

Zur Kenntnis der Phosphinazine *)

Von R. APPEL, B. BLASER und G. SIEGEMUND

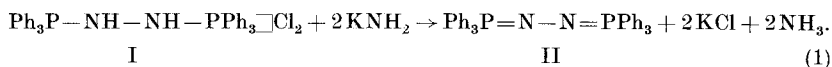
Inhaltsübersicht

Tertiäre Phosphindichloride reagieren mit Hydraziniumdichlorid in der Schmelze zu Phosphinaziniumdichloriden, $R_3P-NH-NH-PR_3 \cdot Cl_2$. Die Triarylphosphinaziniumdichloride können schon mit fl. NH_3 zu den roten Phosphinazinen, $R_3P=N-N=PR_3$, dehydrochloriert werden. Bei den gemischten Arylalkyl- und den Alkylderivaten gelingt die Deprotonierung erst mit Kaliumamid. Mit zunehmender Substitution der Aryl- durch Alkylreste nimmt die Stabilität der Phosphinazine rasch ab. Die für die Darstellung der Phosphinaziniumdichloride benötigten tertiären Phosphindichloride wurden durch Phosgenierung der Phosphine gewonnen.

Summary

Tertiary phosphinedichlorides and hydrazinedichloride as a single phase liquid, give phosphine-azinium-dichlorides, $R_3P-NH-NH-PR_3 \cdot Cl_2$. Triarylphosphine-azinium-dichlorides can be deprotonated to phosphineazines, $R_3P=N-N=PR_3$, by liquid ammonia, while the mixed aryl-alkyl- and the pure alkyl-derivatives need potassium amide. The stability of phosphineazines decrease with replacing aryl- by alkyl-groups. Phosphinedichlorides, the starting materials, were prepared by reacting phosphines with $COCl_2$.

Durch Dehydrochlorierung von Triphenylphosphinaziniumdichlorid(I) mit Kaliumamid wurde erstmals Triphenylphosphinazin(II)¹⁾ erhalten:



Es war der erste Vertreter eines Phosphor-bis-ylids mit benachbarten Ylidzentren, dessen interessante Eigenschaften uns veranlaßten, weitere Verbindungen dieser Stoffklasse herzustellen.

Als Ausgangsverbindungen dienten die Aziniumdichloride, für deren Darstellung besonders reine Phosphindichloride benötigt wurden. Sie konnten bequem und in hoher Ausbeute durch Phosgenierung der tertiären Phosphine gewonnen werden.

*) XXVI. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXV. Mitteil.: R. APPEL u. G. SIEGEMUND, Z. anorg. allg. Chem. **361**, 203 (1968).

¹⁾ R. APPEL u. R. SCHÖLLHORN, Angew. Chem. **76**, 991 (1964).

Phosphindichloride durch Phosgenierung tertiärer Phosphine

Die allgemeine Methode zur Darstellung tertiärer Phosphindihalogenide ist die Umsetzung von tertiären Phosphinen mit Halogenen. Dieser Weg findet vor allem bei der Synthese der Jodide²⁾ und Bromide³⁾ Anwendung, für die Chloride ist er weniger geeignet. Bei der stürmisch verlaufenden Chlorierung können Nebenreaktionen eintreten, die besonders bei den Trialkylphosphinen zu in der Kohlenstoffkette chlorierten Verbindungen führen⁴⁾⁵⁾. So hergestellte tertiäre Phosphindichloride sind daher häufig verunreinigt, was sich äußerlich durch den öligen Charakter der Produkte bemerkbar macht.

Im Rahmen seiner Dissertation hat zuerst BÜCHNER⁶⁾ gefunden, daß Triphenylphosphin von Phosgen rasch chloriert wird:



Wir fanden, daß dieses Verfahren eine große Anwendungsbreite besitzt und neben den hier beschriebenen Phosphindichloriden auch beliebige Arsin-dichloride⁷⁾ und vereinzelte Stibindichloride⁸⁾ so hergestellt werden können.

Beim Einleiten eines gut getrockneten Phosgenstromes in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte ätherische Lösung des Phosphins fällt sofort ein feiner, kristalliner Niederschlag aus, der das Lösungsmittel bald vollständig einschließt und das Einleitungsrohr verstopft. Es empfiehlt sich daher, das Phosgen auf die Oberfläche der Phosphinlösung zu leiten und mechanisch mit einem Flügelrührer zu durchmischen. Auch unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion schnell und quantitativ nach Gl. (2). Das CO bleibt zunächst im Äther gelöst, es entweicht erst beim Erwärmen auf Zimmertemperatur.

Außer Ph_3PCl_2 wurden auf die gleiche Weise noch Tri-p-tolyl-, Tri-anisyl-, Äthyl-diphenyl-, Diäthyl-phenyl-, Trimethyl-, Triäthyl- und Tri-n-butylphosphindichlorid in Ausbeuten bis zu 96% hergestellt. Gegenüber den bekannten Verfahren bietet dieser Syntheseweg große Vorteile, da keine Nebenreaktionen ablaufen und die Substanzen stets kristallin und rein anfallen. Die Umsetzungen verlaufen rasch, und die Aufarbeitung ist wegen der gasförmigen Natur von $COCl_2$ und CO bei Raumtemperatur denkbar einfach.

²⁾ K. ISSLEIB u. W. SEIDEL, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 201 (1956).

³⁾ L. HORNER u. H. OEDIGER, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

⁴⁾ A. CAHOUS u. A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **104**, 1 (1857).

⁵⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 257 (1943).

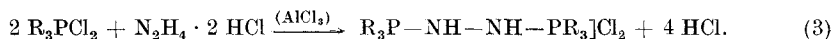
⁶⁾ O. BÜCHNER, Dissertation Heidelberg, 1962.

⁷⁾ D. REBHAN, unveröffentlichte Versuche.

⁸⁾ W. HEINZELMANN, Dissertation Heidelberg, 1963.

Phosphinaziniumdichloride

Nach der für Ph_3PCl_2 beschriebenen Methode¹⁾⁹⁾ lassen sich auch andere tertiäre Phosphindichloride mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ in der Schmelze zu den entsprechenden Phosphinaziniumdichloriden umsetzen:



Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthese konnte durch Übertragung der Reaktion auf tertiäre Arylalkyl- und Alkylphosphindichloride gezeigt werden.

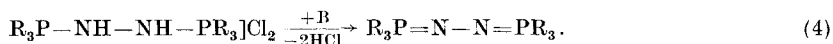
Die Reaktionstemperaturen und die Ausbeuten hängen von der Art der Substituenten an den Phosphoratomen ab. Triarylphosphindichloride erfordern Reaktionstemperaturen von 200 °C, bei denen sich die Schmelze infolge der entstehenden, höher schmelzenden Phosphinaziniumdichloride im Laufe der Umsetzung verfestigt.

Zum Zeitpunkt des Erstarrens haben sich nur etwa 60% der Ausgangsstoffe in das gewünschte Produkt umgewandelt. Eine Temperaturerhöhung wirkt sich ungünstig auf die Bildung der Phosphinaziniumsalze aus⁹⁾. Die Schmelze von Diphenyläthylphosphindichlorid und Hydraziniumdichlorid wird dagegen erst bei 140 °C fest, wenn sich schon 80% nach Gl. (3) umgesetzt haben. Mit Diäthylphenylphosphindichlorid und Tri-n-butylphosphindichlorid läuft die Reaktion in flüssiger Phase bis zu 96,5% ab, da die entsprechenden Phosphinaziniumdichloride bei der Temperatur der Schmelze schon flüssig sind.

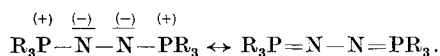
Von den Phosphinaziniumdichloriden sind die Triarylverbindungen luftbeständige Substanzen, die aus Wasser oder Äthanol umkristallisiert werden können. Die gemischten Alkylaryl- und besonders das Tri-n-butylphosphinaziniumdichlorid müssen unter Inertbedingungen gehandhabt werden. Alle Verbindungen sind farblose Salze.

Phosphinazine

Die Phosphinaziniumsalze sind die korrespondierenden Säuren der Phosphinazine, die aus ihnen durch Deprotonieren mit Basen gewonnen werden:



Die Phosphinazine gehören zu der Substanzklasse der Phosphor-Ylide, für die eine Ylid-Ylen-Mesomerie charakteristisch ist¹⁰⁾:



Elektronenziehende Substituenten an den Phosphoratomen begünstigen die Ylen-Form und setzen so die Nucleophilie der Stickstoffatome herab. Dem-

⁹⁾ R. APPEL u. G. SIEGEMUND, Z. anorg. allg. Chem. **361**, 203 (1968).

¹⁰⁾ A. W. JOHNSON, Ylid Chemistry, New York 1966.

entsprechend können Triarylphosphinazine schon durch die relativ schwache Base NH_3 aus ihren Dihydrochloriden in Freiheit gesetzt werden:

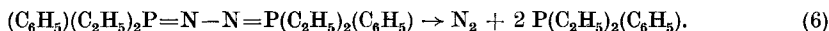


Die Reaktion kann auf dem Frittenboden eines Tieftemperaturgefäßes vorgenommen werden, da sowohl das Triarylphosphinaziniumsalz als auch das Triarylphosphinazin in flüssigem Ammoniak unlöslich sind. Das NH_3 wird auf das vorgelegte Salz kondensiert und nach beendeter Umsetzung zusammen mit dem entstandenen NH_4Cl durch die Fritte gedrückt. Das Produkt kann leicht durch wiederholtes Aufkondensieren von NH_3 und anschließendes Filtrieren von Nebenprodukten befreit werden, ohne daß ein Öffnen der Apparatur zur Außenluft hin notwendig ist. Die Ausbeute an analysereinen Triarylphosphinazinen ist nach Entfernen von restlichem NH_3 praktisch quantitativ. Die isolierten Phosphinazine können unter Inertbedingungen unbegrenzt aufbewahrt werden.

Bei Ersatz einer Phenylgruppe pro P-Atom durch Äthyl nimmt die Nucleophilie des Phosphinazins erheblich zu, so daß NH_3 für die Deprotonierung des Phosphinaziniumdichlorids zu schwach ist. Die Dehydrohalogenierung gelingt nur mit starken Basen, wie KNH_2 in flüssigem NH_3 nach Gl. (1).

Nach Abdampfen des flüssigen NH_3 bleibt ein Substanzgemisch zurück, aus dem das Äthyl-diphenylphosphinazin mit absolutem Tetrahydrofuran extrahiert werden muß. Es fällt bei -80° aus der Tetrahydrofuranlösung in ziegelroten Kristallen aus. Im Gegensatz zu den Triarylverbindungen ist es auch unter Stickstoff nur begrenzt haltbar.

Der Erfolg der Deprotonierung von Diäthyl-phenylphosphinaziniumdichlorid mit KNH_2 in flüssigem NH_3 wird durch die dunkelrote Farbe der entstehenden Suspension sichtbar. Es ist jedoch nicht gelungen, nach Abdampfen des NH_3 und Aufnehmen des Rückstandes in Tetrahydrofuran aus den THF-Extraktionslösungen ein völlig trockenes Produkt zu isolieren. Das Diäthyl-phenylphosphinazin zersetzt sich offenbar zu N_2 und dem flüssigen Diäthyl-phenyl-phosphin, das der Substanz einen deutlichen Phosphingeruch verleiht:



Erwartungsgemäß konnte das Tri-n-butylphosphinazin bisher nicht gefaßt werden.

Die Versuche zeigen, daß die Phenylgruppen an den P-Atomen die Stabilität der Phosphinazine entscheidend bestimmen. Durch Elektronenentzug erhöhen sie die positiven Ladungen der Phosphoratome, woraus eine Kontraktion der freien 3d-Orbitale des P und eine bessere Überlappung mit dem 2p-Orbital des Ylid-Stickstoffatoms resultieren¹¹⁾. Mit zunehmender Substitution der Phenylgruppen durch elektronendrückende Gruppen, wie

¹¹⁾ H. H. JAFFÉ, J. chem. Physics 58, 185 (1954).

Äthyl, nimmt die Stabilität ab, aber erst die Trialkylverbindung ist nicht mehr faßbar.

Die Phosphinazine sind intensiv rot gefärbte Substanzen, die sich in THF und Benzol nur begrenzt, in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril, dagegen gut lösen. In wasserhaltigen Lösungsmitteln werden sie sofort unter Verschwinden der charakteristischen Farbe zu Phosphinoxid und Hydrazin hydrolysiert. Von Sauerstoff werden sie rasch angegriffen, dabei entstehen die tertiären Phosphinoxide und Stickstoff. Mit gasförmigem HCl lassen sie sich in Umkehrung der Bildungsgleichung (4) wieder in die Phosphinazinumdichloride überführen.

Der Vergleich mit den isoelektronischen Phosphor-Kohlenstoff-bis-Yliden zeigt, daß die stabilisierende Wirkung der Phenylgruppen bei der dem Triphenylphosphinazin isosteren Methylenverbindung $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{PPh}_3$ für deren Existenz nicht ausreicht¹²⁾. Erst zusätzliche Faktoren, wie induktive und mesomere Effekte von Substituenten an den Ylid-Carbanionen, haben die Synthese von 1,2-Diphosphoranen ermöglicht. So konnten kürzlich 1,2-Bis-(carboxymethyl)-1,2-(triphenylphosphoranyl)-äthan¹³⁾ und 1,2-Bis-(triphenylphosphoranyl)-benzocyclobuten¹⁴⁾, erstmals hergestellt werden.

Experimentelles

Ausgangsstoffe: Soweit die tertiären Phosphine nicht von den am Ende dieser Arbeit genannten Firmen bezogen werden konnten, wurden sie nach Vorschriften im HOUBEN-WEYL¹⁵⁾ hergestellt. Hydraziniumdichlorid wurde im Handel bezogen, Phosgen und Ammoniak Stahlflaschen entnommen.

Äther und Tetrahydrofuran haben wir über Natrium und Ketylen getrocknet, die Apparaturen ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gespült.

Darstellung der tertiären Phosphindichloride. Das tertiäre Phosphin wird unter N_2 in einem mit Flügelrührer und zwei Kernoliven mit Hahn für Gaseintritt und -austritt versehenen Dreihalskolben in Äther oder Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf die Temperatur eines Eis-Kochsalz-Bades wird der N_2 -Strom durch Phosgen ersetzt, das über CaCl_2 und P_2O_5 getrocknet worden ist. Sogleich beginnt ein weißer Niederschlag des Dichlorids aus der anfangs klaren Lösung auszufallen, der bald das gesamte Lösungsmittel einschließt. Nachdem das COCl_2 1–2 Stunden über die mit dem Flügelrührer bewegte Reaktionsmischung geleitet worden ist, wird der Reaktionskolben mit N_2 gespült und auf Raumtemperatur erwärmt. Die weiße Suspension wird unter Inertbedingungen durch eine Fritte filtriert, mit eiskaltem Äther oder Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet.

¹²⁾ G. WITTIG, H. EGGERS u. P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).

¹³⁾ M. A. SHAW, J. C. TEBBY, R. S. WARD u. D. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1967**, 2442.

¹⁴⁾ A. T. BLOMQUIST u. V. J. HRUBY, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4996 (1967).

¹⁵⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, 4. Auflage, S. 1ff.

Tabelle 1
Dargestellte Phosphindichloride

R_2PCl_2	Lösungs- mittel	Ausbeute %	Cl-Analyse	
			ber.	gef.
$(CH_3)_3PCl_2$	Äther	93	48,24	47,62
$(C_2H_5)_3PCl_2$	Äther	96	37,52	37,12
$(C_4H_9)_3PCl_2$	Äther	95	25,95	26,10
$C_2H_5(C_6H_5)_2PCl_2$	Äther	93,5	24,90	24,58
$(C_3H_7)_2C_6H_5PCl_2$	Äther	80	29,98	29,60
$(C_6H_5)_2PCl_2$	THF	98	21,22	21,55
$(pCH_3C_6H_4)_3PCl_2$	THF	95,5	18,9	19,2
$(pCH_3OC_6H_4)_3PCl_2$	THF	86	16,75	16,6

Die Darstellung der Phosphinaziniumsalze erfolgte nach der schon früher beschriebenen Methode⁹⁾.

Tabelle 2
Dargestellte Phosphinaziniumdichloride, $Y-NH-NH-Y]Cl_2$

Y	Reakt.- Temp. Dauer (h)	Ausbeute % Smp.	Analysen		ber. gef. N	Cl
			C	H		
$(C_6H_5)_3P$	200° 4	61,5 265°	69,1 69,0	5,16 4,80	4,48 4,7	11,34 11,0
$(pCH_3C_6H_4)_3P$	140° 17	64,5 223–224°	71,08 69,11	6,25 6,16	3,95 4,00	9,99 10,29
$(pCH_3OC_6H_4)_3P$	210–220° 3–4	68,2	—	—	—	9,78 10,08
$C_2H_5(C_6H_5)_2P$	140° 21,5	74,5 238–240°	63,52 59,24	6,09 6,07	5,29 5,29	13,39 13,05
$(C_3H_7)_2C_6H_5P$	140° 21	83 197°	55,43 53,09	7,44 7,51	6,47 6,52	16,36 16,65
$(nC_4H_9)_3P$	150° 15,5	96,5 106–107°	57,01 55,01	11,17 11,22	5,54 6,04	14,03 13,82
$(C_6H_{11})_3P$	170–180° 8	82,5	—	—	—	10,72 11,13

Darstellung der Phosphinazine. a) Triarylphosphinazine: Das Phosphinaziniumdichlorid wird in einem Schlenkgefäß mit Frittenboden vorgelegt. Bei $-78^\circ C$ wird dann über Natrium vorgetrocknetes NH_3 auf das Salz kondensiert, das sich über gelb nach rot verfärbt. Die entstandene Suspension wird mit einem KPG-Rührer durchmischt, der vollständig von der Außenluft abgeschlossen ist und bei dem die Kraftübertragung vom Motor über Magnete erfolgt. Anschließend wird das NH_3 , das als Deprotonierungsreagens und Lösungsmittel dient, durch die Fritte in eine gekühlte Vorlage gedrückt. Zum Herauswaschen des in NH_3 gut löslichen NH_4Cl wird erneut NH_3 auf das Phosphinazin kondensiert, die Suspension gerührt und die Waschflüssigkeit durch die Fritte in die Vorlage gedrückt. Diese Operationen werden so oft wiederholt, bis nach Abdampfen des NH_3 keine weißen Krusten von NH_4Cl mehr zurückbleiben. Andernfalls muß noch einige Male mit NH_3 gewaschen werden. Das Triarylphosphinazin ist danach analysenrein.

b) Arylalkylphosphinazine: In einem Zweischenkel-Schlenkgefäß mit eingebauter Fritte wird auf vorgelegtes Kalium (die doppeltmolare Menge des Phosphinaziniumdichlorids) vorgetrocknetes NH_3 kondensiert. Nachdem sich die anfangs blaue Lösung unter Bildung von KNH_2 entfärbt hat, wird im Stickstoff-Gegenstrom das Phosphinaziniumdichlorid zugegeben, wobei sich sofort eine dunkelrote Suspension bildet, die mit einem Magnetrührer

durchmischt wird. Nach beendeter Reaktion wird das flüssige NH_3 verdampft und das trockene Gemisch von Phosphinazin und Kaliumchlorid mit absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Dabei löst sich das Phosphinazin und verleiht der Lösung eine rote Farbe. Die THF-Lösung wird durch die Fritte filtriert, das Phosphinazin durch schonendes Einengen der Lösung und Kühlen ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 3

Dargestellte Phosphinazine $\text{Y}=\text{N}-\text{N}=\text{Y}$

Y	Methode	Ausbeute Smp.	C	Analysenwerte		
				H	N	P
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	a	97	78,25	5,47	5,06	11,21
		184°	77,7	5,28	5,50	11,28
$(\text{pCH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	a	93,4	79,26	6,65	4,40	
		177–178°	78,72	6,47	4,35	
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	b	90	73,07	6,62	6,13	
		143–145°	73,58	6,53	4,95	
$(\text{C}_8\text{H}_7)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$	b	69	66,65	8,39	7,77	
			64,60	8,04	3,88	

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik/Ludwigshafen und der Deutschen Advance Produktion-GmbH/Bensheim danken wir für die zur Verfügung gestellten tertiären Phosphine, den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die kostenlose Lieferung von Phosgen.

Bonn, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1968.