

This article was downloaded by:

On: 28 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>

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON TRIS(1,3-DIMETHYLIMIDAZOLIN-2-IMINO)PHOSPHAN

Norbert Kuhn^a; Heike Kotowski^a; Jörg Wiethoff^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland

To cite this Article Kuhn, Norbert , Kotowski, Heike and Wiethoff, Jörg(1998) 'SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON TRIS(1,3-DIMETHYLIMIDAZOLIN-2-IMINO)PHOSPHAN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 133: 1, 237 — 244

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808032469

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808032469>

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.

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON TRIS(1,3-DIMETHYLIMIDAZOLIN-2- IMINO)PHOSPHAN¹

NORBERT KUHN*, HEIKE KOTOWSKI und JÖRG WIETHOFF

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-72076 Tübingen, Deutschland*

(Received 28 October, 1997)

The reaction of 2-lithioimino-1,3-dimethylimidazoline (ImN⁻Li, **6**) with PCl₃ in the molar ratio of 1:1 and 2:1 gives the chlorophosphanes ImN⁻PCl₂ (**4**) and (ImN)₂PCl (**7**). From the reaction in the ratio 3:1, the phosphonium salt [(ImN)₃PH][HCl₂] (**9**) could be isolated. The phosphane (ImN)₃P (**8**) is isolated from the reaction of ImN⁻Na (**10**) and PCl₃ in thoroughly dried tetrahydrofuran (ratio 3:1) as a yellow solid which is highly sensitive towards oxygen and moisture. The phosphane sulfide (ImN)₃PS (**11**) is obtained from **8** and sulfur.

Keywords: Phosphorus compounds; imidazoles; guanidines

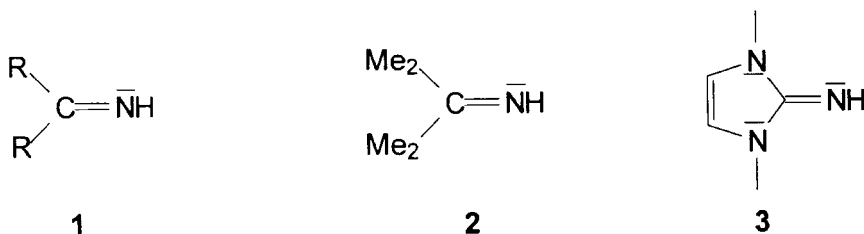
Herrn Prof. Dr. Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

EINLEITUNG

Methylenamino-Substituenten² weisen starke Donoreigenschaften auf, die sich in einer π -Bindungsverstärkung der Stickstoff-Element-Bindung wie auch in der verbrückenden Anbindung an Lewis-azide Zentren niederschlagen kann. Das Ausmaß der Ladungsverschiebung wird hierbei von der Befähigung des Methylen-Fragments zur Stabilisierung einer positiven Formalladung gesteuert. Die hierdurch in der Reihe der Imine **1** – **3** erwartete Sonderstellung des 2-Iminoimidazolins ImNH³ (**3**) konnte durch seine Anbindung an Zentren der Haupt- und Nebengruppenelemente^{1,4-8} sowie durch MO-Berechnungen⁹ belegt werden.

Trotz der bereits frühzeitigen Erwähnung von Ketimido-Phosphanen¹⁰⁻¹² ist die Anbindung von Guanidido-Fragmenten an Phosphorzentren erst in der

* Corresponding Author.

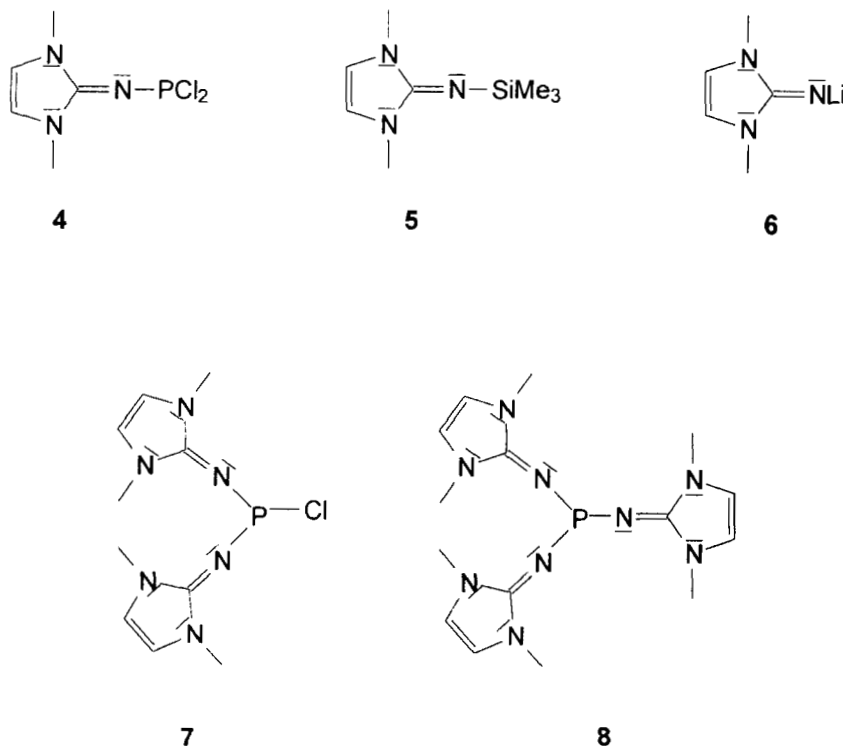


SCHEMA 1

jüngeren Vergangenheit in Angriff genommen worden^{13–16}. Im von uns kürzlich beschriebenen Dichlorphosphan ImNPCI_2 (**4**) sprechen Strukturdaten für eine ausgeprägte π Bindungsverstärkung der PN-Bindung¹⁷. Der Austausch weiterer Chloratome gegen Imidazolinimino-Fragmente läßt eine weitere Steigerung der P-Nucleophilie erwarten. Wir haben uns deshalb mit dem Aufbau der Moleküle $(\text{ImN})_2\text{PCI}$ und $(\text{ImN})_3\text{P}$ befaßt und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse.

REAKTION VON PCl_3 MIT 2-LITHIOIMINO-1,3-DIMETHYL-IMIDAZOLIN (ImNLI)

Zur Einführung der Imidazolinimino-Gruppe ImN in Phosphorverbindungen ist die zur Synthese von ImNPCI_2 (**4**) gewählte Spaltung der PCI -Bindung mit 1,3-Dimethyl-2-trimethylsilyliminoimidazolin¹⁷ (**5**) nur begrenzt tauglich. Die Umsetzung von **4** mit weiterem Silylimin **5** führte, vermutlich wegen der in **4** gegenüber PCl_3 herabgesetzten Lewisazidität, nicht zum Erfolg. Hingegen reagiert das im Vergleich mit **5** stärker basische Lithium-Derivat ImNLi ⁶ (**6**) mit PCl_3 in Abhängigkeit von der Reaktionsstöchiometrie zu den Phosphanen ImNPCI_2 (**4**), $(\text{ImN})_2\text{PCI}$ (**7**) und $(\text{ImN})_3\text{P}$ (**8**); jedoch ist dieser Weg zur Gewinnung von **4** nicht vorteilhaft. Die Abtrennung und Reinigung von **7** bereitet hierbei wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in allen gängigen aprotischen Lösungsmitteln keine Probleme, jedoch war uns eben aus diesem Grund die Charakterisierung nur mittels Elementaranalyse sowie ^{31}P -Kernresonanz (MAS) möglich. Die dort gefundene Signallage von $\delta = -7.8$ ist in deutlichem Gegensatz zur der von $(\text{Ph}_2\text{C=N})_2\text{PCI}$ ¹² ($\delta = 115.2$) und gestattet auch keine Einordnung in die Gruppe der "monomeren" Phosphenium-Verbindungen¹⁸. Wir halten deshalb einen polymeren Aufbau des Kations $[(\text{ImN})_2\text{P}]^+$ für wahrscheinlich.



SCHEMA 2

Die Umsetzung von PCl_3 mit ImNLi im stöchiometrischen Verhältnis 1:3 in Tetrahydrofuran führt zu einem Produktgemisch geringer Löslichkeit, aus dem sich das entstandene LiCl auch durch mehrfache Extraktion mit Tetrahydrofuran nicht vollständig abtrennen läßt. Durch Extraktion mit Acetonitril wird in guter Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{ImN})_3\text{P} \cdot 2 \text{HCl}$ (**9**) erhalten, deren ^{31}P -NMR-Spektrum [$\delta = -22.3$ (d), $^1J(\text{P},\text{H}) = 569$ Hz] das Vorliegen eines Phosphonium-Ions belegt; wir geben als Strukturvorschlag dem HCl_2 -Salz $[(\text{ImN})_3\text{PH}][\text{HCl}_2]$ gegenüber der N-protonierten Spezies $[(\text{ImN})_2(\text{ImNH})\text{PH}]\text{Cl}_2$ den Vorzug, da wir im IR-Spektrum von **9** keine NH-Schwingung finden und im ^1H -NMR-Spektrum das Signal für HCl_2^- bei $\delta = 9.29$ beobachtet wird. Die Herkunft der Protonen aus dem Solvens selbst oder darin enthaltenem Wasser ist noch ungeklärt; in jedem Falle belegt der Befund jedoch die erwartete ungewöhnliche Basizität von $(\text{ImN})_3\text{P}$. Ein ähnlicher Befund ist auch bei der Umsetzung von PCl_3 mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ beobachtet worden¹⁹. Versuche

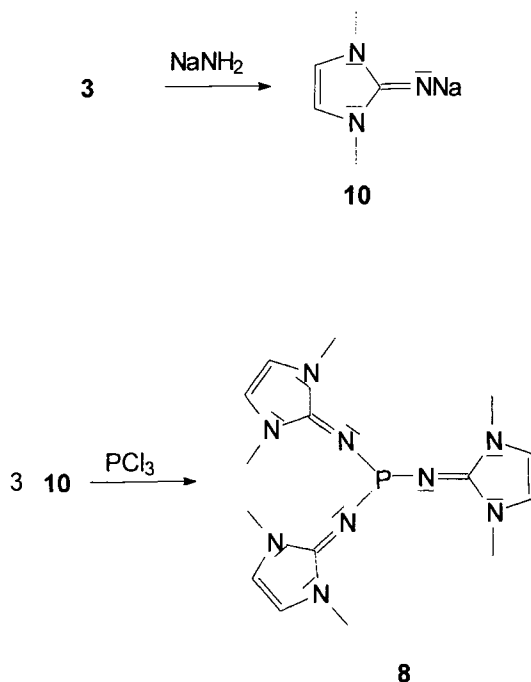
zur Deprotonierung von **9** mit MeLi ergaben Produktgemische von LiCl-Addukten, die sich durch Kristallisation nicht auftrennen ließen. Die Umsetzung von **9** mit KH führte zur Spaltung der PN-Bindung.

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON TRIS(1,3-DIMETHYLIMIDAZOLIN-2-IMINO)PHOSPHAN (ImN)₃P

Zur Vermeidung der unerwünschten Komplexbildung haben wir nach einem Zugang zu (ImN)₃P (**8**) gesucht, der die Gegenwart Lewis-azider Metallzentren erübrigt. Bei der Umsetzung von PCl₃ mit dem aus ImNH (**3**) und NaNH₂ leicht zugänglichen ImNNa (**10**) in sorgfältig getrocknetem Tetrahydrofuran haben wir **8** als gelben, hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Feststoff in mäßigen Ausbeuten erhalten. Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum ($\delta = 75.4$) ist gegenüber (Ph₂C=N)₃P¹² um ca. 10 ppm zu hohem Feld verschoben. Dies entspricht dem beim Vergleich von ImNPCl₂ und Ph₂C=NPCl₂ beobachteten Trend; jedoch fällt die Differenz der Verschiebungen für die Halogen-freien Substanzen deutlich geringer aus. Die hohe Labilität von **8**, das sich auch in wasserfreien Solventien im Verlauf weniger Stunden zersetzt, hat bislang die Gewinnung zur Strukturanalyse geeigneter Einkristalle verhindert. Wegen der raschen Oxidation an Luft werden im Massenspektrum die Signale des Phosphanoxids (ImN)₃PO beobachtet, dessen gezielte Synthese allerdings nicht gelang.

Hingegen läßt sich das Phosphan **8** mit Schwefel gezielt zum Phosphansulfid (ImN)₃PS (**11**) oxidieren. **11** fällt hierbei in gleichfalls mäßigen Ausbeuten als gelber, hydrolyseempfindlicher Feststoff an. **11** ist auch durch direkte Umsetzung von ImNLi mit PSCl₃ zugänglich. Die Einordnung der Signallage im ³¹P-NMR-Spektrum von **11** ist ($\delta = 35.4$) nur indirekt möglich, da Tris(methylenamino)phosphansulfide bislang nicht beschrieben wurden. Die gegenüber **8** beobachtete Verschiebung zu hohem Feld um ca. 40 ppm entspricht dem für das Verbindungspaar (Me₂N)₃P ($\delta = 123.0$) und (Me₂N)₃PS ($\delta = 81.4$) beobachteten Intervall, das jedoch um ca. 50 ppm zu tiefem Feld verschoben ist²⁰. Wenn wir das nach Durchleiten von trockenem Sauerstoff durch Lösungen von (ImN)₃P beobachtete Signal bei $\delta = -3.9$ dem Phosphanoxid (ImN)₃PO zuordnen, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Signallage von (Ph₂C=N)₃PO¹² ($\delta = -2.3$) sowie die erwartete deutliche Verschiebung zu hohem Feld gegenüber (Me₂N)₃PO²⁰. Die chemischen Verschiebungen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **8** und **11** zeigen erwartungsgemäß gegenüber **4** keine nennenswerten Abweichungen.

Insgesamt lassen die ³¹P-NMR-Daten beim Vergleich der unterschiedlichen Substituenten entsprechend **1**–**3** keine wesentliche Differenzierung erkennen,

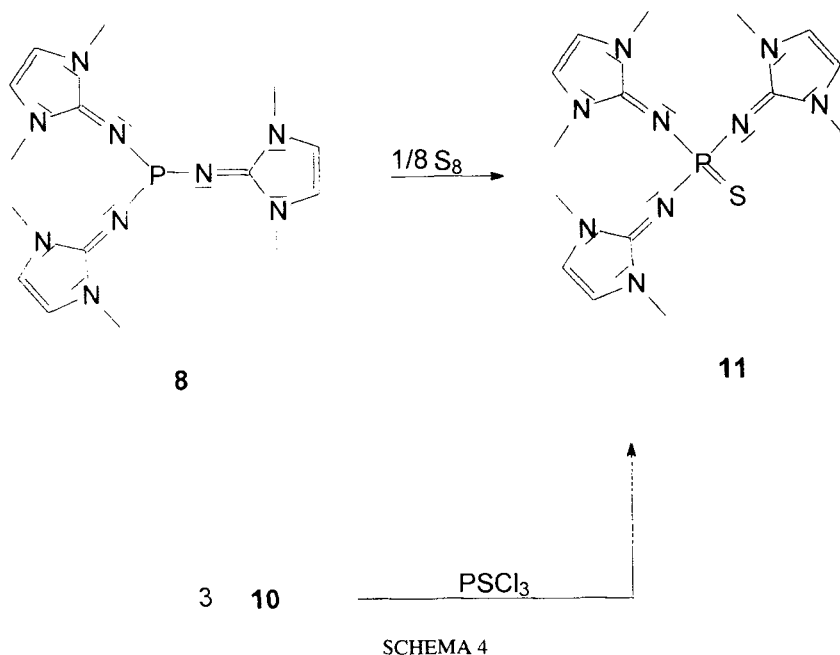


SCHEMA 3

jedoch spricht der Farbwechsel von rot nach gelb beim Übergang von $(\text{Ph}_2\text{C}=\text{N})_3\text{P}$ zu $(\text{ImN})_3\text{P}$ für eine deutlich veränderte Bindungssituation. Auch die gegenüber beispielsweise PMe_3 und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ nochmals deutlich gesteigerte Anfälligkeit gegenüber Oxidation und Hydrolyse bestätigt die Erwartung einer Sonderstellung von **8** bezüglich seiner Nucleophilie, die auch durch die überraschende Bildung von **9** bestätigt wird. Auf Grund der hohen Zersetzlichkeit von **8** und **11** war uns die Durchführung von Einkristallstrukturanalysen bislang nicht möglich. Über die Koordination von **8** und **11** an Metallzentren wollen wir demnächst berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. ImNH (**3**)³ und ImNLi (**6**)⁶ wurden nach Literaturangaben erh-



SCHEMA 4

alten. NMR-Spektren : Bruker AC 250 (^1H 250 Mhz, ^{13}C 62,90 Mhz, ^{31}P 101.28 Mhz). Massenspektrum: Varian MAT 311. Elementaranalyse: Carlo Erba 1106.

(7): Eine Suspension von 1.62 g (13.8 mmol) **6** in 40 ml Benzol wird bei 5 °C zügig mit 0.6 ml (6.9 mmol) PCl_3 versetzt und nachfolgend 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der abgetrennte Niederschlag wird mehrfach mit Benzol, Tetrahydrofuran und Acetonitril gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.65 g (83.6 %), farbloser Feststoff. – ^{31}P -NMR (MAS, 85 proz. H_3PO_4 ext.). $\delta = -7.8$ (s). – $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClN}_6\text{P}$ (286.73): ber. C 41.89, H 5.62, N 29.31, gef. C 41.72, H 5.58, N 29.00.

(8): Eine Suspension von 3.06 g (22.99 mmol) **10** in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C langsam mit 0.67 ml (7.66 mmol) PCl_3 versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wird die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether: 0.91 g (32.9%), hellgelber Feststoff; Schmp. 86–87 °C. – ^1H -NMR ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS ext.): $\delta = 6.39$ (s, 6 H, 4,5-H), 3.35 (s, 18 H, 1,3- CH_3). – ^{13}C -NMR ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS ext.): $\delta = 151.7$ (C-2), 112.9 (C-4,5) 31.2 (1,3- CH_3). – ^{31}P -NMR ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$, 85 proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 75.4$. – MS (70 eV, EI): m/z (%) = 377 (14) $[(\text{ImN})_3\text{PO}^+]$, 267 (54) $[(\text{ImN})_2\text{PO}^+]$, 157 (19) $[\text{ImNPO}^+]$, 110

(100) [ImN⁺]. C₁₅H₂₄N₉P (361.39): ber. C 49.85, H 6.69, N 34.88, gef. C 50.14, H 6.86, N 33.81.

(9): Eine Suspension von 2.41 g (20.6 mmol) **6** in 40 ml Benzol wird bei 5 °C zügig mit 0.6 ml (6.9 mmol) PCl₃ versetzt und nachfolgend 16 h bei Raumtemp. gerührt. Der abgetrennte Feststoff wird mehrfach mit Benzol gewaschen und nach Trocknung im Vakuum mit 60 ml Acetonitril versetzt. Aus der filtrierten Lösung wird **9** nach Zugabe von Diethylether in Form gelber Kristalle erhalten. Ausbeute: 2.03 g (68.1 %). – ¹H-NMR (CD₃CN, TMS ext.): δ = 9.29 (s, 1 H, HCl₂), 6.53 (s, 6 H, 4,5-H), 3.37 (s, 18 H, 1,3-CH₃). – ¹³C-NMR (CD₃CN, TMS ext.): δ = 123.9 (C-2), 115.5 (C-4,5), 33.2 (1,3-CH₃). – ³¹P-NMR (CD₃CN, 85 proz. H₃PO₄ ext.): δ = –22.3 (d, ¹J [P,H] = 569 Hz). – C₁₅H₂₆Cl₂N₉P (434.31): ber. C 41.48, H 6.03, N 29.09, Cl 16.33, gef. C 40.79, H 6.23, N 28.71, Cl 16.02.

(10): Eine Lösung von 1.00 g (9.01 mmol) **3** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.29 g (7.51 mmol) NaNH₂ versetzt und 12 h zum Sieden erhitzt. Der abgetrennte Niederschlag wird mehrfach mit Tetrahydrofuran und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.0 g (83.4 %), farbloser Feststoff. – C₅H₈N₃Na (133.13): ber. C 45.11, H 6.06, N 31.56, gef. C 44.90, H 6.21, N 31.43.

(11): Eine Lösung von 0.14 g (0.38 mmol) **8** in 10 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.01 g (0.05 mmol) Schwefel versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingeeengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether: 0.08 g (52.6 %), gelber Feststoff. Alternativ wird **11** durch Umsetzung von 0.70 g (5.26 mmol) **10** mit 0.18 ml (1.75 mmol) PSCl₃ in 30 ml Tetrahydrofuran bei 0 °C (Ausbeute 0.34 g, 49.3 %) erhalten. Schmp. (Zers.) 98–100 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆, TMS ext.): δ = 5.46 (s, 6 H, 4,5-H), 2.80 (s, 18 H, 1,3-CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆, TMS ext.): δ = 164.5 (C-2), 115.9 (C-4,5), 33.5 (1,3-CH₃). – ³¹P-NMR (C₆D₆, 85 proz. H₃PO₄ ext.): δ = 35.4. – C₁₅H₂₄N₉PS (393.45): ber. C 45.79, H 6.16, N 32.05, gef. C 45.28, H 6.47, N 32.17.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. *Reinhard Schmutzler* für hilfreiche Diskussionen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Derivate des Imidazols, 28. 27. Teil dieser Serie: N. Kuhn, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Naturforsch.*, **52b**, 1055 (1997).

- [2] Übersicht: S. Patai, Z. Rappoport, „The Chemistry of Amidines and Imidates“, Vol 2, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
- [3] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 1779 (1995).
- [4] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 554 (1997).
- [5] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 769 (1997).
- [6] N. Kuhn, U. Abram, C. Maichle-Möbmer, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1121 (1997).
- [7] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Naturforsch.*, **52b**, 609 (1997).
- [8] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1577 (1997).
- [9] Ch. Janiak, N. Kuhn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] A. Schmidpeter, W. Zeiß, *Chem. Ber.*, **104**, 1199 (1971).
- [11] R. F. Swindell, D. P. Babb, T. J. Quellerie, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **11**, 242 (1972).
- [12] B. Hall, J. Keable, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 986 (1978).
- [13] J. Münchenberg, O. Böge, A. K. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **86**, 103 (1994).
- [14] J. Münchenberg, J. R. Görlich, A. K. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 348 (1996).
- [15] J. Münchenberg, H. Thönessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1150 (1996).
- [16] J. Münchenberg, A. K. Fischer, H. Thönessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.*, **529**, 361 (1997).
- [17] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Chem. Ber.*, **129**, 479 (1996).
- [18] Vgl. hierzu M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.): „Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry“, Georg Thieme, Stuttgart, 1990.
- [19] J. Münchenberg, Dissertation, TU Braunschweig, 1996; R. Schmutzler, persönliche Mitteilung.
- [20] Vgl. hierzu S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski: „NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen“, Band 3, Georg Thieme, Stuttgart, 1993.