aus. Dann werden 0.04 Mol Triethylamin und 0.01 Mol des Amins fest oder in 20 ml Benzol gelöst-zugegeben. Tritt bei der Zugabe des Amins keine Farbänderung auf, wird zunächst vorsichtig erwärmt und nach dem weiteren Verlauf der Umsetzung die Vorgehensweise abgestimmt. Bei einer eintretenden Rotfärbung müssen in jedem Fall die Reaktionsbedingungen milde gehalten werden. Der Ablauf der Reaktion ist durch das Ausfallen des Triethylammoniumbromid-Niederschlags zu erkennen. Von diesem wird abgesaugt und das Benzol abgezogen. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden zu dem Rückstand 20 ml Petrolether (55/65) zugegeben und 10–20 min gerührt. Tritt hierbei Primärkristallisation ein, wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert. Ansonsten wird der Petrolether abdekantiert und das Reaktionsprodukt in Toluol oder Ethanol aufgenommen; diese Lösungen werden bei –30°C bis zur Kristallisation aufbewahrt. Tritt auch hierbei keine Kristallisation ein, werden in Abständen von mehreren Tagen 5–10 ml Petrolether (55/65) zugegeben. Von einem Einengen der Mutterlaugen oder mehrfachem Lösungsmittelwechsel ist abzuraten, da Hydrolyse- und Oxidationsprozesse die Substanzen zerstören.

Synthese B.¹¹ Unter Stickstoff werden 0.01 Mol des entsprechenden Phosphans und 2.37 g (0.01 Mol) Hexachlorethan in 60 ml absol. Acetonitril, gereinigt durch Säulenchromatographie mit hochaktivem Aluminiumoxid, 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 0.04 Mol Triethylamin und 0.01 Mol des Amins zugegeben. Danach wird weitere 30 min unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird das Acetonitril abgezogen, der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und wie bei der Methode A angegeben weiterverarbeitet.

Synthese C.¹² Unter Stickstoff wird zu 0.01 Mol des entsprechenden Phosphans in 40 ml Toluol 0.01 Mol 2-Azidoanilin in 10 ml Toluol langsam zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Reaktionslösung auf –30°C abgekühlt und der Niederschlag abgetrennt. Tritt auch nach mehreren Tagen keine Fällung auf, wird in täglichen Abständen so lange mit Petrolether (55/65) (jeweils 5–10 ml) versetzt, bis sich das Produkt abscheidet.

DANK

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre Hilfe.

LITERATUR

1. H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, *Phosphorus*, **5**, 207 (1975).
2. H. B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, *Chem. Ber.*, **110**, 3817 (1977).
3. K. Scheffler, A. Burmester, R. Haller und H. B. Stegmann, *Chem. Ber.*, **114**, 23 (1981).
4. H. B. Stegmann, R. Haller, A. Burmester und K. Scheffler, *Chem. Ber.*, **114**, 14 (1981).
5. R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960).
6. K. Hieke, Dissertation, Univ. Tübingen, 1975.
7. G. Wax, R. Haller, K. Scheffler, H. B. Stegmann, T. Butters und W. Winter, *Chem. Ber.*, 1983 im Druck.
8. Vgl. z.B. G. Wax, Dissertation, Univ. Tübingen 1982, und S. Peinelt, Wissenschaftl. Arbeit, Univ. Tübingen 1981.
9. H. B. Stegmann, K. Hieke, K. B. Ulmschneider und K. Scheffler, *Chem. Ber.*, **109**, 2243 (1976).
10. Vgl. a. L. Horner und H. Oediger, *Liebigs Ann. Chem.*, **627**, 142 (1959).
11. Vgl. a. R. Appel und H. Schöler, *Chem. Ber.*, **110**, 2382 (1977).
12. Vgl. a. H. Staudinger und J. Heyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 635 (1979).