

This article was downloaded by:

On: 29 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>

ÜBER DIE ADDITION VON PHOSPHINIGSÄURE-TRIMETHYLSILYLESTERN AN KUMULIERTE DOPPELBINDUNGSSYSTEME

Michael Well Und^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring, Braunschweig

To cite this Article Und, Michael Well and Schmutzler, Reinhard(1990) 'ÜBER DIE ADDITION VON PHOSPHINIGSÄURE-TRIMETHYLSILYLESTERN AN KUMULIERTE DOPPELBINDUNGSSYSTEME', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 54: 1, 151 – 156

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008042132

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008042132>

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.

ÜBER DIE ADDITION VON PHOSPHINIGSÄURE- TRIMETHYLSIYLESTERN AN KUMULIERTE DOPPELBINDUNGSSYSTEME

MICHAEL WELL und REINHARD SCHMUTZLER†

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig*

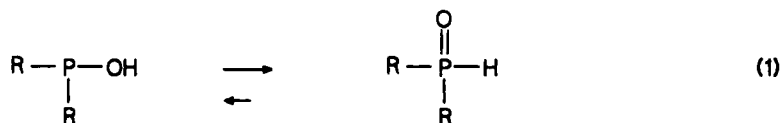
(Received March 1, 1990; in final form March 15, 1990)

The reaction of the phosphinous acid trimethyl esters, $R_2\text{POSiMe}_3$, **1** ($R = \text{Me}$), and **2** ($R = \text{Ph}$) with azides, RN_3 ($R = \text{Me}_3\text{Si}$: **3** and $R = \text{Ph}$: **10**), and diphenylketene was found to occur with 1,3-trimethylsilyl migration and formation of the corresponding silylated compounds, **4**, **9**, **11**, **12** and **14**. According to NMR studies (^1H , ^{31}P) **4** is present as a phosphine imide while the identity of **11a** and **12a** as phosphoryl compounds was established. The reaction of $\text{Ph}_2\text{POSiMe}_3$, **2** with the isocyanates, RNCO ($R = \text{Me}$: **5** and $R = \text{Ph}$: **6**) did not produce the insertion products, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-C}(\text{:NR})(\text{OSiMe}_3)$, **7a** and **7b** ($R = \text{Me}$, Ph). In the case of the reaction of **2** with MeNCO **5**, trimerization of the latter with formation of the well-known triazine, **8** was observed.

Key words: Phosphinous acid trimethylsilyl esters; cumulated double bonds; 1,3-trimethylsilyl migration.

EINLEITUNG

Phosphinigsäuren $R_2\text{POH}$, liegen fast ausschließlich in Form der tautomeren sekundären Phosphinoxide $R_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ vor¹:

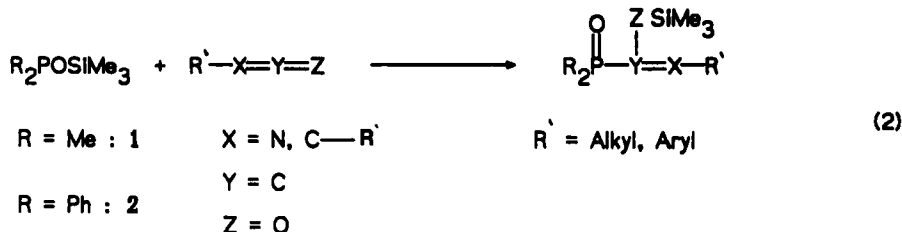


Eine Ausnahme ist die Bis(trifluormethyl)phosphinigsäure, die nur in der Säure-Form existiert.^{1–3} Die Trimethylsilylester $R_2\text{POSiMe}_3$ ($R = \text{Alkyl}$, Aryl) sind reaktive Derivate der Säure-Form der Phosphinigsäuren und haben ein großes präparatives Potential, weil die Trimethylsilyl-Gruppe eine hervorragende Abgangsgruppe darstellt. Die ersten Phosphinigsäure-trimethylsilylester $(R_2\text{P}-\text{O})_n\text{-SiR}'_{4-n}$ ($n = 1-3$; $R = \text{Bu}$, Ph ; $R' = \text{Me}$, Ph) wurden von Issleib und Walther erhalten.⁴ Inzwischen sind in der Literatur weitere Silylester mit Alkyl-Gruppen am Phosphor,⁵ sowie ein gemischt substituierter Silylester, $^t\text{BuPhPOSiMe}_3$,⁶ beschrieben worden. Diese Verbindungsklasse ist zum Beispiel durch Umsetzung sekundärer Phosphinoxide $R_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ mit Halogensilanen $\text{Cl}_n\text{SiR}_{4-n}$ in Gegenwart von Triethylamin als HCl -Akzeptor darstellbar. Ihre Reaktivität wurde bisher wenig untersucht.^{4–8}

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen⁸ über die Reaktivität von $\text{Me}_2\text{POSiMe}_3$ interessierte uns die Addition dieser Verbindungsklasse an kumu-

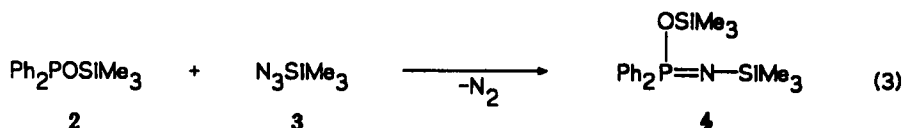
† Author to whom correspondence should be addressed.

lierte Doppelbindungssysteme, da diese nach Gleichung (2) den Zugang zu in α -Position silylierten tertiären Phosphinoxiden eröffnen sollte.

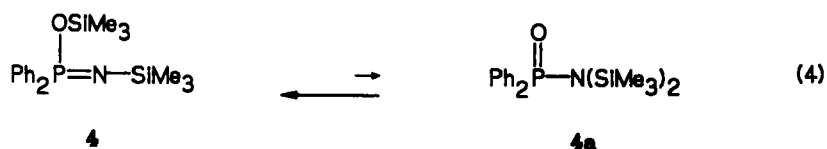


ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Diphenylphosphinigsäure-trimethylsilylester **2** reagiert mit Trimethylsilylazid **3** im Sinne einer Staudinger-Reaktion⁹ unter N_2 -Entwicklung zum Diphenyl(trimethylsiloxy)-N-trimethylsilylphosphinimid **4** Gleichung (3).

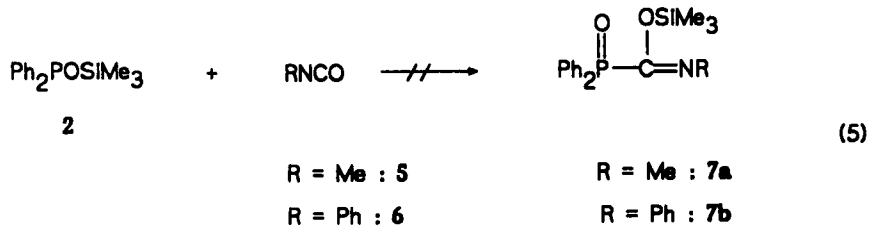


In Übereinstimmung mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Neilson¹⁰ an **4** liegt die Verbindung in der Phosphinimid- und nicht in der Phosphoryl-Form **4a** vor:

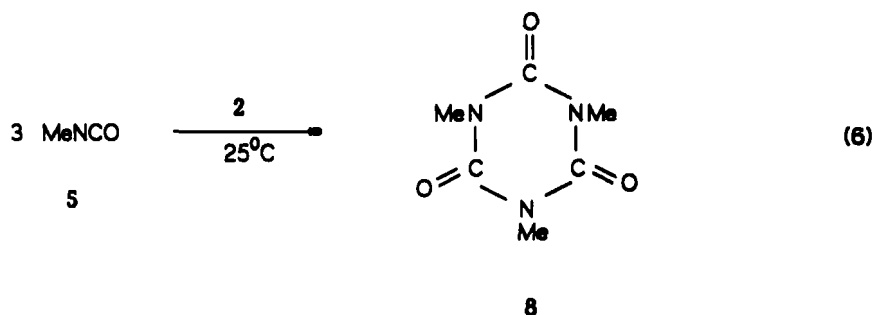


4 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei δ 2.61 ppm sowie zwei Resonanzsignale für die beiden Trimethylsilyl-Gruppen im ^1H - sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Ausbeute an **4** konnte mit dieser neuen Synthese von 52%¹⁰ auf 61% gesteigert werden.

Die Umsetzung von **2** mit Isocyanaten RNCO ($R = \text{Me}$: **5**, $R = \text{Ph}$: **6**) führt nicht zu den erwarteten α -silylierten tertiären Phosphinoxiden (Gleichung 5):

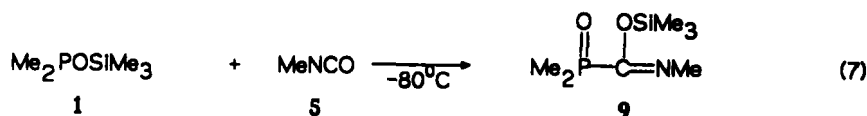


Bei der Einwirkung von **2** auf Methylisocyanat **5** erfolgt vielmehr Trimerisierung des letzteren unter Bildung der literaturbekannten Verbindung **8**.¹¹ Die Bildung von **7a** wird nicht beobachtet.



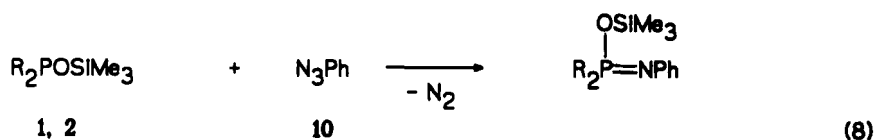
8 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert. Es ist bekannt, daß Methylisocyanat eine hohe Trimerisierungstendenz hat und daß Phosphine diese Reaktion katalysieren.^{12,13}

Der Versuch der Umsetzung von **2** mit Phenylisocyanat **6** führt auch nach 32-stündigem Erhitzen in Xylol nicht zur Bildung von **7b**. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte keine Umsetzung von **2** an. Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester **1** addiert sich bei -80°C in guter Ausbeute an Methylisocyanat **5** unter Bildung von Verbindung **9**.



Man erhält **9** als farblosen Feststoff, der an der Luft schnell der Hydrolyse unterliegt. **9** wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen, da jeder Versuch, das Produkt durch Umkristallisation aus den üblichen Lösungsmitteln zu reinigen, zur Zersetzung führte.

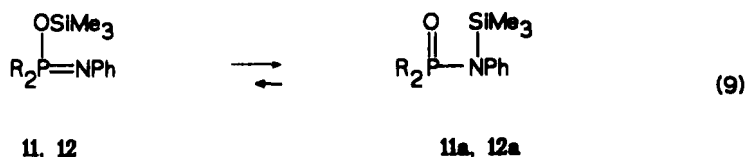
1 und **2** reagieren mit Phenylazid **10** im Sinne einer Staudinger-Reaktion unter Stickstoffentwicklung zu den entsprechenden Phosphinimiden **11** und **12**:



$\text{R} = \text{Me} : \mathbf{11}$ (aus **1**)

$\text{R} = \text{Ph} : \mathbf{12}$ (aus **2**)

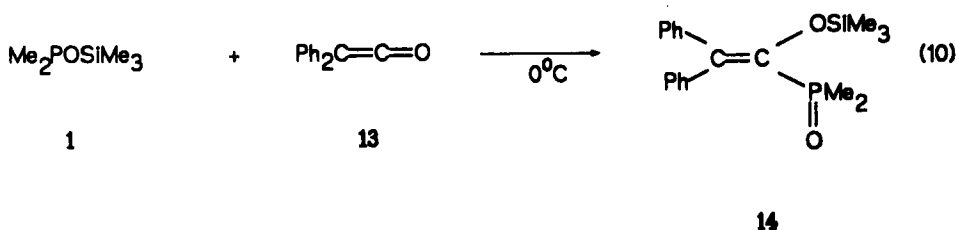
^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Verbindungen in der Phosphoryl-Form **11a** bzw. **12a** vorliegen. Es wurden keine Anzeichen für eine reversible 1,3-Wanderung von Trimethylsilylgruppen unter Bildung von **11** bzw. **12** gefunden.



Die Verbindungen **11a** und **12a** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum bei 20°C in CDCl_3 für die Trimethylsilyl-Gruppe nur ein Signal. Die ^{31}P -Resonanzsignale bei δ 43.79 ppm für **11a** und δ 27.36 ppm für **12a** liegen im für tetrakoordinierten Phosphor (eine Phosphoryl-Gruppe) üblichen Bereich.¹⁴

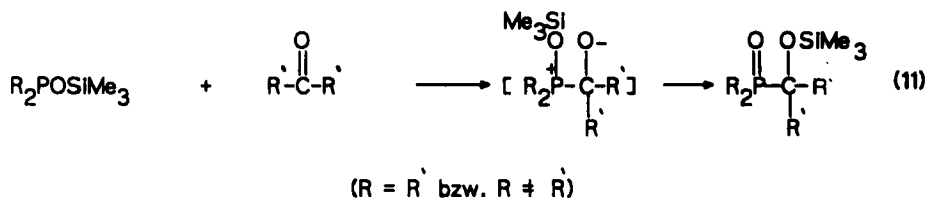
Für den Fall reversibler 1,3-Wanderung von Trimethylsilylgruppen zwischen Sauerstoff und Stickstoff findet sich in der Literatur nur ein Beispiel. Zon¹⁵ erhielt durch Trimethylsilylierung von N,O,O,-Triphenylphosphoramidat $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$, das zu 89% in der Phosphoryl-Form vorlag.

1 reagiert mit Diphenylketen **13** bei 0°C fast quantitativ zu [(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]dimethylphosphinoxid **14**:



14 stellt einen hydrolyseempfindlichen Feststoff dar. Addukte von Phosphor (III)-Verbindungen mit Diphenylketen sind in der Literatur bereits beschrieben worden.¹⁶

Für die Addition der Phosphinigsäure-trimethylsilylester an Carbonyl-Gruppen wird folgender Ablauf vorgeschlagen: Das Phosphor-Atom in **1** und **2** greift den Carbonyl-Kohlenstoff unter Ausbildung eines Zwitterions nucleophil an Gleichung (11).



Die elektrophile Trimethylsilyl-Gruppe wandert dabei unter Bildung der Phosphoryl-Gruppierung zum Carbonyl-Sauerstoff.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die durchgeführten Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden¹⁷ gereinigt, getrocknet und über Molekularsieb gelagert.

NMR-Untersuchungen: AC-200 der Firma Bruker— ^1H (200 MHz), ^{31}P (81 MHz), ^{13}C (50 MHz); AM-400 der Firma Bruker— ^1H (400 MHz), ^{13}C (100 MHz); JNM-60 HL Firma JEOL— ^{31}P (24.3 MHz); R 24 B der Firma Perkin Elmer— ^1H (60 MHz).

Als Referenzsubstanzen dienten Chloroform (δ 7.25 ppm) für die ^1H -, Chloroform (δ 77.05 ppm) für die ^{13}C - und H_3PO_4 (δ 0 ppm) für die ^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen.

Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer MAT 8430 der Firma Finnigan MAT aufgenommen. Die Proben wurden im Direkteinlaß in das Gerät eingebracht (EI-Ionisation).

Die Elementaranalysen wurden im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Lit-

eraturvorschriften dargestellt: Dimethylphosphinigsäure-trimethylsilylester,⁸ Diphenylphosphinigsäure-trimethylsilylester,⁴ Diphenylketen,¹⁷ Phenylazid.¹⁸ Alle anderen Verbindungen standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder waren kommerziell erhältlich.

Umsetzung von 2 mit Trimethylsilylazid 3; Darstellung von Diphenyltrimethylsiloxy-N-trimethylsilylphosphinimid 4. Diphenylphosphinigsäure-trimethylsilylester **2** (5.14 g; 18.7 mmol) wurden bei 50°C tropfenweise innerhalb von 30 min 2.15 g (18.7 mmol) Trimethylsilylazid **3** zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1.5 bei 115°C gerührt und das Reaktionsprodukt anschließend bei 0.05 mm über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen destilliert.

Kp.: 102°C (0.05 mm); Ausbeute: 4.1 g (61%).-¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[Me₃SiO] 0.1 ppm (s); δ[Me₃SiN] 0.3 ppm (s); δ[C₆H₅P] 7.41 ppm (m).-³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 2.61 ppm (s).-¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[Me₃SiO] 1.15 ppm (d), ³J_{PC} = 1.18 Hz; δ[Me₃SiN] 3.75 ppm (d), ³J_{PC} = 3.58 Hz; δ[C₆H₅P] 126.93–143.31 ppm (m).

Umsetzung von 2 mit Methylisocyanat 5; Versuch der Darstellung von [Trimethylsiloxy-(N-methyl)methylimino]diphenylphosphinoxid 7a: Bildung von 1,3,5-Trimethyltriazin 8. Diphenylphosphinigsäure-trimethylsilylester (**2**; 5.80 g; 21 mmol) wurde bei 0°C 1.21 g (21 mmol) Methylisocyanat **5** zugesetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h magnetisch gerührt. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und ¹H-NMR-spektroskopisch als Verbindung **8** identifiziert wurde. Ein ³¹P-NMR-Spektrum der flüssigen Phase zeigte keine Umsetzung von **2** an. Das ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[MeN] 3.4 ppm (s) zeigte die Bildung von **8** an [20].

Umsetzung von 2 mit Phenylisocyanat 6; Versuch der Darstellung von [Trimethylsiloxy-(N-phenyl)methylimino]diphenylphosphinoxid 7b. Diphenylphosphinigsäure-trimethylsilylester **2** (3.80 g; 14 mmol) **2** in 25 ml Xylol wurde mit 1.65 g (14 mmol) Phenylisocyanat **6** vereinigt und die Mischung 32 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem ³¹P-NMR-Spektrum lag unverändertes **2** vor.

Umsetzung von 1 mit Methylisocyanat 5; Darstellung von [Trimethylsiloxy-(N-methyl)methylimino]dimethylphosphinoxid 9. Einer mit Ethanol/Stickstoff auf –80°C gekühlten Lösung von 4.19 g (28 mmol) **1** in 25 ml Pentan wurden 1.59 g (28 mmol) Methylisocyanat **5** zugesetzt. Anschließend wurde auf 20°C erwärmt. Dabei fiel **9** als weißer Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Versuche, die Verbindung durch Umkristallisation aus den üblichen Lösungsmitteln zu reinigen, führten zu ihrer Zersetzung.

Fp. des Rohproduktes: 30°C (Zers.); Ausbeute: 4.87 g (84% Rohausbeute).-¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[Me₃Si] 0.3 ppm (s); δ[Me₂P] 1.66 ppm (d), ²J_{PH} = 13.20 Hz; δ[MeN] 3.29 ppm (s); ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 38.52 ppm (s); ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[Me₃Si] 0.68 ppm (s); δ[Me₂P] 16.17 ppm (d), ¹J_{PC} = 69.13 Hz; δ[MeN] 30.46 ppm (s).

Auf die Durchführung einer Elementaranalyse wurde verzichtet.

Umsetzung von 1 mit Phenylazid 10; Darstellung von N-Trimethylsilyl-N-phenyl-dimethylphosphinsäureamid 11a. Einer Lösung von 5.09 g (33 mmol) **1** in 25 ml Petrolether (40/60) wurden bei 0°C 3.96 g (33 mmol) Phenylazid **10** innerhalb von 15 min zugesetzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Dabei fiel **11** als weißer Feststoff aus, der abfiltriert, dreimal mit 5 ml Petrolether (40/60) gewaschen und im Vakuum (0.1 mm) getrocknet wurde.

Fp: 53–55°C; Ausbeute: 7.85 g (98%).-¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[Me₃Si] 0.14 ppm (s); δ[MeP] 1.54 ppm (d), ²J_{PH} = 13.72 Hz; δ[C₆H₅N] 7.22 ppm (m).-³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 43.79 ppm (s).

Massenspektrum (70 eV): m/z: 241 (M⁺, 100%); 226 (M⁺-Me, 68%); 150 M⁺-NPh, 10%); 73 (M⁺-Me₂PO, -NPh, 2%).

C₁₁H₂₀NOPSi (241.34) Gef. C 54.45 H 8.26 N 6.55
Ber. C 54.75 H 8.35 N 5.80

Umsetzung von 2 mit Phenylazid 10; Darstellung von N-trimethylsilyl-N-phenyl-diphenylphosphinsäureamid 12a. Zu einer Lösung von 2.14 g (7.8 mmol) **2** in 10 ml Diethylether wurden 0.92 g (7.8 mmol) Phenylazid **10** innerhalb von 15 min getropft und die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel **12** als weißer Feststoff aus, der abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum (0.1 mm) getrocknet wurde.

Fp.: 237°C; Ausbeute: 1.94 g (68%).-¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[Me₃Si] 0.08 ppm (s); δ[C₆H₅P, C₆H₅N] 7.27 ppm (m).-³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 27.36 ppm (s).

Massenspektrum (70 eV): m/z: 293 (M⁺ - Me₃Si, 100%); 275 (M⁺ - NPh, 6%); 201 (M⁺ - Me₃Si, -NPh, 52%); 91 (M⁺ - Ph₂PO, -Me₃Si, 2%); 77 (Ph⁺, 4%);

C₂₁H₂₄NOPSi (365.45) Gef. C 68.96 H 5.71 N 3.88
Ber. C 69.01 H 6.62 N 3.83

Umsetzung von **1** mit Diphenylketen **13**; Darstellung von [(1-Trimethylsiloxy-2,2-diphenyl)ethenyl]-dimethylphosphinoxid **14**. Einer Lösung von 7.06 g (47 mmol) **1** in 20 ml Petrolether (40/60) wurden bei 0°C innerhalb von 15 min 9.90 g (47 mmol) Diphenylketen **13** zugetropft. Dabei fiel **14** als weißer Feststoff aus. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, **14** abfiltriert und im Vakuum (0.01 mm) getrocknet.

Fp: 111–113°C; Ausbeute: 15.54 g (96%). ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ[Me₃Si] 0.08 ppm (s); δ[Me₂P] 1.13 ppm (d), ²J_{PH} = a 12.77 Hz; δ[C₆H₅C] 7.16 ppm (m). ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 35.95 (s).

Massenspektrum (70 eV): m/z: 272 (M⁺ – Me₃Si + H, 8%); 244 (M⁺ + H, – Me₃Si, – CO, 14%); 194 (M⁺ + H, – Me₃Si, – Me₂PO, 10%); 167 (M⁺ + H, – Me₃Si, – CO, – Me₂PO, 100%); 165 (167 – 2H, 54%); 152 (167 – Me, 19%); 77 (Ph⁺, 5%).

C₁₉H₂₅O₂PSi (344.43) Gef. C 66.32 H 7.33 P 8.92
Ber. C 66.25 H 7.31 P 8.99

REFERENZEN

1. L. A. Hamilton und P. S. Landis, in "Organic Phosphorus Compounds," Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 4, S. 463, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972.
2. J. E. Griffiths und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3442 (1962).
3. J. E. Griffiths und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1507 (1960).
4. K. Issleib und B. Walther, *J. Organometal. Chem.*, **22**, 375 (1970).
5. V. L. Voss, V. A. Solodenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **49**, 2418 (1979).
6. A. Lopusinski, L. Luczak, J. Michalski, M. M. Kabachnik und M. Moriyama, *Tetrahedron*, **37**, 2011 (1981).
7. A. B. Burg und J. S. Basi, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3361 (1968).
8. M. Volkholz, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 890 (1978).
9. Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **37**, 437 (1981).
10. R. H. Neilson, R. D. Jacobs, R. W. Scheirman und J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.*, **17**, 1880 (1978).
11. A. W. Hoffmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **3**, 264 (1870).
12. S. Ozaki, *Chem. Rev.*, **72**, 457 (1972).
13. J. H. Saunders und K. G. Frisch, *Polyurethanes, Part 1: Chemistry, S.94*, Interscience Publishers, New York 1962, sowie dort zitierte Literatur.
14. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, in "Topics in Phosphorus Chemistry," Herausg. M. Grayson und E. J. Griffith, Bd. 5, 227 ff., Wiley Interscience, New York, London, Sydney, 1967.
15. P. K. G. Hodgson, R. Katz und G. Zon, *J. Organometal. Chem.*, **117**, C 63 (1976).
16. C. Couret, J. Satgé und F. Couret, *J. Organometal. Chem.*, **47**, 67 (1973).
17. D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds," Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, Florida; Reprint 1982, p. 139 ff.
18. E. C. Taylor, A. McKillop und G. H. Hawks, *Org. Synth.*, **52**, 36 (1972).
19. R. O. Lindsay und C. F. H. Allen, *Org. Synth. Coll. Vol.*, **3**, 710 (1955).
20. T. D. J. D. Silva, A. Lopes, R. L. Jones, S. Singhawangcha und J. K. Chan, *J. Org. Chem.*, **51**, 3781 (1986).