

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>

PHOSPHONIUMHALOGENIDE MIT DER N,N',N'-TRIMETHYLETHYLENDIAMINGRUPPIERUNG

Thomas Kaukorat^a; Reinhard Schmutzler^a

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

To cite this Article Kaukorat, Thomas and Schmutzler, Reinhard(1992) 'PHOSPHONIUMHALOGENIDE MIT DER N,N',N'-TRIMETHYLETHYLENDIAMINGRUPPIERUNG', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 73: 1, 35 — 39

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208034428

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034428>

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.

PHOSPHONIUMHALOGENIDE MIT DER N,N',N'- TRIMETHYLETHYLENDIAMINGRUPPIERUNG

THOMAS KAUKORAT und REINHARD SCHMUTZLER

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

(Received September 16, 1992)

The reaction of the alkyl- and aryl- substituted halophosphonium halides **2** and **4** with N-trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylenediamine **1** furnished compounds **3** and **5**. No intramolecular donor-acceptor interaction between the nitrogen atom of the NMe₂ grouping and phosphorus was observed by ¹H NMR spectroscopy. There was no reaction of triisopropyl- and tris-diethylamino-substituted halophosphonium halides with compound **1**. Attempts to exchange the halide anion in **3** and **5** by the non-coordinating [BPh₄][−] anion, possibly inducing intramolecular Me₂N → P coordination, failed.

Key words: Phosphonium salts; N,N',N'-trimethylethylenediamine; donor-acceptor interactions.

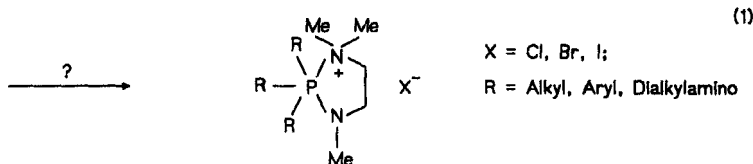
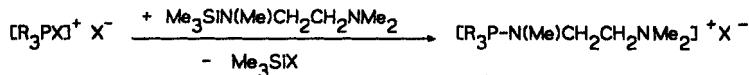
EINLEITUNG

Trialkylbromphosphoniumbromide sind seit längerer Zeit bekannt. Trimethylbromphosphoniumbromid wurde erstmals aus Trimethylphosphinoxid und Phosphorpentabromid dargestellt.¹ Eine einfache und bequeme Bildungsweise von substituierten Halogenphosphoniumhalogeniden ist die Umsetzung von tertiären Phosphinen mit Thionylchlorid¹ oder mit elementarem Halogen.^{2–8} Die substituierten Halogen-phosphoniumhalogenide werden dabei in guten Ausbeuten erhalten.

Trialkyl/arylsubstituierte Chlorphosphoniumchloride bzw. Bromphosphoniumbromide liegen in ionischer Form als [R₃PCl]⁺Cl[−] bzw. [R₃PBr]⁺Br[−] vor. Der ionische Charakter der Verbindungen wurde schwingungsspektroskopisch¹ und durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit^{9–11} nachgewiesen. Die Werte der chemischen Verschiebungen im ³¹P NMR-Spektrum liegen mit ca. +100 ppm in dem für Phosphoniumsalze typischen Bereich.

Dialkylaminosubstituierte Halogenphosphoniumhalogenide wurden in der Literatur bisher nur vereinzelt beschrieben.^{12–15} Die chemischen Verschiebungen im ³¹P NMR-Spektrum liegen für die bekannten, dialkylaminosubstituierten Phosphoniumsalze generell bei höherem Feld als die der trialkylsubstituierten Verbindungen, dafür verantwortlich ist vermutlich der mesomere Effekt (+M-Effekt) der Aminogruppen, der die Elektronendichte am Phosphoratom erhöht.

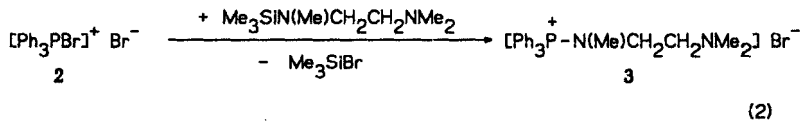
Die Umsetzung verschiedener alkyl- bzw. arylsubstituierter Brom- und Iodphosphoniumbromide bzw. -iodide mit N-Trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylenediamin **1** sollte zeigen, ob eine spontane intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung nach Substitution des Halogenatoms im Halogenphosphoniumhalogenid gegen den Trimethylethylenediaminliganden (unter Abspaltung von Trimethylhalogensilan) erfolgt:



Eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung könnte NMR-spektroskopisch infolge Dublettaufspaltung des 1H NMR-Signals der $(CH_3)_2N$ -Protonen auf Grund einer $^3J(PH)$ -Kopplung leicht nachgewiesen werden. Derartige Phosphor(V)-Verbindungen mit der Trimethylethylendiamineinheit sind mehrfach beschrieben worden.¹⁶⁻²⁰

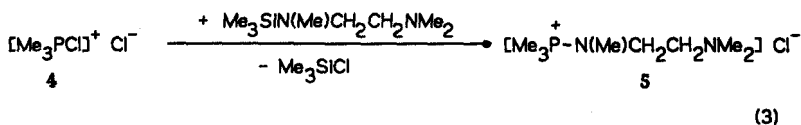
DARSTELLUNG VON 3

Die Umsetzung von Bromtriphenylphosphoniumbromid⁸ $[Ph_3PBr]^+ Br^-$ **2** mit N-Trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylendiamin **1** lieferte das entsprechende N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierte Triphenylphosphoniumbromid **3** (Gleichung (2)). Eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und dem Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe in **3** nach Gleichung (1) konnte NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Die Protonenresonanz der $(CH_3)_2N$ -Gruppierung zeigt nicht die erwartete Dublettaufspaltung, die bei intramolekularer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung durch Kopplung mit ^{31}P zu erwarten wäre. Die ^{31}P NMR-Resonanz ist mit $\delta + 47.2$ ebenfalls nur wenig von der des Eduktes **2** ($\delta + 51.8$) verschieden und deutet auf das trimethylethylendiaminsubstituierte Triphenylphosphoniumbromid **3** hin. Die Elementaranalyse von **3** bestätigt die elementare Zusammensetzung.



DARSTELLUNG VON 5

Die Umsetzung von Chlortrimethylphosphoniumchlorid **4** mit N-Trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylendiamin **1** lieferte nach Gleichung (3) das zu Verbindung **3** analoge N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierte Trimethylphosphoniumchlorid **5**. NMR-spektroskopische Untersuchungen an **5** lieferten ähnliche Ergebnisse wie sie für **3** gefunden wurden. Eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom der endständigen Dimethylaminogruppierung und dem Phosphoratom konnte NMR-spektroskopisch auch hier nicht beobachtet werden.



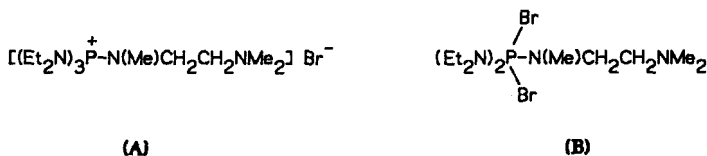
VERSUCH DER DARSTELLUNG VON [2-(N,N-DIMETHYLAMINO)ETHYLMETHYLAMINO]-TRIIISOPROPYLPHOSPHONIUMBROMID BZW. -IODID

Triisopropylbromphosphoniumbromid wurde nach einer Vorschrift von Bartsch¹⁵ synthetisiert und in äquimolarem Verhältnis mit N-Trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylendiamin **1** umgesetzt. NMR-spektroskopisch (¹H, ³¹P) wurde keine Reaktion beobachtet. Vermutlich wird das Phosphoratom der Ausgangsverbindung durch die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen derart abgeschirmt, daß ein Angriff des Stickstoffatoms von **1** auf das Phosphoratom und die Abspaltung von Trimethylbromsilan nicht stattfindet.

Gleiche Ergebnisse lieferte die Umsetzung von **1** mit Iodtriisopropylphosphonium-iodid. Vermutlich waren auch hier sterische Gründe dafür verantwortlich, daß eine Reaktion nicht erfolgte.

VERSUCH DER DARSTELLUNG EINES DIETHYLAMINO SUBSTITUIERTEN PHOSPHONIUMBROMIDS (A) BZW. -DIBROMPHOSPHORANS (B)

Die Umsetzung von Tris-diethylaminobromphosphoniumbromid mit N-Trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylendiamin **1** sollte zeigen, ob ein zu **5** analoges aminsubstituiertes Phosphoniumbromid (A) entsteht, oder durch Spaltung einer P-N-Bindung unter Austritt von Diethylaminotrimethylsilan wie in Lit.¹⁸ beschrieben, ein bis-diethylaminosubstituiertes Dibromphosphoran (B) gebildet wird.



NMR-spektroskopisch konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die hohe Elektronendichte am Phosphoratom, die aus der Bindung von drei Dialkylaminosubstituenten mit jeweils einem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom resultiert, erniedrigt die Lewis-Acidität des Phosphoratoms vermutlich derart, daß ein Angriff des N(Me)-Stickstoffatoms von **1** unter Abspaltung von Trimethylhalogensilan nicht mehr erfolgt.

VERSUCH DER DARSTELLUNG DER TETRA PHENYLBORATDERIVATE VON 3 UND 5

Die Umsetzung der Phosphoniumhalogenide **3** und **5** mit Natriumtetraphenylborat sollte das in den Verbindungen **3** und **5** an Phosphor koordinationsfähige Halo-

genidanion gegen das nicht koordinierende Tetraphenylborat-Anion austauschen. Da eine Wechselwirkung zwischen dem Halogenid-Anion und dem $\lambda^4\text{P}^+$ -Atom in **3** und **5** vermutet wurde, sollte der Austausch dieses Anions gegen BPh_4^- eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Me_2N -Stickstoffatom und dem Phosphoratom begünstigen.

NMR-spektroskopisch wurde keine Reaktion beobachtet. Die ^1H und ^{31}P NMR-spektren waren identisch mit denen der Edukte **3** und **5**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprechen den in Lit.¹⁹ angegebenen.

Ausgangsverbindungen: N-Trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylendiamin,²¹ **1**; Bromtriphenylphosphoniumbromid,⁸ **2**; Chlortrimethylphosphoniumchlorid,¹ **4**; Bromtriisopropylphosphoniumbromid¹³; Iodtriisopropylphosphoniumiodid¹⁵; Tris-diethylaminobromphosphoniumbromid.¹⁵

Darstellung von [2-(N,N-Dimethylamino)-ethylmethylamino]-triphenylphosphoniumbromid 3. In einem Rundkolben wurden 6.1 g (14.4 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan suspendiert und über ein Septum mittels einer Spritze 2.51 g (14.4 mmol) **1** unter magnetischem Rühren binnen 20 min zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum abkondensiert und der zurückbleibende Feststoff in 20 ml Diethylether aufgeschlämmt. Der Feststoff wurde über eine Fritte abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Fp.: 168°C (Zers.) Ausbeute: 5.92 g (93%).

^1H NMR-Spektrum in CDCl_3 (200.1 MHz) δ : 1.92 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.41 (pt, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $\text{N}(\text{PH}) = 12$ Hz); 3.00 (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 10$ Hz); 3.20 (m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$); 7.60 – 7.80 (m, Aromaten-H).

^{13}C NMR-Spektrum in CDCl_3 (50.3 MHz) δ : 37.68 (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 4$ Hz); 45.18 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 48.14 (s, $(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3))$); 56.59 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$); 119.72 (d, ipso-C, $^1\text{J}(\text{PC}) = 103$ Hz); 130.04 (d, o-Aromaten-C, $^2\text{J}(\text{PC}) = 13$ Hz); 133.88 (d, m-Aromaten-C, $^3\text{J}(\text{PC}) = 11$ Hz); 135.22 (d, p-Aromaten-C, $^4\text{J}(\text{PC}) = 3$ Hz). ^{31}P NMR-Spektrum in CDCl_3 (81.0 MHz): δ 47.21 (s).

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{P}$ (443.37) Gef. C 62.33 H 6.41 N 6.32

Ber. C 62.31 H 6.37 N 6.32.

Darstellung von [2-(N,N-Dimethylamino)-ethylmethylamino]-trimethylphosphoniumchlorid 5. In einem Rundkolben wurden 1.9 g (13.0 mmol) Chlortrimethylphosphoniumchlorid **4** in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und über eine Spritze (Septum) 2.27 g (13.0 mmol) **1** binnen 30 min bei RT zugetropft. Es wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Der zurückbleibende Feststoff wurde in 20 ml Diethylether aufgeschlämmt, über eine Fritte abfiltriert und dreimal mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet.

Fp.: 139°C (Zers.) Ausbeute: 2.5 g (91%)

^1H NMR-Spektrum in CDCl_3 (200.1 MHz) δ : 2.25 (d, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $^2\text{J}(\text{PH}) = 13.9$ Hz); 2.24 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.44 (pt, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $\text{N}(\text{PH}) = 10.6$ Hz); 2.77 (d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.5$ Hz); 3.07 (m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$). — ^{13}C NMR-Spektrum in CDCl_3 (50.3 MHz) δ : 11.69 (d, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $^1\text{J}(\text{PC}) = 65.67$ Hz); 34.06 (d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.8$ Hz); 45.50 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 48.60 (s, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$); 56.00 (s, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). — ^{31}P NMR-Spektrum in CDCl_3 (81.0 MHz): δ 61.16 (s).

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{P}$ (212.70) Gef. C 44.29 H 10.98 N 12.49

Ber. C 45.17 H 10.42 N 13.17

DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe.

LITERATUR

1. J. Goubeau und R. Baumgärtner, *Z. Elektrochem.*, **64**, 598 (1960).
2. A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **181**, 341 (1876).
3. A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **315**, 75 (1901).
4. I. K. Jackson, W. C. Davies und W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2298.
5. L. Anschütz, H. Kraft und K. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **542**, 14 (1939).
6. K. A. Jensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **250**, 257 (1943).
7. B. K. Blount, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1891.
8. L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **626**, 26 (1959).
9. K. Issleib und W. Seidel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **288**, 201 (1959).
10. A. D. Beveridge, G. S. Harris und F. Inglis, *J. Chem. Soc. (A)*, 1520 (1966).
11. G. S. Harris und M. F. Ali, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 37.
12. A. P. Marchenko, V. A. Kovenya und A. M. Pinchuk, *Zhur. Obshch. Khim.*, **48**, 551 (1978).
13. R. Appel und H. Schöler, *Chem. Ber.*, **110**, 2382 (1977).
14. H. Nöth und H. J. Vetter, *Chem. Ber.*, **98**, 1981 (1965).
15. R. Bartsch, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 1349 (1981).
16. T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 481 (1989).
17. T. Kaukorat, L. Ernst, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Polyhedron*, **9**, 1463 (1990).
18. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Heteroatom Chem.*, **2**, 81 (1991).
19. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **124**, 1335 (1991).
20. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **68**, 9 (1992).
21. R. Krebs, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 282 (1985).