

Ylid-Reaktionen des Triphenylphosphinazins¹⁾

VON R. APPEL UND G. SIEGEMUND

Inhaltsübersicht

Triphenylphosphinazin, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$, zeigt das für Phosphoniumylide charakteristische Reaktionsverhalten. Die mit Aldehyden zu Azinen und Triphenylphosphinoxid führende Reaktion verläuft über die isolierbare Zwischenstufe des Phosphazins, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CHR}$. Mit CO_2 bildet sich unbeständiges Diisocyanat, das mit Anilin als Hydrazodicarbonsäuredianilid abgefangen wurde. Für die bei der Umsetzung mit Acetylen-dicarbon säuredimethylester gebildete 1:1-Verbindung wird auf Grund des IR-Spektrums eine Einschlebung der C_2 -Einheit des Acetylens in eine $\text{P}=\text{N}$ -Gruppe angenommen.

Summary

Triphenylphosphine-azine, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$, shows the typical chemical behaviour of phosphonium ylides. Reactions with aldehydes lead to azines and triphenylphosphine-oxide, showing phosphazine, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CHR}$, as an intermediate, which can be isolated. Carbon dioxide forms an unstable diisocyanate, caught by aniline as the anilide of hydrazodicarmonic acid. In the 1:1 compound with dimethylester of acetylene dicarbonic acid the C_2 -unit, according to the IR spectrum, is thought to be placed in between the $=\text{P}=\text{N}$ -group.

Phosphinazine²⁾, $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PR}_3$, gehören zu der Stoffklasse der Phosphonium-bis-ylide, von der erst wenige Vertreter bekannt geworden sind. Es war daher interessant, ihre Reaktionen eingehend zu studieren und besonders zu prüfen, ob sich beide Ylid-Zentren an den typischen Reaktionen³⁾ der Phosphor-Stickstoff-Ylide beteiligen. Wegen der größeren Stabilität der Triarylphosphinazine²⁾ wurden diese Untersuchungen zunächst mit dem leicht zugänglichen Triphenylphosphinazin durchgeführt.

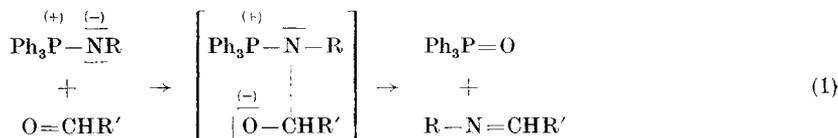
¹⁾ XXVII. Mitt. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXVI. Mitt. Z. anorg. allg. Chem. **363**, 176 (1968).

²⁾ R. APPEL, B. BLASER u. G. SIEGEMUND, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 176 (1968).

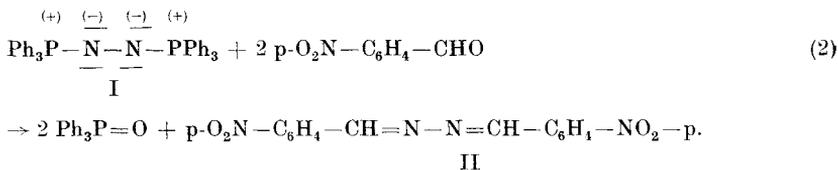
³⁾ Ausführliche Darstellung in A. W. JOHNSON, Ylid Chemistry, New York 1966.

Reaktionen mit Carbonylverbindungen

Für Phosphinimine (Iminophosphorane) ist gezeigt worden⁴⁾⁵⁾⁶⁾, daß ihre Umsetzungen mit Aldehyden und Ketonen unter Sauerstoff-Imin-Austausch nach dem gut untersuchten WITTIG-Reaktionstyp verlaufen. Der erste Schritt ist der nucleophile Angriff des Stickstoffatoms an dem Carbonyl-Kohlenstoffatom unter Bildung eines Betains, das dann zu Phosphinoxid und SCHIFFScher Base zerfällt:



Triphenylphosphinazin hat zwei ylidische P=N-Gruppen, die beide mit je einer Molekel Aldehyd reagieren können. Dabei haben wir eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffs beobachtet. Sehr reaktive Aldehyde, wie p-Nitrobenzaldehyd, setzen sich mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ fast momentan zu Triphenylphosphinoxid und dem entsprechenden Azin II um:



Bei Aldehyden mit weniger elektrophilem Carbonyl-C-Atom, wie p-Dimethylaminobenzaldehyd, müssen dagegen längere Reaktionszeiten oder höhere Reaktionstemperaturen angewendet werden. Aber auch unter diesen Bedingungen konnte nur ein unvollständiger Umsatz beobachtet werden.

Erwartungsgemäß ist es nicht gelungen, Triphenylphosphinazin mit Acetophenon umzusetzen. Selbst in der Schmelze wirkt $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ auf Benzophenon nicht ein.

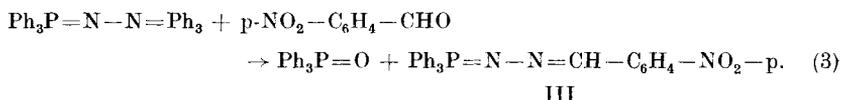
Um zu klären, ob die Reaktion mit Aldehyden über die isolierbare Zwischenstufe des Phosphazins verläuft, haben wir äquimolare Mengen Triphenylphosphinazin und p-Nitrobenzaldehyd umgesetzt. An dem scharfen Farbumschlag von rot nach gelb zeigte sich, daß alle Triphenylphosphinazinmolekeln reagiert hatten. In der Lösung sollten daher Triphenylphos-

⁴⁾ H. STAUDINGER u. J. MEYER, *Helv. chim. Acta* **2**, 635 (1919).

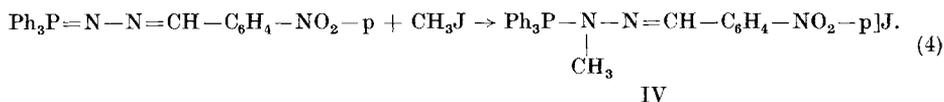
⁵⁾ R. APPEL u. A. HAUSS, *Chem. Ber.* **93**, 405 (1960).

⁶⁾ A. W. JOHNSON u. S. C. K. WONG, *Canad. J. Chem.* **44**, 2793 (1966).

phinoxid und p-Nitrobenzaldehyd-triphenylphosphazin III vorliegen:

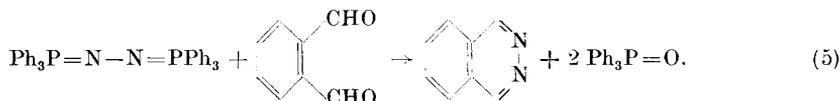


Wegen der sehr ähnlichen Lösungseigenschaften konnten die beiden Reaktionsprodukte nicht getrennt werden. Das Phosphazin wurde daher durch Zugabe von Methyljodid in das α -N-Methyl-p-nitrobenzaldehyd-triphenylphosphazinium-jodid IV⁷⁾ überführt, das in 79proz. Ausbeute isoliert werden konnte:



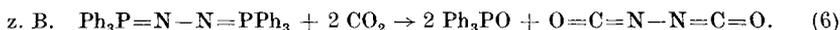
Damit ist gezeigt worden, daß nach Abreagieren der einen PN-Gruppe des $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ die andere deutlich desaktiviert wird.

Mit Dialdehyden, wie z. B. o-Phthaldialdehyd, reagiert Triphenylphosphinazin im Gegensatz zu dem Bis-Ylid 1,2-Bis-(triphenylphosphoranyl)-benzocyclobuten⁸⁾ in 77proz. Ausbeute zum Phthalazin:



Umsetzungen mit Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff

Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von Phosphiniminen mit Kohlendioxid bzw. Schwefelkohlenstoff sind Phosphinoxid und Isocyanate⁴⁾⁵⁾ bzw. Phosphinsulfid und Senföle⁹⁾. Mit Triphenylphosphinazin sollte im Falle, daß sich beide Ylid-Zentren an der Reaktion beteiligen, neben Triphenylphosphinoxid(-sulfid) noch Diisocyanat bzw. Diisothiocyanat entstehen:



Bei der in THF durchgeführten Reaktion konnten neben Triphenylphosphinoxid(-sulfid) nur rote, sehr viskose Öle erhalten werden. Die Isolierung der noch unbekanntenen Zwischenverbindungen Diisocyanat und Diisothiocyanat gelang uns nicht.

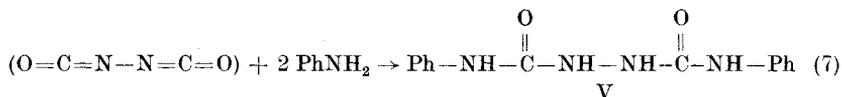
Daß die Umsetzung mit CO_2 dennoch sehr wahrscheinlich nach Gl. (6) verläuft, ergab sich aus Versuchen, bei denen wir der Reaktionslösung Anilin hinzufügten, das allein weder

⁷⁾ G. SINGH u. H. ZIMMER, J. org. Chemistry **30**, 417 (1965).

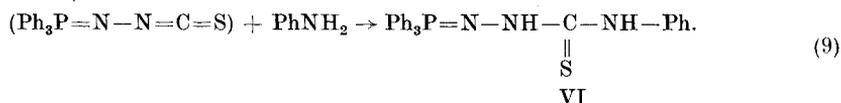
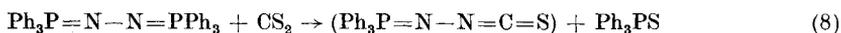
⁸⁾ A. T. BLOMQUIST u. V. J. HRUBY, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4996 (1967).

⁹⁾ H. STAUDINGER u. E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 861 (1921).

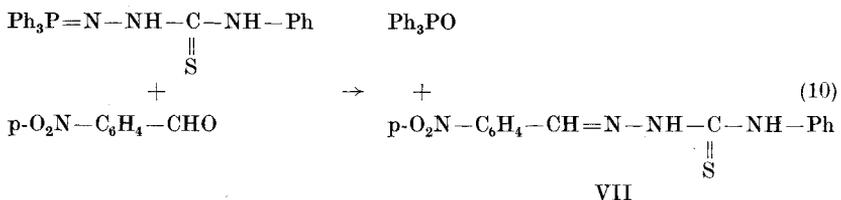
mit CO₂ noch mit dem Phosphinazin reagierte. Dabei hatte sich neben Triphenylphosphinoxid noch Hydrazodicarbonyldianilid V¹⁰⁾ gebildet:



Bei der entsprechenden Umsetzung mit CS₂ reagierte dagegen nur eine der beiden P=N-Gruppen des Triphenylphosphinazins. Neben Triphenylphosphinsulfid entstand noch das bei 154–155° schmelzende Triphenyl-(4-phenylthiosemicarbazonyl)-phosphoran VI:

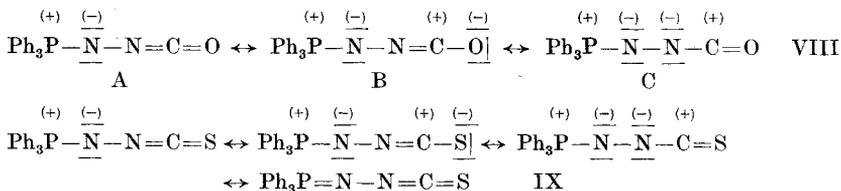


Gegenüber p-Nitrobenzaldehyd verhält sich VI wie ein normales Phosphinimin, indem Triphenylphosphinoxid und p-Nitrobenzaldehyd-4-phenylthiosemicarbazon VII¹¹⁾ gebildet werden:



Von verdünnter Natronlauge wird VI zu Triphenylphosphinoxid und 4-Phenylthiosemicarbazid hydrolysiert. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff bildet es ein Hydrochlorid vom Schmp. 192–193°.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Triphenylphosphinazin gegenüber CO₂ und CS₂ läßt sich mit dem unterschiedlichen Gewicht der Grenzstrukturen B und C in den N-Isocyanat- bzw. Isothiocyanat-Derivaten des Phosphinimins erklären:



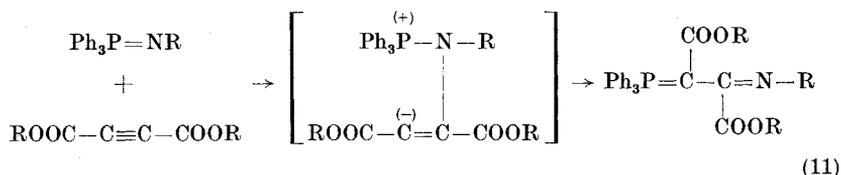
¹⁰⁾ L. HORNER u. H. FERNEKES, Chem. Ber. **94**, 712 (1961).

¹¹⁾ M. TISLER, Z. analyt. Chem. **149**, 164 (1956).

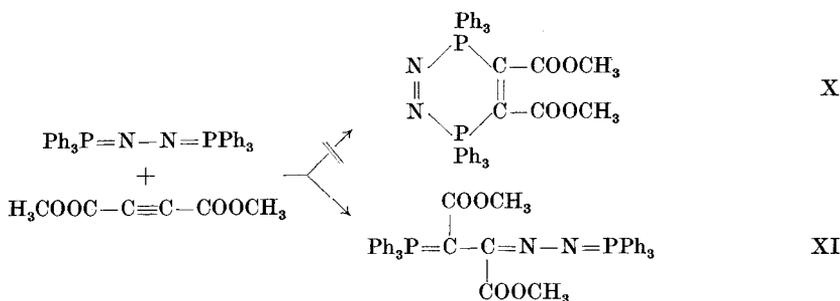
Auf Grund der Elektronegativitätsunterschiede von Sauerstoff und Schwefel dürfte bei Verbindung VIII Form B, bei IX dagegen C überwiegen, wodurch bei VIII die Ylidform, bei IX hingegen die weniger reaktive Ylenform begünstigt wird.

Die Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

BROWN¹²⁾ hat die Reaktionen von Acetylderivaten mit den verschiedensten Phosphiniminen und Phosphazinen untersucht. Diese Phosphorylide addieren sich an dem Acetylendicarbonsäuredimethylester nach Art einer WITTIG-Reaktion zu einem Betain, das sich unter intramolekularer Umlagerung ohne Eliminierung eines Molekülteils zum Phosphinmethylen stabilisiert:



Wir fanden, daß Triphenylphosphinazin bei Zimmertemperatur mit Acetylendicarbonsäuredimethylester im Molverhältnis 1:1 reagiert. Im IR-Spektrum der bei 121° schmelzenden Substanz treten bei 1625 und 1740 cm⁻¹ zwei verschiedene Absorptionsbanden für die Estergruppen auf, von denen die Bande bei 1625 cm⁻¹ einer an die P=C-Gruppe gebundenen Esterfunktion zugeordnet werden kann¹³⁾. Nach diesem Befund ist die cyclische Struktur X zu Gunsten des Strukturvorschlags XI für das Reaktionsprodukt auszuschließen:



XI ist die erste Verbindung, die in der Molekel sowohl eine Phosphinmethylen- als auch eine Phosphinimin-Gruppierung enthält.

¹²⁾ G. W. BROWN, J. chem. Soc. [London] 1967, 2018.

¹³⁾ H. J. BESTMANN u. O. ROTHE, Angew. Chem. 76, 569 (1964).

Experimentelles

Ausgangsstoffe: Triphenylphosphinazin wurde durch Deprotonierung von Triphenylphosphinazinium-dichlorid hergestellt²⁾. p-Nitrobenzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, CS₂, Anilin und Acetylendicarbonsäuredimethylester waren Handelspräparate, die jeweils frisch destilliert wurden.

Alle Versuche sind in ausgeheizten und mit N₂ gespülten SCHLENK-Gefäßen durchgeführt worden.

Reaktion von Ph₃P=N-N=PPh₃ mit 2 Mol p-Nitrobenzaldehyd. 1,45 g (2,62 mMol) Triphenylphosphinazin (I) und 0,9 g (5,95 mMol) p-Nitrobenzaldehyd werden in 70 ml absolutem Benzol gelöst. Nach wenigen Minuten erfolgt ein Farbumschlag von rot nach gelb. Die klare Lösung wird noch eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dabei scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit wenig Alkohol/Äther gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute: 0,68 g = 87% d. Th. Schmp. des p-Nitrobenzalazins: 299–300°C. Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe¹⁴⁾ keine Depression. Aus dem Filtrat lassen sich durch Zugabe von Petroläther 1,36 g (4,9 mMol = 94%) Triphenylphosphinoxid ausfällen. Schmp. 152°C (aus Benzol/Petroläther).

Reaktion von Ph₃P=N-N=PPh₃ mit 2 Mol Dimethylaminobenzaldehyd.
a) Nach Lösen von 4,14 g (7,5 mMol) I und 2,24 g (15,0 mMol) p-Dimethylaminobenzaldehyd in 130 ml absolutem THF ist keine Reaktion zu bemerken. Erst nach 6 Tagen ist die charakteristische rote Farbe von I verschwunden. Nach Eindampfen der klaren gelben Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit wenig Äthanol lassen sich aus dem Reaktionsgemisch 1,05 g (47,4%) p-Dimethylaminobenzalazin isolieren (Schmp. 251–252,5°C; Lit. 252–253°C)¹⁵⁾.

b) Nach vierstündigem Erwärmen einer Lösung von 2,70 g (18,2 mMol) p-Dimethylaminobenzaldehyd und 5,44 g (9,85 mMol) I in 130 ml absolutem THF ist die anfangs rote Farbe in gelb umgeschlagen. Aus dem Reaktionsgemisch konnten wir 1,20 g (41,3%) p-Dimethylaminobenzalazin gewinnen.

Reaktion von Ph₃P=N-N=PPh₃ mit 1 Mol p-Nitrobenzaldehyd. In eine Suspension von 5,1 g (9,24 mMol) I in 50 cm³ abs. THF wird eine Lösung von 1,4 g (9,26 mMol) p-Nitrobenzaldehyd sehr langsam eingetropft. I geht dabei in Lösung und verleiht ihr eine tiefrote Farbe, die gegen Ende der Reaktion in gelb umschlägt. Die Lösung wird noch eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit 10 ml frisch unter N₂ destilliertem Methyljodid versetzt. Beim Erwärmen auf 40°C kristallisieren 4,14 g (79%) gelbe Nadeln aus. Schmp. 221°C (aus Äthanol), Lit. 7) 223°C.

Jod-Bestimmung: für Ph₃P-N-N=CH-C₆H₄-NO₂]J ber. 22,38%; gef. 22,30%.



Reaktion von Ph₃P=N-N= $\overset{\text{CH}_3}{\text{P}}$ **mit o-Phthaldialdehyd.** Äquimolare Mengen Triphenylphosphinazin (5,0 g = 9,05 mMol) und o-Phthaldialdehyd (1,21 g = 9,05 mMol) werden in 130 cm³ absolutem Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Die zitronengelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt, der gelbe Rückstand mit 100 cm³ destilliertem Wasser aufgenommen und über Nacht intensiv gerührt. Der nichtlösliche Anteil wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 4,9 g (97%) Ph₃P=O. Schmp. 155–157°C.

¹⁴⁾ B. FLÜRSCHHEIM, J. prakt. Chem. [2] **66**, 16 (1902).

¹⁵⁾ S. PIETRA u. C. TRINCHERA, Gazz. chim. ital. **86**, 1045 (1956).

Das wäßrige Filtrat wird mit NaCl gesättigt und mit Benzol extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 wird das Benzol abgedampft und der Rückstand aus Äther/Petroläther umkristallisiert. 0,9 g (77%) Phthalazin. Schmp. 90–91 °C, (Lit.: 90 bis 91 °C)¹⁶).

Zu einer Probe wird in methanolischer Lösung Methyljodid gegeben. Nach einiger Zeit kristallisieren lange, gelbe Nadeln von N-Methyl-phthalaziniumjodid aus. Schmp. 246 bis 247,5 °C¹⁷).

Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ mit CO_2 und Anilin. In einem 1-l-Dreihalskolben werden 5,26 g (9,54 mMol) Triphenylphosphinazin und 1,80 g (19,32 mMol) Anilin in 300 cm³ absolutem Tetrahydrofuran gelöst. In die mittels Methanol/Trockeneis auf –70 °C gekühlte, dunkelrote Lösung wird gereinigtes und getrocknetes CO_2 -Gas eingeleitet. Die Farbe hellt sich dabei auf, gleichzeitig fällt ein Niederschlag aus, der nach vierstündiger Reaktion und Erwärmen auf Zimmertemperatur fast vollständig in Lösung geht. Die hellrote Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in siedendem Benzol aufgenommen. Es bleiben 1,72 g (66%) Hydrazodicarbonsäuredianilid zurück, das nach Umkristallisation aus Eisessig/Methanol bei 240–241 °C schmilzt. (Lit. unterschiedliche Angaben von 240–250 °C)¹⁰).

Das benzolische Filtrat wird eingedampft und der Rückstand in Äther suspendiert. Unlöslich bleiben 4,26 g (80,5%) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Schmp. 153–155 °C.

Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ mit CS_2 und Anilin. 11,07 g (20 mMol) Triphenylphosphinazin werden in 100 cm³ absolutem Tetrahydrofuran bei –10 °C suspendiert. Hierzu läßt man aus einem Tropftrichter langsam eine Lösung von 1,86 g (20 mMol) Anilin und 1,53 g (20 mMol) CS_2 in 30 cm³ THF tropfen. Dabei wandelt sich die dunkelrote Suspension in eine Lösung um, aus der bald ein heller, flockiger Niederschlag ausfällt. Nach dem Ende der Reaktion wird der Niederschlag unter Inertbedingungen von der rotbraunen Lösung abgetrennt und mit absolutem THF gewaschen. 6,32 g (74%) Triphenyl-(4-phenylthiosemicarbazonyl)-phosphoran(VI). Gelbbraune Stäbchen. Schmp. 154–155 °C (aus Äthanol).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{PS}$ (427,5) gef.: C 70,44 (ber.: 70,20); H 5,04 (5,15); N 10,11 (9,84); P 7,24 (7,25); S 7,45 (7,50).

Beim Einengen des Filtrats bei Normaldruck kristallisieren 6,20 g $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ aus. Schmp. 160–160,5 °C.

Bei der Wiederholung dieser Reaktion mit der doppelt molaren Menge CS_2 und Anilin wurde ebenfalls nur Verbindung VI erhalten.

Hydrolyse des Triphenyl-(4-phenylthiosemicarbazonyl)-phosphoran(VI). Beim Erhitzen mit 2 n NaOH tritt starker Isonitril-Geruch auf, der von der Zersetzung des entstandenen 4-Phenylthiosemicarbazids herrührt¹⁸). Aus der Hydrolysenmischung läßt sich mit Benzol $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (Schmp. 154–155 °C) extrahieren.

Reaktion von VI mit HCl. 1,35 g (3,16 mMol) VI werden in 50 cm³ Äthanol suspendiert. Es wird ein trockener HCl-Strom auf die gerührte Mischung geleitet, wobei sich die Substanz zunächst löst. Nach einigen Minuten fällt ein weißer Niederschlag aus. 1,25 g (87,1%). Schmp. 192–193 °C (aus Äthanol). Ber. Cl 7,65%, gef. Cl 7,88%.

Reaktion von VI mit p-Nitrobenzaldehyd. 0,135 g (0,316 mMol) VI und 0,049 g (0,322 mMol) p-Nitrobenzaldehyd werden in 10 cm³ Äthanol (99%) gelöst und 15 Minuten am Rückfluß erhitzt. Über Nacht fallen 0,06 g (63,2%) gelbe Nadeln aus. Schmp. 223 bis

¹⁶) A. HIRSCH u. D. ORPHANOS, *J. heterocyclic Chem.* **2**, 206 (1965).

¹⁷) R. SMITH u. E. OTREMBIA, *J. org. Chemistry* **27**, 879 (1962).

¹⁸) G. PULVERMACHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **27**, 616 (1894).

225 °C. Mischschmelzpunkt mit p-Nitrobenzaldehyd-4-phenylthiosemicarbazon anderer Herkunft¹¹⁾: 224–226 °C.

Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ mit $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$. Bei Zimmertemperatur werden 4,55 g (8,24 mMol) Triphenylphosphinazin und 2,44 g (17,2 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 70 cm³ absolutem Benzol vereinigt. Unter Wärmeentwicklung tritt Reaktion ein, die von einem Farbumschlag von Dunkelrot nach Gelbgrün und von dem Ausfallen eines gelben Niederschlages begleitet wird. Nach Rühren über Nacht wird der Niederschlag unter Stickstoff abfiltriert und nach Waschen mit Benzol und Trocknen im Hochvakuum ausgewogen. 5,4 g (94,4%).

Die Substanz schmilzt bei 121–122 °C in einem geschlossenen Röhrchen. Sie ist außer in Cyclohexan und Methylcyclohexan in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich.

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_4$ (694,7) ber.: C 72,7 (gef.: 73,79); H 5,23 (5,29); N 4,04 (3,90); P 8,82 (8,19).

Bonn, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1968.