

Acetonitril gab. Die orangerote Flüssigkeit wurde noch 15 Min. gerührt, dann zur Zerstörung der Diazoniumsalze mit 0.16 g Lithiumchlorid versetzt. Nach weiteren 30 Min. destillierte man das Lösungsmittel unter vermind. Druck ab und nahm den Rückstand in 250 ccm Benzol auf. Das Chromatogramm der filtrierten Lösung zeigte außer beträchtlichen Mengen stark haftender brauner Verbindungen nur das [3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-naphthol-(2).

## ROLF APPEL und ALFRED HAUSS

### Zur Kenntnis des Imins, III<sup>1)</sup>

### Phosphin-iminium-chloride<sup>\*)2)</sup> und Triphenylphosphin-imin

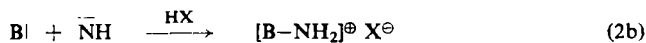
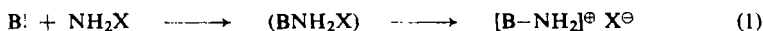
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Anorganische Abteilung

(Eingegangen am 12. Oktober 1959)

*Herrn Professor Dr. O. Th. Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet*

Durch Einwirkung von Chloramin auf tertiäre Phosphine werden Phosphin-iminium-chloride,  $[R_3PNH_2]Cl$ , erhalten. Die Deprotonierung des Triphenylphosphin-iminium-chlorids mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak liefert Triphenylphosphin-imin; es ist mit dem isosteren Triphenylphosphin-methylen zu vergleichen. Seine Reaktion mit polarisierbaren Sauerstoffverbindungen führt zu einem Austausch des Sauerstoffs gegen den NH-Rest; hierbei entstehen Triphenylphosphin-oxyd und die entsprechenden Iminverbindungen.

Die Frage nach dem Mechanismus der NH-Übertragung auf nucleophile Reagenzien wie Amine, Phosphine und Sulfide mit Hilfe von Chloramin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure ist noch nicht restlos geklärt. Die Reaktion soll entweder nach einem  $S_N2$ -Mechanismus<sup>3)</sup> gem. Gl. (1) oder über das kurzlebige Zwischenprodukt Imin, NH, verlaufen (Gl. (2)<sup>4)</sup>.



<sup>\*)</sup> Die früher von uns als Aminophosphonium-salze bezeichneten Verbindungen sind nach den Richtsätzen für die Nomenklatur der anorg. Chemie, Abschnitt 3, 153, jetzt als Phosphin-iminium-salze zu benennen.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: R. APPEL und A. HAUSS, Angew. Chem. 71, 626 [1959].

<sup>2)</sup> R. APPEL, vorgetragen auf der Süddeutschen Chemie-Dozententagung in Tübingen, April 1959, vgl. Angew. Chem. 71, 374 [1959].

<sup>3)</sup> H. H. SISLER, vorgetragen auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München, September 1959.

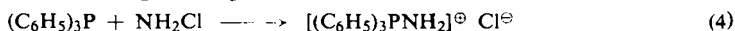
<sup>4)</sup> Ausführliche Literatur siehe unter <sup>5)</sup>.

Nachdem wir die NH-Gruppe mittels Hydroxylamin-O-sulfonsäure an tertiäre Phosphine anlagern konnten — hierbei entstehen nach



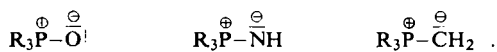
Phosphin-iminium-hydrogensulfate<sup>5)</sup> — studierten wir nun in Fortführung unserer Untersuchungen über das Imin auch das Verhalten von Chloramin gegenüber Phosphinen. Die präparativen Ergebnisse dieser Untersuchung seien hier mitgeteilt.

Bringt man Chloramin und Triphenylphosphin in nicht wäßriger, ätherischer oder ammoniakalischer Lösung zur Reaktion, so vereinigen sich beide Stoffe sofort zu einem kristallinen Produkt  $(C_6H_5)_3P \cdot NH_2Cl$ , das bei  $236^\circ$  schmilzt und sich in Wasser gut löst. Auf Zusatz von wenig Säure oder Alkali trübt sich die vorher klare Lösung rasch unter Abscheidung von Triphenylphosphinoxid; dabei entsteht noch Ammoniak. Die Substanz verhält sich somit wie ein Triphenylphosphin-iminium-salz. Diese Vermutung wurde durch Überführung des  $[(C_6H_5)_3PNH_2]^+ Cl^-$ -Kations in das schwerlösliche Pikrat bestätigt. Zusammen mit der Stoffbilanz der Umsetzung in ätherischer Lösung ergibt sich für die Reaktion zwischen Chloramin und Triphenylphosphin folgende einfache Reaktionsgleichung:



Aliphatische sowie gemischt aromatisch-aliphatische Phosphine sind der Reaktion ebenfalls zugänglich. So konnten wir noch Phosphin-iminium-salze mit Methyl-diphenyl-, Dimethylphenyl- und Trimethylphosphin herstellen. Die Darstellung weiterer Phosphin-iminium-chloride gelang gleichzeitig und unabhängig auch H. H. SISLER und Mitarbb.<sup>6)</sup> Man darf daher annehmen, daß die Reaktion in weitestem Umfang zur Gewinnung beliebiger Phosphin-iminium-chloride anwendbar ist.

Auf Grund ihrer Salznatur und der nur geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sind die Phosphin-iminium-salze reaktionsträge Substanzen. Dagegen sollten die freien Basen reaktionsfähiger sein. Sie sind auch theoretisch interessant, ist doch das Phosphininim das noch fehlende Glied in der „isosteren“ Reihe: Phosphinoxid, Phosphininim, Phosphinmethylen,



Vor allem das Triphenylphosphin-imin beansprucht wegen seines Vergleiches mit dem Triphenylphosphin-methylen und dessen bemerkenswerten Reaktionen<sup>7)</sup> besonderes Interesse.

Nachdem frühere Versuche<sup>5)</sup> zur Darstellung des Triphenylphosphin-imins erfolglos geblieben waren, gingen wir jetzt von Phosphin-iminium-salzen aus. Wir hofften hierbei, daß die Protonenbeweglichkeit in der  $NH_2$ -Gruppe durch die positive Ladung am benachbarten Phosphoratom erheblich gesteigert und die Deprotonierung mit starken Basen möglich ist<sup>8)</sup>. Bei der Hydrolysenempfindlichkeit der P-N-Bindung lag es nahe, die Ablösung des Protons in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid als Protonenacceptor zu versuchen.

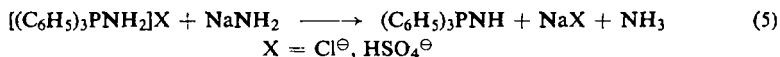
<sup>5)</sup> R. APPEL, W. BÜCHNER und E. GUTH, Liebigs Ann. Chem. **618**, 53 [1958].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **81**, 2982 [1959].

<sup>7)</sup> G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954].

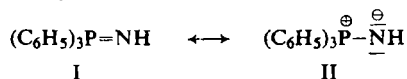
<sup>8)</sup> S. hierzu G. WITTIG in Angew. Chem. **66**, 10 [1954].

Wir fanden diese Erwartung bestätigt. Triphenylphosphin-iminium-chlorid reagiert ebenso wie das bereits früher von uns hergestellte Hydrogensulfat<sup>5)</sup> in flüssigem Ammoniak nahezu quantitativ nach:

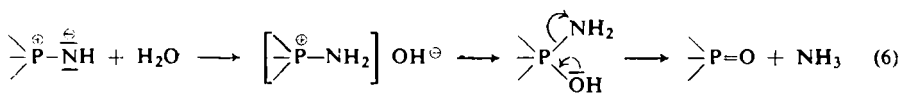


Die Abtrennung des Phosphin-imins von dem nebenher entstandenen anorganischen Salz erfolgt durch Aufnehmen in Benzol; das Phosphin-imin ist hierin, ebenso wie in vielen anderen organischen Lösungsmitteln, gut löslich. Nach Mol.-Gewichtsbestimmungen ist es monomer gelöst. Sofern bei der Darstellung auf sorgfältigen Ausschluß der Luftfeuchtigkeit geachtet wurde, schmilzt Triphenylphosphin-imin nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan oder Äther bei 128°; es läßt sich unter Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

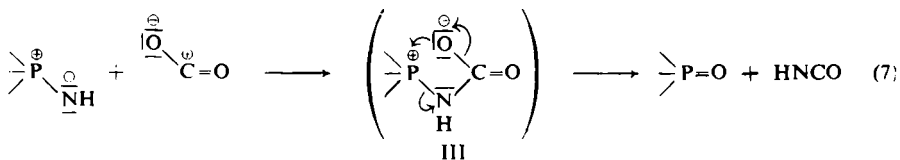
Die bemerkenswerte Stabilität, durch die das Triphenylphosphin-imin zu einem bequem zu handhabenden Reagenz wird, ist vermutlich auf die Ausbildung einer Ylen(I)-Ylid(II)-Mesomerie zurückzuführen, wie sie ähnlich für das Phosphin-methylen von WITTIG<sup>7)</sup> angenommen wird:



Das Verhalten des Phosphin-imins gegenüber polaren oder polarisierbaren Stoffen läßt sich von der Ylid-Struktur (II) her verstehen. Bei der Reaktion mit Säuren addiert sich das Proton an das N-Atom, mit gasförmigem Chlorwasserstoff wird z. B. unter Umkehrung der Bildungsreaktion das Phosphin-iminium-chlorid zurückerhalten. In Wasser löst sich die Substanz zunächst, aber schon nach wenigen Sekunden scheidet sich schlagartig unlösliches Triphenylphosphin-oxyd aus. Primär dürfte sich wiederum ein Proton anlagern und Phosphin-iminium-hydroxyd entstehen, worauf durch nucleophilen Angriff des Hydroxylions auf das zentrale P-Atom Ammoniak abgespalten und Triphenylphosphin-oxyd gebildet wird:



Bei Verbindungen, deren an die Ylid-Struktur angelagertes Atom noch eine polarisierte Sauerstoff-Funktion trägt, bleibt die Reaktion in vielen Fällen nicht bei der Verbindung mit Betain-Struktur (III) stehen. Die große Bildungstendenz des

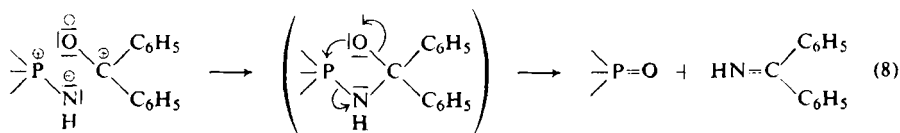


Triphenylphosphin-oxys führt — vermutlich über eine Vierzentrenreaktion — zu einem Austausch von Sauerstoff gegen den Iminrest. Das ist z. B. bei der Reaktion mit Kohlendioxyd und analog mit Schwefelkohlenstoff der Fall, die ebenso wie die

bereits von STAUDINGER<sup>9)</sup> an den substituierten Phosphin-iminen aufgefundene Austauschreaktion schon bei Raumtemperatur verläuft.

Wird die Umsetzung in der Weise ausgeführt, daß man CO<sub>2</sub> in eine benzolische Lösung des Phosphin-amins bei Raumtemperatur einleitet, so fängt die überschüssige Base die Isocyansäure unter Salzbildung ab, und es fällt Triphenylphosphin-iminium-isocyanat aus, während Triphenylphosphin-oxyd in Lösung bleibt. Die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff verläuft nach dem gleichen Schema, man erhält Phosphinsulfid und Phosphin-iminium-rhodanid.

Bei der Leichtigkeit, mit der NH gegen O ausgetauscht wird, lag es nahe, auch die Einwirkung auf Verbindungen mit Carbonyl-Sauerstoff zu studieren. In entsprechender Weise, wie bei der Wittig-Reaktion aus Carbonylverbindungen und Triphenylphosphin-methylen Olefine entstehen, sollte die Einwirkung von Triphenylphosphin-imin auf Ketone und Aldehyde zu Ketiminen bzw. Aldiminen führen. Zur Prüfung des Sachverhaltes setzten wir das Phosphin-imin mit Benzophenon um. Tatsächlich ließ sich in guter Ausbeute das sonst nur schwer zugängliche Diphenylketimin isolieren; es dürfte nach folgendem Schema entstanden sein:



Wenn das Triphenylphosphin-imin auch gegenüber protonenaktiven Stoffen überwiegend basische Eigenschaften zeigt, so ist doch der saure Charakter des Imin-Wasserstoffatoms nicht völlig verschwunden. Dies zeigt sich z.B. daran, daß mit Acylchloriden leicht die entsprechenden Acylverbindungen hergestellt werden können. Zum Strukturbeweis wurde die Substanz z.B. in das bekannte Triphenylphosphin-benzoylimin<sup>9)</sup> übergeführt. Ebenso verläuft auch die Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäure-chlorid in theoretischer Ausbeute zum Triphenylphosphin-tosylimin.

Die Reaktionen des Phosphin-amins mit anorganischen und organischen Verbindungen werden besonders im Hinblick auf die Übertragung des NH-Restes weiter untersucht.

Für die Durchführung dieser Arbeit standen uns Sachmittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMIE sowie kostenlos überlassene Chemikalien der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK zur Verfügung, wofür wir aufrichtig danken.

<sup>9)</sup> H. STAUDINGER und E. HAUSER, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 [1921].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Ausgangsmaterialien:* Chloramin wurde nach einer Vorschrift in Inorganic Syntheses<sup>10)</sup> über die Gasphasenreaktion aus Chlor und Ammoniak hergestellt. Triphenylphosphin bezogen wir von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, es wurde einmal aus Äthanol umkristallisiert. Methylphenylphosphin und Dimethylphenylphosphin stellten wir nach J. MEISENHEIMER und L. LICHTENSTADT<sup>11)</sup>, Trimethylphosphin nach A. CAHOURS und A.W. HOFMANN<sup>12)</sup> her.

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop IV der Firma Bock/Frankfurt bestimmt, sie sind unkorrigiert.

### *Triphenylphosphin-iminium-chlorid:*

a) In einer als Reaktionsgefäß dienenden 500-ccm-Kühlfalle löst man 10 g Triphenylphosphin in 100 ccm trockenem Äther. Die Falle wird darauf im Stickstoffstrom an den Chloramingenerator angeschlossen. An diese Falle hängt man noch eine zweite Falle an. Nachdem beide Kühlfallen in ein Methanol/CO<sub>2</sub>-Kältebad eintauchen, wird der Chloramingenerator in Betrieb genommen und das Ammoniak/Chloramin-Gemisch auf die äther. Phosphinlösung aufkondensiert. Der Chloramingenerator wird abgestellt, wenn sich in beiden Fällen ca. 250–300 ccm des Ammoniak/Chloramin-Gemisches angesammelt haben. Ein Teil des Reaktionsproduktes ist bereits im Äther auskristallisiert. Nun gibt man den Inhalt beider Fallen zusammen und läßt das Ammoniak durch ein mit KOH gefülltes Trockenrohr entweichen, indem die Falle so weit aus dem Kältebad herausgenommen wird, daß nur noch das untere Drittel in das Kältemittel eintaucht. Dabei werden beide Flüssigkeitsschichten durch das siedende Ammoniak durchmischt. Nach dem vollständigen Verdunsten des Ammoniaks und des Äthers bleiben 18 g einer kristallinen Masse zurück, die neben Triphenylphosphin-iminium-chlorid noch Ammoniumchlorid enthält. Dessen Abtrennung erfolgt durch Extraktion mit Essigester/Methanol (9:1) im Soxhlet-Apparat; Ammoniumchlorid bleibt ungelöst zurück. Auf Zusatz von Äther fällt das Salz wieder aus, es schmilzt nach mehrmaligem Umfällen aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch bei 236°. Ausb. 10.5 g (88% d. Th., bez. auf eingesetztes Triphenylphosphin).

b) Bei der vorstehenden Arbeitsvorschrift kam ein großer Chloraminüberschuß zur Anwendung. Um auch die Stöchiometrie der Umsetzung auf der Chloraminseite zu überprüfen, wurde eine nach G. H. COLEMAN und C. R. HOUSER<sup>13)</sup> bereitete äther. Chloramin-Lösung, die in 100 ccm 136 mg Chloramin enthielt, mit einer Lösung von 700 mg Triphenylphosphin in 200 ccm Äther tropfenweise versetzt. Es fielen sofort 812 mg eines feinen kristallinen Niederschlages aus. Lösen in wenig Methanol und Ausfällen mit Äther lieferte 715 mg reines Triphenylphosphin-iminium-chlorid vom Schmp. 236°.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NPjCl (313.5) Ber. C 68.90 H 5.46 N 4.46 P 9.87 Cl 11.30

Gef. C 68.73 H 5.50 N 4.46 P 9.82 Cl 11.27

Triphenylphosphin-iminium-chlorid löst sich gut in Wasser, Methanol, Äthanol und Acetonitril. Die wäßr. Lösung reagiert neutral, sie ist längere Zeit beständig. Erst auf Zusatz von wenig Alkali oder Säure trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Triphenylphosphinoxid, es schießt beim Stehenlassen in langen Nadeln an, die bei 156° schmelzen.

*Methyldiphenylphosphin-iminium-chlorid:* Nach der unter a) beschriebenen Arbeitsvorschrift wurden 10 g Methyldiphenylphosphin mit überschüss. Chloramin zur Reaktion ge-

<sup>10)</sup> Inorg. Syntheses, Bd. V, 92, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1957.

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 449, 227 [1926]. <sup>12)</sup> Liebigs Ann. Chem. 104, 29 [1857].

<sup>13)</sup> J. Amer. chem. Soc. 50, 1193 [1928].

bracht. Die in gleicher Weise vorgenommene Aufarbeitung lieferte 11.8 g (94% d. Th.) des Salzes vom Schmp. 167°.

$C_{13}H_{15}NP]Cl$  (251.4) Ber. C 62.03 H 6.00 N 5.56 P 12.30 Cl 14.08  
Gef. C 62.20 H 6.13 N 5.61 P 12.15 Cl 14.11

Das Salz ist ebenfalls in Alkoholen und Wasser leicht löslich. Die in Gegenwart von Alkali oder Säure durchgeführte Hydrolyse lieferte die berechnete Menge Methylphenylphosphin-oxyd; es zeigte nach Reinigung durch Vakuumdest. den angegebenen Schmp. von 111°<sup>14)</sup>.

*Dimethylphenylphosphin-iminium-chlorid*: Nach der vorstehenden Arbeitsvorschrift wurden aus 10 g *Dimethylphenylphosphin* 12.5 g (91% d. Th.) Salz erhalten. Schmp. 106°.

$C_8H_{13}NP]Cl$  (189.4) Ber. C 50.66 H 6.91 N 7.38 P 16.33 Cl 18.69  
Gef. C 50.42 H 6.86 N 7.34 P 16.16 Cl 18.69

Löslichkeitseigenschaften wie bei den vorstehenden Salzen. Das durch saure oder alkalische Hydrolyse gebildete Dimethylphenylphosphin-oxyd zeigt nach der Vakuumdest. den richtigen Schmp. von 100°<sup>15)</sup>.

*Trimethylphosphin-iminium-chlorid*: Aus 4 g *Trimethylphosphin* in 50 ccm Äther erhielt man wie vorstehend beschrieben — 1.6 g (24% d. Th.) reines *Trimethylphosphin-iminium-chlorid*. Schmp. 122°.

$C_3H_{11}NP]Cl$  (127.4) Ber. C 28.24 H 8.69 N 18.98 P 24.28 Cl 27.79  
Gef. C 27.29 H 8.59 N 18.95 P 24.18 Cl 27.79

*Triphenylphosphin-imin*: Die Umsetzung wird in einem 750-ccm-Dreihalskolben durchgeführt. Durch die beiden seitlichen Hälse ist je ein Einleitungsrohr für Ammoniak und Stickstoff geführt; der mittlere Ansatz ist mit einem Anschütz-Aufsatz versehen, durch dessen seitliche Öffnung der Stickstoff über ein Quecksilberventil nach außen tritt. Die gerade Öffnung des Anschütz-Aufsatzes dient zum Einbringen der festen Substanzen; der entgegenströmende Stickstoff verhindert dabei den Zutritt der Luftfeuchtigkeit.

Zuerst werden etwa 200 ccm über Ätzkalk, KOH und Natriumdraht getrocknetes Ammoniak einkondensiert. Darauf wirft man im Stickstoffstrom einige Kriställchen Eisen(III)-nitrat und 722 mg dest. Natrium ein. Nachdem die zunächst blaue Lösung im Verlauf einiger Stunden entfärbt ist, werden 12 g fein gepulvertes, gut getrocknetes *Triphenylphosphin-iminium-chlorid* eingetragen. Nach Entfernen des Kältebades destilliert das Ammoniak ab, die siedende Lösung bewirkt dabei eine gute Durchmischung. Nach dem vollständigen Abgasen des Ammoniaks wird das Phosphinimin in 300 ccm absol. Benzol aufgenommen und unter Stickstoffatmosphäre vom überschüss. Triphenylphosphin-iminium-chlorid und Kochsalz abgefrittet. Man engt die benzol. Lösung bis auf einen kleinen Rest ein, wobei das Triphenylphosphin-imin in farblosen, blättchenförmigen Kristallen ausfällt. Es wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Aus Cyclohexan werden 7.2 g (83% d. Th.) reines *Triphenylphosphin-imin* erhalten. Schmp. 128°.

$C_{18}H_{16}NP$  (277.0) Ber. C 77.96 H 5.81 N 5.05 P 11.17  
Gef. C 77.58 H 5.94 N 4.99 P 11.15

Mol.-Gew. 284 (kryoskop. in Benzol)

Die Substanz löst sich gut in Benzol und Alkoholen, weniger gut in Äther und Cyclohexan. Die zunächst klare wäbr. Lösung reagiert stark basisch, schon nach wenigen Sekunden trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines festen Stoffes, der durch Schmp. und Misch-Schmp. als Triphenylphosphin-oxyd identifiziert wurde. Zum Strukturbeweis wurde

<sup>14)</sup> J. MEISENHEIMER und J. CASPER, Liebigs Ann. Chem. **449**, 245 [1926].

<sup>15)</sup> J. MEISENHEIMER und W. LAUTER, Liebigs Ann. Chem. **449**, 234 [1926].

das Triphenylphosphin-imin in das bei 236° schmelzende Triphenylphosphin-iminium-chlorid und das bei 194° schmelzende Triphenylphosphin-benzoylimin<sup>9)</sup> übergeführt. Beide Derivate ergaben bei der Misch-Schmelzprobe mit Vergleichspräparaten anderer Herkunft keine Depression.

*Die Umsetzung von Triphenylphosphin-imin mit a) Kohlendioxyd und b) Schwefelkohlenstoff*

a) In einem 250-ccm-Zweihalskolben löst man 3.55 g *Triphenylphosphin-imin* in 100 ccm trockenem Benzol. Beim raschen Durchleiten eines über  $P_4O_{10}$  getrockneten  $CO_2$ -Stromes beginnen sich bald farblose Kristalle von *Triphenylphosphin-iminium-isocyanat* abzuscheiden. Nach 15 Min. wird der  $CO_2$ -Strom abgestellt, die Kristalle (1.55 g) werden mittels einer Fritte abgetrennt und mit Äther gewaschen. Schmp. 120°.

$C_{18}H_{17}NPjNCO$  (320.3) Ber. C 71.25 H 5.31 N 8.75 P 9.68

Gef. C 70.88 H 5.21 N 8.43 P 9.60

Die Substanz ist gut wasserlöslich, sie wird bei Zusatz von Säure oder Alkali zu Triphenylphosphin-oxyd und Ammoniak hydrolysiert. Beim Ansäuern entweicht außerdem Kohlendioxyd. Mit Silbernitrat fällt in neutraler Lösung weißes Silbercyanat.

Aus der benzol. Lösung dieses Umsatzes erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels die berechnete Menge Triphenylphosphin-oxyd.

b) Einer Lösung von 2.7 g *Triphenylphosphin-imin* in 100 ccm Benzol läßt man etwas mehr als die ber. Menge *Schwefelkohlenstoff*, in wenig Benzol gelöst, zutropfen. Dabei fallen sofort farblose Kristalle von *Phosphin-iminium-rhodanid* aus, sie werden abgetrennt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.63 g, Schmp. 173°. Die Substanz ist in kaltem Wasser wenig, in heißem gut löslich. Bei der sauren und alkalischen Hydrolyse entsteht wieder Triphenylphosphin-oxyd und Ammoniak. Mit Silber-Ionen wird Silber-rhodanid und mit  $FeCl_3$  rotes Eisen(III)-rhodanid erhalten.

$C_{18}H_{17}NPjCNS$  (336.1) Ber. C 67.85 H 5.06 N 8.33 P 9.22 S 9.52

Gef. C 67.59 H 5.16 N 8.22 P 9.20 S 9.55

Bei der Aufarbeitung des benzol. Filtrats hinterbleiben 1.42 g Triphenylphosphin-sulfid vom Schmp. 159°.

*Die Umsetzung von Triphenylphosphin-imin mit Benzophenon:* In 200 ccm Benzol löst man 5.85 g Triphenylphosphin-imin und 3.4 g Benzophenon. Die Lösung wird 2 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt und das Benzol anschließend abdestilliert. Es bleibt ein Öl zurück, das i. Vak. (ca. 1 Torr) bei 108° siedet. Ausb. 3.24 g *Diphenylketimin*.

Zur Identifizierung wird wenig Substanz in Benzol gelöst und getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei fällt das salzsaure Salz des Diphenylketimins aus; es sublimiert — wie angegeben — bei 230—250°<sup>16)</sup>.

$C_{13}H_{11}N \cdot HCl$  (217.5) Ber. N 6.45 Gef. N 6.45

Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin wird das Hydrazon erhalten, es zeigt den richtigen Schmp. von 202° und gibt keine Depression im Gemisch mit einem Vergleichspräparat.

*Triphenylphosphin-tosylimin:* Zu 2.58 g *Triphenylphosphin-imin* in 100 ccm Benzol werden 0.86 g *p-Toluolsulfonsäure-chlorid* in 50 ccm Benzol gefügt. Man saugt das ausgefallene Triphenylphosphin-iminium-chlorid ab und engt das Filtrat ein. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 193° schmelzen. Ausb. 1.9 g (95% d. Th.).

$C_{25}H_{22}NO_2PS$  (431.5) Ber. C 69.59 H 5.14 N 3.25 P 7.19 S 7.43

Gef. C 69.84 H 5.25 N 3.37 P 7.04 S 7.26

<sup>16)</sup> A. LACHMAN, J. Amer. chem. Soc. 46, 1482 [1924].