

GÜNTER PAULUS SCHIEMENZ¹⁾

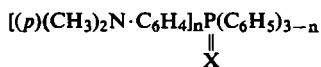
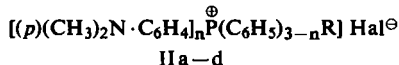
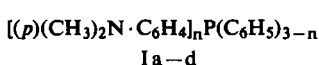
Synthese und Eigenschaften von Dimethylanilinen mit phosphorhaltigen *p*-Substituenten

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 3. Juli 1964)

Tertiäre aromatische Phosphine, Phosphinoxide und Phosphinsulfide mit 1–3 und Phosphoniumsalze mit 1–4 *p*-Dimethylamino-phenylresten wurden synthetisiert. Bei zwei der in der Literatur aufgeführten Phosphin-Darstellungsverfahren ist das Produkt des jeweils einzigen Reaktionsbeispiels kein Phosphin. Die IR-Frequenz der P–O-Valenzschwingung in den Phosphinoxiden und der P–S-Valenzschwingung in den Phosphinsulfiden sinkt mit steigender Zahl der *p*-Dimethylamino-phenylgruppen.

Im Rahmen einer theoretisch orientierten Arbeit, über deren Zielsetzung und Ergebnisse wir an anderer Stelle berichten ^{*)}, benötigten wir die Phosphine Ib–d und die Phosphoniumsalze IIb–d.



R = Alkyl oder Aralkyl,
in II d auch $(p)(CH_3)_2N \cdot C_6H_4$

III a–d: X = O IV a–d: X = S

a: n = 0; b: n = 1; c: n = 2; d: n = 3

Von den drei Phosphinen waren zwei bereits in der Literatur verzeichnet, und zwar das durch seine Bereitschaft zur Reaktion mit Oxydationsmitteln, Schwefel und Alkylhalogeniden eindeutig als Phosphin ausgewiesene Ib^{2–4)} sowie das in seiner Reaktivität wenig untersuchte Id, über dessen Darstellung aus Dimethylanilin und Phosphortrichlorid^{2,3,5–8)} bzw. Phosphoroxychlorid^{8,9)} sechs- bzw. zweimal berichtet wurde. Beide Wege¹⁰⁾ zu Id stellen Sonderfälle von Phosphinsynthesen dar.

Der Schmp. von Id wurde zwischen 262°⁹⁾ und 308°⁷⁾ angegeben; das Phosphin soll in heißem Äthanol leicht, in kaltem mäßig löslich sein^{2,3,7,9)}. Unbefriedigende Analysendaten

^{*)} Inzwischen erschienene Kurzfassung: G. P. SCHIEMENZ, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2729.

1) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Kiel.

2) A. SCHENK und A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1497 [1888].

3) A. MICHAELIS und A. SCHENK, Liebigs Ann. Chem. 260, 1 [1890].

4) S. TRIPPETT und D. M. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1961, 2130.

5) R. GNEHM, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 844 [1876] (Referat eines Vortrags von J. HANIMANN).

6) H. RAUDNITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 743 [1927].

7) E. KOENIGS und H. FRIEDRICH, Liebigs Ann. Chem. 509, 138 [1934].

8) R. K. ROBINS und B. E. CHRISTENSEN, J. org. Chemistry 16, 324 [1951].

9) BOURNEUF, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 1808 [1923].

10) Der erste ist beschrieben in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XII/1 (Organische Phosphorverbindungen, Teil 1), S. 32, bearbeitet von K. SASSE, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, enthaltend die Arbeitsvorschrift von I. c.⁷⁾.

wurden mit der Beimengung des Phosphinoxids III d erklärt^{3,7)}, das aus der Produktmischung der Reaktion von Dimethylanilin und PCl_3 jedoch nicht rein isoliert werden konnte³⁾. Zum Beweis der *p*-Stellung des Phosphors relativ zur Dimethylaminogruppe behandelten R. K. ROBINS und B. E. CHRISTENSEN⁸⁾ Id-Präparate beiderlei Herstellung mit Wasserstoffperoxid und isolierten III d, in dem die relative Stellung der Substituenten durch eindeutige, unabhängige Synthese gesichert war. III d wurde als Id sehr ähnlich bezeichnet³⁾; z. B. stimmen die Angaben über den Schmp. (III d: zwischen „über 280°“³⁾ und 305–306°⁸⁾) und über die Löslichkeit in einer Reihe von Solventien⁷⁾ bei beiden Verbindungen überein.

Wir arbeiteten sämtliche Vorschriften für Id nach und erhielten in allen Fällen Produkte mit den beschriebenen Löslichkeitseigenschaften sowie schlecht reproduzierbaren Schmelzpunkten innerhalb des genannten Bereichs. Alle Präparate waren nach IR- und UV-Spektrum, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit authentischem III d identisch, für das wir ebenfalls streuende Schmelzpunkte fanden. Wie dieses zeigte keines der „Id“-Präparate die für Phosphine typische¹¹⁾ Additionsbereitschaft gegenüber Methyljodid und *p*-Nitro-benzylbromid.

Das demnach noch nicht bekannte Id sowie das neue Ic erhielten wir glatt aus *p*-Dimethylamino-phenyllithium und *p*-Dimethylaminophenyl- bzw. Phenyl-dichlorphosphin; Id war chemisch (s. u.) sowie nach IR-Spektrum und Löslichkeit von III d und den früheren „Id“-Präparaten verschieden.

Beide Phosphine gaben, ebenso wie Ib^{3,12,13)}, mit Wasserstoffperoxid die Phosphinoxide (III c, d) und mit Schwefel die Sulfide (IV c, d). Methyljodid und *p*-Nitro-benzylbromid wurden von Ib–d zu den Phosphoniumsalzen II b–d ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Hal} = \text{J}$; $\text{R} = (p)\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2$, $\text{Hal} = \text{Br}$) addiert, die sämtlich kristallisierten, auch das wiederholt^{3,4)} als Öl beschriebene II b ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Hal} = \text{J}$). Die Phosphoniumsalzbildung war in keinem Fall von Quartärisierung des aromatischen Aminstickstoffs begleitet¹⁴⁾.

Beim Versuch, nach der Diazomethode¹⁵⁾ an Id einen vierten *p*-Dimethylaminophenylrest anzugliedern, erhielten wir lediglich das relativ stabile, nicht kristallisierende, tiefrote Arylazophosphoniumsalz¹⁶⁾. Auch die Kobaltsalzmethode¹⁷⁾ führte in einem Modellversuch mit Ia, *p*-Brom-dimethylanilin und Phenylmagnesiumbromid nicht zum gewünschten II b ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Hal} = \text{Br}$). Dagegen erhielten wir Tetraakis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumtrijodid (II d, $\text{R} = (p)(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Hal} = \text{J}_3$) photochemisch¹⁸⁾ aus Id und *p*-Jod-dimethylanilin. Natriumhydrogensulfid reduzierte das tiefviolette Trijodid zum farblosen Jodid.

¹¹⁾ Vgl. z. B. U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.* **71**, 260 [1959]; L. HORNER und H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **68**, 473 [1956]; F. KRÖHNKE, *Chem. Ber.* **83**, 291 [1950] und l. c.¹⁰⁾, S. 79–81.

¹²⁾ H. GOETZ, *Habilitationsarb.*, Berlin 1962.

¹³⁾ H. GOETZ, F. NERDEL und K.-H. WIECHEL, *Liebigs Ann. Chem.* **665**, 1 [1963].

¹⁴⁾ Vgl. L. HORNER und B. NIPPE, *Chem. Ber.* **91**, 67 [1958].

¹⁵⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, *Chem. Ber.* **91**, 45 [1958].

¹⁶⁾ Zur Stabilisierung der Arylazophosphoniumsalze durch + M-Substituenten in *p*-Stellung sowie Herabsetzung der Kristallisationstendenz der ähnlichen Arylhydrazophosphoniumsalze durch dieselben Substituenten s. L. HORNER und H. STRÖHR, *Chem. Ber.* **86**, 1073 [1953], vgl. auch L. HORNER und H.-G. SCHMELZER, *Chem. Ber.* **94**, 1326 [1961].

¹⁷⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, *Chem. Ber.* **91**, 50 [1958].

¹⁸⁾ Zur Methode vgl. J. B. PLUMB und C. E. GRIFFIN, *J. org. Chemistry* **27**, 4711 [1962].

Wenn die Phosphoniumsalzbildung auf der Photolyse des Aryljodids und anschließender Reaktion eines Arylradikals mit dem Phosphin beruht¹⁸⁾, ist als Konkurrenzreaktion mit der Addition von Jodatomen an das Phosphin, d. h. nach hydrolytischer Aufarbeitung mit dem Auftreten des Phosphinoxids zu rechnen. Während in früheren Beispielen der Reaktion die Bildung von Phosphinoxiden nicht beschrieben wurde¹⁸⁾, stellte in unserem Fall III d das Hauptprodukt dar.

In diesem Zusammenhang interessierte die Angabe von H. GOETZ¹²⁾, daß Ib, III b und IV b sehr lichtempfindlich seien. Z. B. sah GOETZ sich gezwungen, die Säulenchromatographie von Ib an Aluminiumoxid in Benzol im Dunkeln durchzuführen. Der Befund ist insofern überraschend, als bei allen drei Verbindungen die UV-Absorption an der Grenze der Durchlässigkeit von Glas eben erst beginnt^{12,13)}. Frühere Autoren²⁻⁴⁾ hatten über eine Lichtempfindlichkeit dieser Verbindungen nichts berichtet.

Wir konnten an unserem Ib-Präparat im Tageslicht hinter Glas weder bei der Chromatographie noch bei mehrtägigem Stehenlassen einer benzolischen Lösung noch bei dreimonatigem Lagern der Kristalle eine Zersetzung feststellen. Erst unter verschärften Bedingungen, nämlich bei Belichtung methanolischer Lösungen von Ib, III b und IV b mit einer Quecksilberhochdrucklampe durch eine Quarzoptik, bei Ib auch schon durch eine Glasoptik¹⁹⁾, beobachteten wir spektroskopisch eine relativ langsame Zerstörung des Dimethylanilin-Chromophors²⁰⁾. Eine Vergleichsbelichtung von *p*-Dimethylamino-benzonitril zeigte, daß sich der Effekt in der Größe der bekannten allgemeinen Empfindlichkeit der Dimethylaniline gegen UV-Strahlung²⁰⁾ bewegt.

An den IR-Spektren von III c und d fällt das Fehlen einer intensiven, der P—O-Valenzschwingung zuzuordnenden Bande innerhalb des Bereichs von 1190 und 1196/cm auf, in dem eine Reihe tertiärer aromatischer Phosphinoxide die ν P—O-Bande aufweisen (z. B. III a und III b bei 1192/cm)^{12,21)}.

Wir glauben, auch bei III c und d die ν P—O-Bande kaum außerhalb des Bereichs von 1140 bis 1220/cm suchen zu müssen. Beide Verbindungen besitzen innerhalb dieser Grenzen drei Banden (III c: 1204 schwach, 1183 Schulter, 1170 stark; III d: 1203 mittel, 1181 Schulter, 1164/cm stark). Als P—O-Valenzschwingung scheint uns wegen ihrer großen Intensität nur die jeweils niedrigstfrequente Bande in Frage zu kommen, zumal allein diese in den Phosphoniumsalzen und Phosphinsulfiden keine Entsprechung findet: Die Salze II b—d und die Sulfide IV b—d weisen in der gleichen Gegend lediglich eine eben erkennbare Schulter auf, die einer durchweg schwachen Bande analog sein kann, die GOETZ¹²⁾ in einer Reihe ähnlicher Verbindungen um 1160/cm gefunden und einer β C—H-Schwingung zugeordnet hatte. Banden relativ niedriger Intensität im Spektrum von Ic bei 1168/cm und von Id bei 1164/cm können entweder ebenfalls diese „1160/cm-Bande“ darstellen oder auf unvermeidbaren Beimengungen an Phosphinoxid beruhen. Die Intensität der 1170- bzw. 1164/cm-Bande von III c und III d ist gegenüber der ν P—O-Bande von III b merklich erniedrigt; hier scheint sich eine Tendenz fortzusetzen, die bereits bei der Einführung der ersten Dimethylaminogruppe erkennbar wird²²⁾.

19) Einstrahlung im langwelligen Bereich der Bande bei 32800/cm. Zur Durchlässigkeit des Glases bei dieser Frequenz s. G. P. SCHIEMENZ und H. ENGELHARD, Chem. Ber. **92**, 1336 [1959].

20) Zum vermutlichen Produkt der Photolyse vgl. E. LIPPERT, Angew. Chem. **73**, 695 [1961].

21) M. HALMANN und S. PINCHAS, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3264.

22) Relativ zur intensiven 1100/cm-Bande. Zur Diskussion über die Zuordnung dieser Bande vgl. zuletzt G. B. DEACON, R. A. JONES und P. E. ROGASCH, Austral. J. Chem. **16**, 360 [1963]; G. B. DEACON und R. A. JONES, ebenda **16**, 499 [1963]; K. A. JENSEN und P. H. NIELSEN, Acta chem. scand. **17**, 1875 [1963]; G. WITSCHARD und C. E. GRIFFIN, Spectrochimica Acta [London] **19**, 1905 [1963].

Auf ähnlicher Basis sind wir geneigt, in den folgenden Banden der Phosphinsulfid-Spektren die $\nu\text{P}-\text{S}$ -Schwingung zu sehen: IV a 638²³⁾, IV b 598, IV c 584, IV d 567/cm. Auch hier nimmt die Intensität mit steigender Zahl der Dimethylaminogruppen ab

Wenn unsere Zuordnungen richtig sind, ergibt sich eine Frequenzabnahme mit wachsender Zahl der Dimethylaminogruppen sowohl bei der $\text{P}-\text{O}$ - als auch der $\text{P}-\text{S}$ -Valenzschwingung. Die Banden der entsprechenden Tris-biphenyl-(4)-Verbindungen (Phosphinoxid: $\nu\text{P}-\text{O}$ 1191/cm, Phosphinsulfid: $\nu\text{P}-\text{S}$ 624/cm) weisen darauf hin, daß es sich nicht allein um einen Masseneffekt handelt. Es scheint sich daher um eine Erniedrigung der $\text{P}-\text{O}$ - und $\text{P}-\text{S}$ -Bindungsordnung mit steigender Größe des insgesamt auf den Phosphor ausgeübten $+M$ -Effekts zu handeln. An anderen systematisch substituierten Triarylphosphinoxiden mit kleinerem $+M$ -Effekt der Substituenten war ein derartiger Gang in der $\text{P}-\text{O}$ -Frequenz noch nicht zu erkennen gewesen¹²⁾. Daß bei den Phosphinoxiden III a–d die erste *p*-Dimethylaminogruppe noch keine Frequenzverschiebung bewirkt, ist auffallend, findet jedoch in den Spektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_{3-n}$ ($n = 0$ bis 3) eine vollständige Analogie: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ 1192, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ 1192, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ 1174, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ 1150/cm²⁴⁾.

Herrn Professor Dr. R. GREWE, Herrn Professor Dr. G. O. SCHENCK und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die großzügige Förderung dieser Arbeit sehr herzlich gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. wurden auf einem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt, die Elementaranalysen von Herrn Dr. O. PFUNDT, Göttingen, ausgeführt und die IR-Spektren in der spektroskopischen Abteilung der Abt. Strahlenchemie des MPI für Kohlenforschung unter Leitung von Dr. G. PFUNDT in KBr mit einem gemeinsam mit der Fa. Ing. S. Brückl, München, entwickelten, Wellenzahlen linear registrierenden Gitterspektrographen gemessen.

1. *Dichlor-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin*²⁵⁾ und *Diphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin* (Ib): Unter Kühlung wurden in die Mischung von 87 g (0.72 Mol) *Dimethylanilin* und 100 g (0.73 Mol) *Phosphortrichlorid* portionsweise 21 g *Aluminiumchlorid* eingetragen. Nach 16stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde das orangefarbene Reaktionsprodukt aus einem auf 50° geheizten Kutscher-Steudel-Extraktor mit Petroläther (ca. 60°) erschöpfend extrahiert. Nach Abdestillieren des Petroläthers hinterblieb ein blaßgelbes Öl, das bald kristallisierte: 57.5 g (36%) *Dichlor-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin*, das ohne Reinigung für die folgenden Reaktionen verwendet wurde. Ib wurde hieraus nach S. TRIPPE und D. M. WALKER⁴⁾ hergestellt, Ausb. 80%, Schmp. 154–156° (aus Methylcyclohexan) (Lit.³⁾: 152°).

Ib gab in verd. Schwefelsäure mit *Wasserstoffperoxid* *Diphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxid* (IIIb), Schmp. 186–189° (aus Methanol/Wasser) (Lit.³⁾: 183.5°), in Benzol mit *Schwefel* *Diphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid* (IVb), Schmp. 188–190° (aus Benzol) (Lit.³⁾: 183°).

2. *Phosphoniumsalze IIb*: Aus der Lösung von 3.06 g (10.0 mMol) Ib und 1.56 g (11.0 mMol) *Methyljodid* in 40 ccm Benzol fiel *Methyl-diphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphonium-jodid* (IIb, R = CH₃, Hal = J) erst als allmählich kristallisierendes Öl, dann direkt kristallin

²³⁾ So auch K. A. JENSEN und P. H. NIELSEN²²⁾ (637/cm).

²⁴⁾ G. AKSNES und L. J. BRUDVIK, *Acta chem. scand* **17**, 1616 [1963]. Die Autoren weisen im Spektrum von IIIa die Bande bei 1206/cm der $\nu\text{P}-\text{O}$ -Schwingung zu, jedoch ist die Zuordnung der 1192/cm-Bande zu dieser Schwingung durch Isotopenversuche gesichert²¹⁾.

²⁵⁾ Vgl. i. c. 2–4), M. GREEN und R. F. HUDSON, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 3129; D. M. COYNE, W. E. MCEWEN und C. A. VANDER WERF, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3061 [1956]; M. P. VIOUT, *J. recherches CNRS* **28**, 15 [1954], *C. A.* **50**, 7077 [1956].

aus. Ausb. 4.70 g (quantitat.), aus Wasser nach Animpfen Blättchen vom Schmp. 173–176° (Lit.^{3,4}): Öl).

$C_{21}H_{23}NP$ J (447.3) Ber. J 28.37 N 3.13 Gef. J 28.53 N 3.18

Analog wurden aus 608 mg (2.0 mMol) *Ib* und 431 mg (2.0 mMol) *p*-Nitro-benzylbromid in 25 ccm Benzol 883 mg (85%) hellgelbe Kristalle von *Diphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-[p-nitro-benzyl]-phosphoniumbromid*, Schmp. 230–233°, und aus 3.05 g (10.0 mMol) *Ib* und 1.31 g (10.3 mMol) *Benzylchlorid* in 50 ccm Benzol in der Siedehitze 3.85 g (90%) *Diphenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-benzyl-phosphoniumchlorid*, Schmp. 248–252° (aus wenig Wasser), gewonnen. Dieses gab mit *Kaliumbromid* in Wasser einen Niederschlag des entsprechenden *Bromids*, Schmp. 224–229° (aus Wasser) (Lit.⁴): 227–228°).

3. *Phenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin (Ic)*: Herstellung von Lithiumkörnern: Unter Schutzgas wurden Lithiumstücke in Paraffinöl unter heftigem Rühren auf ca. 200° erhitzt, wobei sich Lithium-Tropfen von ca. 1 mm Durchmesser bildeten, die unter Argon metallisch blank blieben, sich unter Stickstoff jedoch mit rotbraunem Lithiumnitrid überzogen. Unter fortgesetztem Rühren ließ man abkühlen. Die erstarrten Lithiumkügelchen wurden unter Paraffinöl aufbewahrt und vor Gebrauch mit Petroläther gewaschen.

Aus 10.95 g (1.58 g-Atom) Lithiumkörnern und 140 g (0.70 Mol) *p*-Brom-dimethylanilin in Äther wurde eine Lösung von *p*-Dimethylamino-phenyllithium²⁶) bereit (vgl. 7.), die mit Aceton/Trockeneis auf –60° gekühlt wurde. Innerhalb von 40 Min. (die Badtemp. stieg dabei auf –40°) wurde die Lösung von 61.86 g (0.345 Mol) *Dichlor-phenylphosphin* in 100 ccm Äther zugetropft. Nach 1/2stdg. Rühren im Eisbad wurde während 15 Min. die Lösung von 150 g Ammoniumchlorid in 500 ccm Wasser, dann verd. Salzsäure hinzugegeben, die Ätherphase abgetrennt, die Wasserschicht auf pH 5 gepuffert und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Anreiben des Rückstands der organischen Phasen mit Methanol kristallisierten 39.28 g (33%) *Ic*, Schmp. 150–153° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{25}N_2P$ (348.4) Ber. N 8.04 Gef. N 8.18

Aus der methanol. Mutterlauge wurden 26.96 g *p*-Brom-dimethylanilin wiedergewonnen, Schmp. 53–55° (aus Methanol/Wasser).

4. *Phosphoniumsalze IIc*: *Ic* gab mit *Methyljodid* in Benzol *Methyl-phenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid* (IIc, R = CH₃, Hal = J) in quantitat. Ausb., Schmp. 160–168° (aus Wasser).

$C_{23}H_{28}N_2PJ$ J (490.4) Ber. N 5.71 Gef. N 5.82

Analog gab *Ic* mit *p*-Nitro-benzylbromid in Benzol gelbe Kristalle von *Phenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[p-nitro-benzyl]-phosphoniumbromid*, Schmp. 253–259° (aus Wasser).

5. *Phenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxid (IIIc)*: 0.62 g (1.78 mMol) *Ic*, gelöst in halbkonz. Schwefelsäure, gaben mit überschüss. 30-proz. *Wasserstoffperoxid* eine schwache Gelbfärbung. Nach 2 Stdn. wurde mit Natriumcarbonat alkalisiert, 2 mal mit Chloroform ausgeschüttelt und die organische Phase eingedampft: Ausb. 0.65 g *IIIc* (quantitat.), Schmp. 203.5–204.5° (aus Methanol/Wasser).

$C_{22}H_{25}N_2OP$ (364.4) Ber. N 7.69 Gef. N 7.91

6. *Phenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid (IVc)*: Aus der Lösung von 1.00 g (2.87 mMol) *Ic* und 115 mg *Schwefel* (25% Überschuß) in 10 ccm Benzol fielen innerhalb von 3 Tagen derbe Kristalle aus; Ausb. 582 mg (53%), Schmp. 219–220° (aus Benzol).

$C_{22}H_{25}N_2PS$ (380.5) Ber. N 7.36 S 8.43 Gef. N 7.38 S 8.47

²⁶) P. R. AUSTIN, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3726 [1932]; H. GILMAN, E. A. ZOELLNER und W. M. SELBY, ebenda **55**, 1252 [1933].

Eindampfen der Mutterlauge gab weitere 505 mg (46%). Benzol. Mutterlaugen umkristallisierter Proben gaben mit Methyljodid kein Phosphoniumsalz, enthielten also kein Phosphin mehr.

7. *Tris-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin (Id)*: Unter Stickstoff wurde zu 10.02 g (1.43 g-Atom) *Lithiumschnitzeln* unter 100 ccm Äther während $\frac{1}{2}$ Stde. die Lösung von 127 g (0.63 Mol) *p-Brom-dimethylanilin* in 200 ccm Äther getropft. Dann wurde $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt, danach der Kolben mit Trockeneis umgeben und innerhalb von $2\frac{1}{4}$ Stdn. die Lösung von 67.5 g (0.30 Mol) *Dichlor-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin* in 300 ccm Äther zugetropft. Nach 14 Stdn. wurde zunächst im Trockeneisbad, dann bei Raumtemp. unter Eis/Kochsalz-Kühlung die Lösung von 150 g Ammoniumchlorid in 450 ccm Wasser zugetropft, die Ätherphase abgetrennt und der Rückstand 6 mal mit Benzol sowie einmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Äther- und Benzolauszügen fielen nach Einengen 42.79 g, aus der Chloroformphase nach Einengen und Methanolzugabe 4.34 g *Id* aus; Gesamtausb. 47.13 g (39%), aus Benzol derbe Balken vom Schmp. 282–287°.

$C_{24}H_{30}N_3P$ (391.5) Ber. N 10.73 Gef. N 10.66

Id löste sich in siedendem Äthanol nur spurenweise. In verd. Schwefelsäure gelöst, wurde das Phosphin von 30-proz. Wasserstoffperoxid in *Tris-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin-oxid* (III d) übergeführt, Schmp. 275–280°. III d gab mit Methyljodid keine Reaktion; das IR-Spektrum stimmte mit dem nach 8. hergestellten Präparat überein.

8. *Phosphoniumsalze II d*: Aus der Lösung von 3.90 g (9.95 mMol) *Id* und 1.0 ccm (13.1 mMol) *Äthylbromid* in 30 ccm Chlorbenzol kristallisierten innerhalb von 4 Tagen 4.07 g (81%) *Äthyl-tris-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumbromid* (II d, R = C_2H_5 , Hal = Br), Schmp. 296–304° (Zers.) (aus Wasser).

$C_{26}H_{35}N_3PBr$ (500.5) Ber. Br 15.95 N 8.39 Gef. Br 15.4 N 8.16

Analog wurde aus *Id* und Methyljodid in Benzol *Methyl-tris-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid* (II d, R = CH_3 , Hal = J) erhalten, Schmp. 302–312° (aus Dimethylformamid/Äthylacetat).

$C_{25}H_{33}N_3PJ$ (533.4) Ber. J 23.79 N 7.88 Gef. J 24.17 N 8.06

Aus der Lösung von 3.91 g (10.0 mMol) *Id* und 2.19 g (10.0 mMol) *p-Nitro-benzylbromid* in 70 ccm Chlorbenzol kristallisierten innerhalb von 24 Stdn. 4.00 g (66%) *Tris-[p-dimethylamino-phenyl]-[p-nitro-benzyl]-phosphoniumbromid* (II d, R = $(p)O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$, Hal = Br), gelbe Kristalle, Schmp. 295–298° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{31}H_{36}N_4O_2PBr$ (607.6) Ber. N 9.22 Gef. N 8.96

Die Lösung von 3.91 g (10.0 mMol) *Id* und 2.49 g (10.1 mMol) *p-Jod-dimethylanilin*²⁷⁾ in 250 ccm Chlorbenzol wurden in einer Quarz-Tauchlampenapparatur²⁸⁾ unter Argon 65 Stdn. mit einer Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W belichtet. Die klare Chlorbenzol-Lösung wurde unter Stickstoff i. Vak. eingedampft. Der zähflüss. Rückstand kristallisierte nach Zugabe wasserhaltigen Äthanol teilweise: 0.84 g III d, aus Methanol/Wasser farblose Nadeln, Schmp. 288–290°, umkristallisierbar aus Äthanol, Benzol; mit *p-Nitro-benzylbromid* keine Reaktion.

$C_{24}H_{30}N_3OP$ (407.5) Ber. N 10.31 Gef. N 10.42

Das Filtrat ergab nach Abdampfen des Äthanol und Digerieren des zähflüssigen Rückstands mit heißem Benzol weitere 3.49 g Kristalle, größtenteils III d, das mit Methanol weggelöst

²⁷⁾ T. H. READE und S. A. SIM, J. chem. Soc. [London] **125**, 157 [1924].

²⁸⁾ G. O. SCHENCK, Dechema-Monogr. **24**, 105 [1955] und Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 762, Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1951.

wurde. Ungelöst blieben 0.22 g (2.5%) *Tetrakis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphonium-trijodid* (II d, R = $(p)(CH_3)_2N \cdot C_6H_4$, Hal = J₃); aus Äthylacetat tiefviolettbraune Nadeln vom Schmp. 239–243°.

$C_{32}H_{40}N_4PJ_3$ (892.4) Ber. C 43.07 H 4.52 J 42.66 N 6.28

Gef. C 42.96 H 4.58 J 42.65 N 6.20

Eine Chloroform-Lösung des *Trijodids* wurde mit wäBr. *Natriumhydrogensulfid*-Lösung bis zur Entfärbung, dann mit wäBr. *Natriumjodid*-Lösung geschüttelt. Nach Abdunsten des Chloroforms hinterblieben Kristalle, farblos nach Umkristallisieren erst aus Wasser, dann aus Methanol/Wasser: *Tetrakis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid* (II d, R = $(p)(CH_3)_2N \cdot C_6H_4$, Hal = J), Schmp. 328° (Zers.).

$C_{32}H_{40}N_4PJ$ (638.6) Ber. J 19.87 N 8.77 Gef. J 19.68 N 8.60

9. *Tris-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid* (IV d): 1.00 g (2.56 mMol) *Id* und 130 mg Schwefel (60% Überschuß) wurden in 40 ccm Benzol/Äthylacetat (3:2) 5½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp. wurden 0.80 g (74%) *IVd* abfiltriert; derbe, stark lichtbrechende Quadrate vom Schmp. 258° (aus Chlorbenzol).

$C_{24}H_{30}N_3PS$ (423.6) Ber. N 9.92 S 7.57 Gef. N 9.62 S 7.18

10. *Mikrobelichtung von Ib, IIIb und IVb* in der von G. O. SCHENCK und G. PFUNDT²⁹⁾ entwickelten Apparatur in Methanol.

a) *Glaskoptik* (Absorption der Strahlung der Hg-Linie bei 32800/cm¹⁹⁾: $\epsilon_g = 32800/\text{cm}$: *Ib* 12500, *IIIb* 13200, *IVb* 12200, *p*-Dimethylamino-benzonitril³⁰⁾ 19800 (Schmp. 76–78° aus Methanol/Wasser, Lit.³⁰⁾: 76°). In $2.5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung (> 99.9% Absorption) und in $2.5 \cdot 10^{-5}$ m Lösung (*IIIb* und *IVb* ca. 50%, *p*-Dimethylamino-benzonitril ca. 60% Absorption) blieben die UV-Spektren von *IIIb*, *IVb* und *p*-Dimethylamino-benzonitril während 2½ stdg. Belichtung unverändert. Bei Belichtung einer $2.25 \cdot 10^{-5}$ m Lösung von *Ib* (44% Absorption) sank die Extinktion im Maximum (35400/cm) innerhalb von 4 Stdn. auf 60% des Ausgangswertes, und zwar verlangsamte die Extinktionsabnahme infolge der Bildung einer neuen Bande mit $\tilde{\nu}_{\max} \approx 39000/\text{cm}$ stärker, als nach dem Exponentialgesetz der Absorption zu erwarten war.

b) *Quarzkoptik*: Bei Belichtung von $2.5 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen sank die Extinktion an der Stelle des ursprünglichen Maximums bei *IIIb* innerhalb von 32 Min. auf 22%, bei *IVb* innerhalb von 60 Min. auf 22% und bei *p*-Dimethylamino-benzonitril während 80 Min. auf 46% des Ausgangswertes, und zwar wegen der Bildung einer neuen Bande um 38000/cm (*IIIb* und *IVb*) bzw. bei 35500/cm (Nitril) mit der gleichen Charakteristik wie bei der *Ib*-Belichtung. Der gegenüber *IIIb* und *IVb* langsamere Abfall im Nitril bedeutet keine größere Stabilität, sondern beruht auf der stärkeren Absorption des Produkts im Bereich der Bande des Ausgangsmaterials.

²⁹⁾ Beschrieben von G. PFUNDT, Dissertat. Univ. Göttingen 1962, S. 145.

³⁰⁾ F. SACHS und P. STEINERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1733 [1904].