

Rolf Appel, Roland Kleinstück, Klaus Dieter Ziehn und Fritz Knoll

Über die gemeinsame Einwirkung von Ammoniak (Aminen, Iminen) und Tetrachlorkohlenstoff auf Phosphine, I

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 13. Juli 1970)



Eine neue Methode zur bequemen Darstellung von Amino(Imino)-phosphoniumchloriden wird beschrieben. Sie beruht auf der gemeinsamen Einwirkung von Ammoniak (Aminen, Iminen) und Tetrachlorkohlenstoff auf Phosphine. Neben dem Amino(Imino)-phosphoniumchlorid entsteht als einziges Nebenprodukt noch Chloroform. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

The Simultaneous Action of Ammonia (Amines, Imines) together with Carbontetrachloride on Phosphines, I

A new method for a convenient preparation of amino(imino)-phosphonium chlorides is presented. It involves the simultaneous reaction of ammonia (amines, imines) and carbon-tetrachloride with phosphines. Chloroform is the only by-product formed in the reaction. The possible reaction mechanism is discussed.



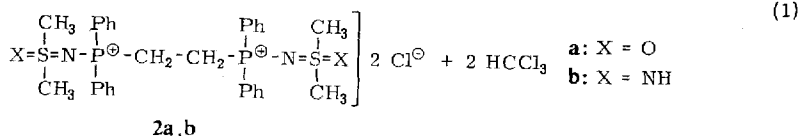
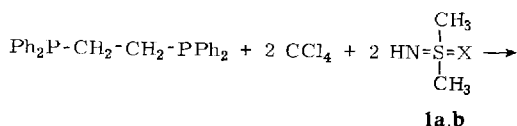
Kürzlich wurde berichtet, daß Hexitphosphonite in Dioxan mit Tetrachlorkohlenstoff und Diäthylamin glatt unter Bildung von Hexit-diäthylamido-phosphonat reagieren¹⁾. Diese Beobachtung veranlaßt uns, eigene Ergebnisse aus noch laufenden Untersuchungen über das Dreikomponenten-System Phosphin/Tetrachlorkohlenstoff/Amin mitzuteilen.

In Weiterführung unserer Versuche, *S,S*-Dimethyl-sulfoximin (**1a**) und *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**1b**) an den Stickstoffatomen mit Phosphinen zu cyclischen und kettenförmigen gemischten Sulfazan-Phosphazan-Verbindungen^{2,3)} umzusetzen, fanden wir, daß Äthylen-bis(diphenylphosphin) mit **1a** und **1b** in Gegenwart von CCl₄ nach Gl. (1) reagiert:

¹⁾ E. E. Nifant'ev, T. G. Sestakova, E. A. Kiricenko und M. A. Jakunenko, Doklady Akad. Nauk SSSR Sov. Chim. **189**, 96 (1969); Chem. Informationsdienst, Heft 11, 196 (1970).

²⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966), und zwar S. 3113.

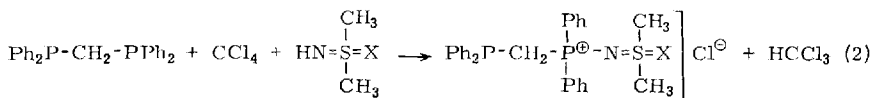
³⁾ R. Appel und W. Eichenhofer, Z. Naturforsch. **24b**, 1659 (1969).



Neben den Bisphosphoniumdichloriden **2a** bzw. **2b** wird dabei noch Chloroform gebildet. Die Reaktion verläuft in Methylenchlorid oder Benzol wenig oberhalb Raumtemperatur nahezu quantitativ.

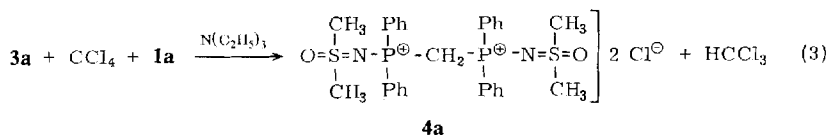
Die Struktur von **2a** folgt aus seiner Überführung in das authentische, schwer lösliche Perchlorat, das bereits früher aus dem durch Reaktion von Äthylen-bis(diphenylphosphin) mit *N*-Brom-*S,S*-dimethyl-sulfoximin zugänglichen Äthylen-bis(diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphonium)-dibromid erhalten worden war⁴⁾.

Methylen-bis(diphenylphosphin) liefert bei der gleichen Umsetzung mit **1a** und **1b** lediglich die Monophosphoniumsalze **3a** bzw. **3b**:



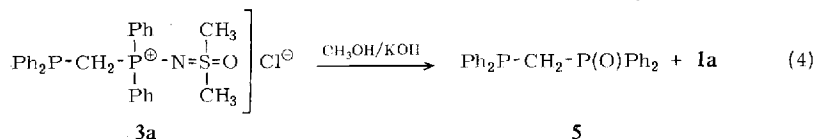
	X	
1a	O	3a
1b	NH	3b

Daß unter den gleichen Reaktionsbedingungen beim Methylen-bis(diphenylphosphin) nur eines der beiden Phosphoratome die Reaktion eingeht, dürfte auf die Herabsetzung der Nucleophilie des zweiten P-Atoms durch den induktiven Effekt des Phosphonium-Atoms zurückzuführen sein. Bei zwei zwischen den P-Atomen stehenden Methylengruppen wirkt sich dieser Effekt nicht mehr aus. Wird der Lösung des Monophosphoniumsalzes **3a** aber als Fremdbase Triäthylamin zugesetzt, so reagiert es mit CCl_4 und einem weiteren Mol **1a** in hoher Ausbeute zum Methylen-bis(diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphonium)-dichlorid (**4a**).

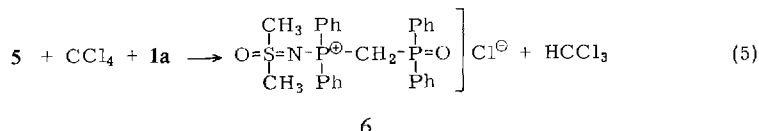


⁴⁾ R. Appel und D. Hänssgen, in Vorbereitung.

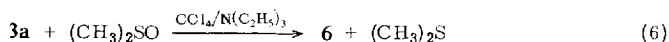
Von methanolischer Kaliumhydroxidlösung wird **3a** zum Methylen-bis(diphenyl-



phosphin)-monoxid (**5**) hydrolysiert, das mit CCl₄ und **1a** glatt am zweiten P-Atom zum Phosphoniumsalz **6** umgesetzt werden kann:



6 entsteht auch durch Oxydation von **3a** mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von CCl₄ und Triäthylamin.

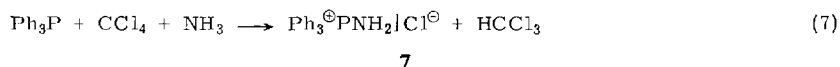


Das Dreikomponentensystem Phosphin/CCl₄/Ammoniak (Amin)

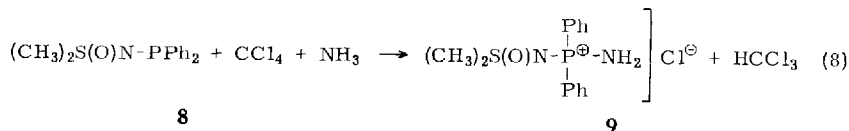
Die durch CCl₄ bewirkte glatte Verknüpfung von trivalenten Phosphor-Verbindungen mit den NH-Gruppen von Schwefel(VI)-iminen legte es nahe, das gleiche Syntheseprinzip auch auf Ammoniak und dessen Derivate auszudehnen und für die Darstellung verschiedenster Aminophosphonium-Salze nutzbar zu machen.

a) Phosphin + CCl₄ + NH₃

Tatsächlich läßt sich Triphenylphosphin in Gegenwart stöchiometrischer Mengen CCl₄ mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak in guter Ausbeute zum Aminophosphoniumchlorid **7** umsetzen, das mit der früher aus Triphenylphosphin und Chloramin erhaltenen Substanz identisch ist⁵⁾.



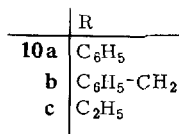
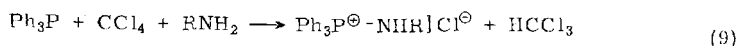
Analog entsteht aus Diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphin (**8**) das Aminophosphoniumsalz **9**:



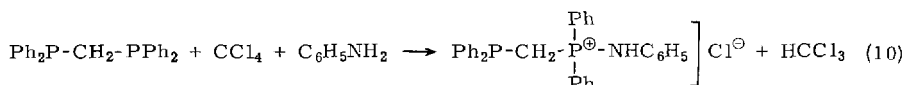
b) Phosphin + CCl₄ + primäres Amin

Ebenso wie mit Ammoniak reagiert Triphenylphosphin in Gegenwart von CCl₄ auch mit primären aromatischen und aliphatischen Aminen. Anilin, Benzylamin und Äthylamin liefern in Benzol oder Methylenchlorid die Aminophosphoniumsalze **10a–c**:

⁵⁾ R. Appel und A. Hauss, Chem. Ber. 93, 405 (1960).

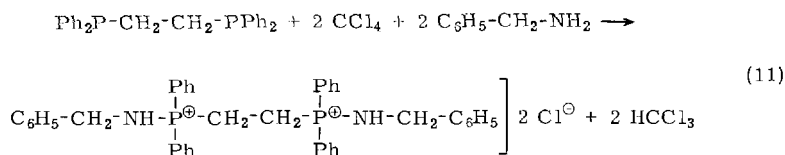


Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf Bis-phosphine führte beim Mäthylen-bis(diphenylphosphin) in Abwesenheit einer tertiären Hilfsbase lediglich zum Monophosphoniumsalz **11**:



11

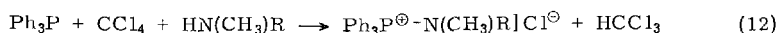
Dagegen konnte Äthylen-bis(diphenylphosphin) mit CCl₄ und Benzylamin zum erwarteten Bis-phosphoniumsalz **12** vereinigt werden:



12

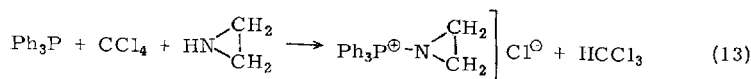
c) Phosphin + CCl₄ + sekundäres Amin (Äthylenimin)

Erfolgreich verliefen auch Versuche, Triphenylphosphin unter dem Einfluß von CCl₄ mit Dimethylamin, Methylanilin und Äthylenimin zu kondensieren. Dabei entstehen in hoher Ausbeute die Salze **13**, **14** und **15**:



13: R = CH₃

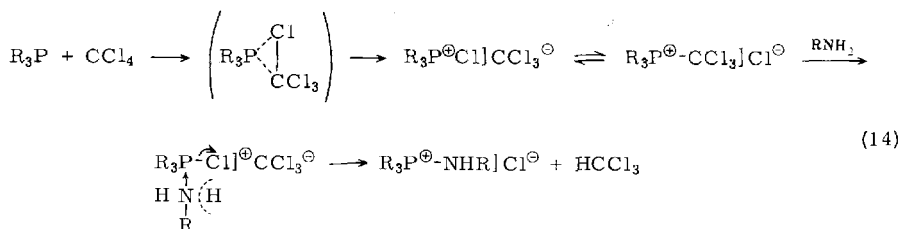
14: R = C₆H₅



15

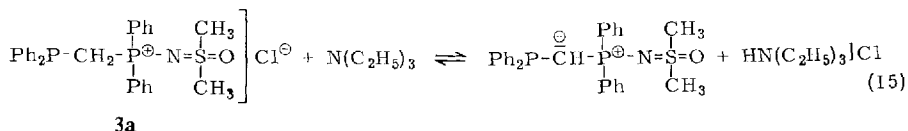
Diskussion

Für die glatte Bildung der Aminophosphoniumsalze ist folgender Reaktionsmechanismus naheliegend:



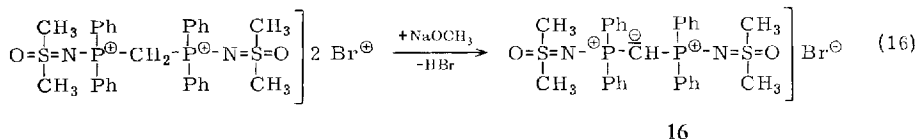
Nach dem primären Angriff des dreibindigen Phosphors am Halogen⁶⁻⁸⁾ erfolgt als zweiter Reaktionsschritt die Anlagerung des Amin(Imin)-Stickstoffs an das Phosphonium-Zentrum. Darauf tritt das Cl-Atom als Anion aus, während sich die CCl₃-Gruppe mit dem Proton desamins (Imins) zu Chloroform vereinigt.

Daß von den beiden Bis-phosphinen Methylen-bis(diphenylphosphin) erst nach Zusatz von Triäthylamin auch am zweiten P-Atom zu dem Bis-phosphoniumsalz **4a** reagiert, dürfte durch die teilweise Deprotonierung von **3a** zum Ylid zu erklären sein:



Dadurch wird die Nucleophilie des trivalenten Phosphors erhöht und die Reaktion mit CCl₄ und **1a** nach Gl. (3) erst möglich.

Für diese Auffassung sprechen Deprotonierungsversuche mit Methylen-bis(diphenyldimethylsulfoximino-phosphonium)-dibromid, das mit Natriummethylat in hoher Ausbeute in das Ylid-Salz **16** übergeführt werden konnte, worüber gesondert berichtet werden soll⁹⁾:



Demgegenüber zeigt die auch ohne Hilfsbase verlaufende Umwandlung des Oxids **5** in **6**, daß das fünfbändige P-Atom auf die Reaktivität des trivalenten P-Atoms ohne Einfluß ist.

Die hohen Ausbeuten und schonenden Bedingungen bei allen bisher untersuchten Reaktionen lassen vermuten, daß diese Methode zur Knüpfung von Phosphor-Stickstoff-Bindungen von grundsätzlicher Bedeutung ist. Neben den Aminophosphoniumsalzen sind damit auch Phosphinimine leichter zugänglich geworden als nach früheren Verfahren. Wir prüfen zur Zeit, inwieweit dieses Reaktionsprinzip auch auf aliphatische Phosphine und andere trivalente Phosphorverbindungen anwendbar ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung dieser Arbeiten durch Sachbeihilfen.

⁶⁾ R. N. Haszeldine und B. O. West, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3631.

⁷⁾ R. Rabinowitz und K. Marcus, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1312 (1962).

⁸⁾ F. Ramirez, N. B. Desai und N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1745 (1962).

⁹⁾ R. Kleinstück, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1970.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**1b**)²⁾, *S,S*-Dimethyl-sulfoximin (**1a**)¹⁰⁾, Methylen-¹¹⁾ und Äthylen-bis(diphenylphosphin)¹¹⁾ stellten wir nach Literaturangaben her, Triphenylphosphin und Dimethylamin wurden von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, bezogen. Alle anderen Chemikalien waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Verfahren wasserfrei gemacht und vor dem Gebrauch jeweils frisch destilliert wurden.

Die Schmp. wurden mit dem Gerät der Firma Büchi, Flävil/Schweiz, bestimmt, sie sind nicht korrigiert.

Bei allen Versuchen wurde die Bildung von Chloroform ¹H-NMR-spektroskopisch qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt.

Äthylen-bis(diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphonium)-dichlorid (2a): 3.96 g (10 mMol) Äthylen-bis(diphenylphosphin), 1.84 g (20 mMol) *S,S*-Dimethyl-sulfoximin (**1a**) und 3.08 g (20 mMol) CCl₄ werden in 40 ccm absol. Methylenchlorid bei 35° stehengelassen. Nach 3 Tagen haben sich 5.75 g (87%) Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und zweimal aus Methanol/Äther umkristallisiert werden, Schmp. 228° u. Zers.

C₃₀H₃₆N₂O₂P₂S₂]2Cl (653.6) Ber. Cl 10.85 Gef. Cl 10.88

Perchlorat: 0.2 g **2a** werden in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter wäßr. KClO₄-Lösung versetzt. Es scheiden sich feine Plättchen ab, Schmp. 265–268° u. Zers. (aus Nitromethan/Äther). Keine Depression mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat⁴⁾.

Äthylen-bis-(diphenyl-dimethylsulfodiimino-phosphonium)-dichlorid (2b): Wie bei **2a** beschrieben, erhält man aus 10 mMol Äthylen-bis(diphenylphosphin), 20 mMol *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**1b**) und 20 mMol CCl₄ 5.2 g **2b** (80%), Schmp. 186–187° u. Zers.

C₃₀H₃₈N₄P₂S₂]2Cl (651.6) Ber. Cl 10.88 Gef. Cl 10.84

Das analog zur Umsetzung von **2a** mit KClO₄ aus **2b** erhaltene Perchlorat schmilzt bei 230–232° u. Zers. Keine Depression mit der früher auf anderem Wege erhalten Substanz⁴⁾.

Diphenylphosphinomethyl-diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphoniumchlorid (3a): 3.84 g (10 mMol) Methylen-bis(diphenylphosphin), 0.93 g (10 mMol) **1a** und 1.54 g (10 mMol) CCl₄ werden in 40 ccm absol. Methylenchlorid auf 35° erwärmt. Die ersten Kristalle scheiden sich bereits nach 2 Stdn. ab. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man 5 Tage stehen, filtriert ab und kristallisiert aus Methanol/Äther um. 4.5 g **3a** (90%). Schmp. 185–186° u. Zers.

C₂₇H₂₈NOP₂S] Cl (512.0) Ber. C 63.34 H 5.51 Cl 6.92 N 2.74 O 3.13 P 12.10 S 6.26
Gef. C 63.49 H 5.09 Cl 7.26 N 2.89 O 3.08 P 11.96 S 6.04

Hydrolyse von 3a: 1.1 g (20 mMol) KOH werden in 20 ccm Methanol gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 5.1 g **3a** in 50 ccm Methanol getropft. Es fällt sofort ein flockiger Niederschlag aus. Nach 2stdg. Rühren dampft man zur Trockne ein, wäscht den Rückstand zur Entfernung von **1a** mit destilliertem Wasser und nimmt in Methylenchlorid auf. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Phosphinoxid **5** mit Äther ausgefällt, Schmp. 184°, Lit.: 185°¹²⁾.

¹⁰⁾ H. R. Bentley, E. E. McDermott und J. K. Whitehead, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B 138, 266 (1951), verbesserte Vorschrift von R. Pennig, Staatsexamensarbeit, Univ. Bonn 1966.

¹¹⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 1492.

¹²⁾ K. Issleib und L. Baldauf, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 99, 329 (1960).

Diphenylphosphinomethyl-diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphoniumchlorid (3b): 3.84 g (10 mMol) *Methylen-bis-(diphenylphosphin)*, 0.93 g (10 mMol) **1b** und 1.54 g (10 mMol) CCl_4 werden in ca. 100 ccm absol. Methylenchlorid auf 35° erwärmt. Nach 3 Tagen tropft man Äther bis zur bleibenden Trübung zu. Es kristallisierten 4.6 g **3b** (90%) aus, Schmp. 167° u. Zers. (aus Methylenchlorid/Äther).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$] Cl (511.0) Ber. C 63.46 H 5.72 Cl 6.94 N 5.49 P 12.12 S 6.27

Gef. C 62.52 H 4.97 Cl 6.81 N 5.79 P 11.55 S 6.52

3b kristallisiert schwer; es löst sich gut in Wasser, Methanol und Chloroform, mäßig in Benzol.

Methylen-bis(diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphonium)-dichlorid (4a): 2.6 g (5 mMol) **3a**, 0.5 g (5 mMol) **1a**, 0.8 g (5 mMol) CCl_4 und 1.0 g (10 mMol) Triäthylamin werden in ca. 70 ccm absol. Methylenchlorid 3 Tage bei 35° stehengelassen. Nach Versetzen mit Äther bis zur bleibenden Trübung fallen 1.8 g (55%) Kristalle aus, die trotz mehrfachen Umkristallisierens und intensiven Trocknens nicht solvensfrei zu erhalten waren. Zur Identifizierung wurde daher eine Spatelspitze **4a** in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer gesättigten wäßr. KClO_4 -Lösung versetzt: Plättchen, die bei $282\text{--}283^\circ$ u. Zers. (aus Nitromethan/Äther) schmelzen und mit einem Vergleichspräparat⁴⁾ keine Depression zeigen.

(Diphenylphosphinylmethyl)-diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphoniumchlorid (6)

a) *Durch Umsetzung von Methylen-bis(diphenylphosphin)-monoxid (5) mit CCl_4 und **1a***: 2.0 g (5 mMol) **5** und 0.5 g (5 mMol) **1a** in 50 ccm absol. Methylenchlorid werden mit 0.8 g (5 mMol) CCl_4 versetzt. Man hält 5 Tage bei 35° und tropft dann Äther bis zur bleibenden Trübung zu. Es fallen 2.0 g (70%) farblose Kristalle aus, Schmp. $183\text{--}184^\circ$ u. Zers. (aus Methylenchlorid/Äther).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}_2\text{S}$] Cl (528.0) Ber. C 61.42 H 5.35 Cl 6.71 N 2.65 P 11.73 S 6.07

Gef. C 61.76 H 5.27 Cl 6.64 N 2.76 P 11.73 S 5.93

b) *Durch Oxydation von **3a** mit DMSO in Gegenwart von CCl_4 und Triäthylamin*: 2.55 g (5 mMol) **3a**, 0.6 g (5.5 mMol) Triäthylamin, 2.0 g DMSO und 10 Tropfen CCl_4 werden in 200 ccm absol. Methylenchlorid 3 Tage bei 35° gehalten. Nach Versetzen mit Äther können 2.25 g (85%) **6** gewonnen werden, das mit dem nach a) gewonnenen Präparat keine Schmp.-Depression ergibt. **6** ist gut löslich in Chloroform und Methanol, mäßig in Wasser. Bei der Hydrolyse von **6** mit methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung entsteht neben **1a** quantitativ *Methylen-bis(diphenylphosphinoxid)*, Schmp. 181° , Lit.: 181° ¹³⁾.

Triphenyl-amino-phosphoniumchlorid (7): 5.25 g (20 mMol) Triphenylphosphin, 3.08 g (20 mMol) CCl_4 und ca. 10 ccm fl. NH_3 werden in einer Druckapparatur unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stdn. auf 0° erwärmt. Das nach Abdampfen des NH_3 und des bei der Reaktion entstandenen Chloroforms zurückbleibende Reaktionsprodukt kristallisiert man 2 mal aus Methanol/Äther um. Ausb. 5.0 g (78%), Schmp. 236° , Lit.: 236° ⁵⁾.

Diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphin (8): In einem 500-ccm-Zweihalskolben werden zu einer Lösung von 9.3 g (0.1 Mol) *S,S*-Dimethyl-sulfoximin und 10 g Triäthylamin in 200 ccm Benzol bei 0° 22.1 g (0.1 Mol) Diphenylchlorphosphin in 125 ccm Benzol unter Rühren innerhalb einer Stde. zugetropft. Man läßt noch 8 Stdn. bei Raumtemperatur weiterrühren und filtriert dann das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid auf einer Umkehrfritte ab. Das Filtrat wird im N_2 -Strom i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockene eingeeengt. Man nimmt den

¹³⁾ J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O' Laughlin und V. C. Bawles, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1722 (1961).

zurückbleibenden Kristallbrei in wenig Methylenchlorid auf und gibt Äther bis zur ersten Trübung zu. Die Kristalle werden abgefrittet und aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 108°. Ausb. 22.1 g (80%).

$C_{14}H_{16}NOPS$ (277.3) Ber. C 60.64 H 5.81 N 5.05 P 11.17 S 11.54

Gef. C 60.95 H 5.49 N 5.39 P 10.84 S 11.13

Amino-diphenyl-dimethylsulfoximino-phosphoniumchlorid (9): In einen mit Magnetrührer versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden bei -70° zu 10 ccm fl. Ammoniak 2.77 g (10 mMol) **8** in 30 ccm Methylenchlorid gegeben. Man versetzt die Lösung tropfenweise mit 1.54 g (10 mMol) CCl_4 und läßt auf Raumtemperatur kommen, rührt noch 2 Stdn. und fällt mit Äther. Die Kristalle werden aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert, Schmp. 188–190° u. Zers. Ausb. 3.0 g (91%).

$C_{14}H_{18}OPS$] Cl (328.8) Ber. C 51.14 H 5.52 N 8.52 P 9.42 S 9.75 Cl 10.78

Gef. C 51.19 H 5.12 N 8.90 P 9.33 S 9.64 Cl 10.90

Anilino-triphenyl-phosphoniumchlorid (10a): 5.25 g (20 mMol) *Triphenylphosphin*, 1.86 g (20 mMol) *Anilin* und 3.08 g (20 mMol) CCl_4 werden in 50 ccm Methylenchlorid 7 Tage bei 35° gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein braunes Öl zurück, das beim Rühren mit wenig Aceton fest wird. Ausb. 6.86 g (88%). Schmp. 230–231° u. Zers., aus (Methanol/Äther). Lit.: 228–231° u. Zers.¹⁴⁾

$C_{24}H_{21}NP$] Cl (389.9) Ber. Cl 9.09 Gef. Cl 9.09

Benzylamino-triphenyl-phosphoniumchlorid (10b): 5.25 g (20 mMol) *Triphenylphosphin*, 2.14 g (20 mMol) *Benzylamin* und 3.08 g (20 mMol) CCl_4 werden in 100 ccm absol. CH_2Cl_2 3 Tage bei 40° stehengelassen. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Acetonitril/Äther oder $CHCl_3$ /Äther um. Schmp. 172–174° u. Zers. Ausb. 5.2 g (75%).

$C_{25}H_{23}NP$] Cl Ber. C 74.35 H 5.74 Cl 8.78 N 3.47 P 7.67

Gef. C 74.65 H 5.40 Cl 8.87 N 3.55 P 7.63

Äthylamino-triphenyl-phosphoniumchlorid (10c): In einem 500-ccm-Seithalskolben, dem ein Intensivkühler und Hg-Überdruckmanometer aufgesetzt ist, werden 52 g (0.2 Mol) *Triphenylphosphin*, 19 g (0.42 Mol) *Äthylamin* und 33 g (0.21 Mol) CCl_4 in 240 ccm Benzol 3 Tage auf 50° erwärmt. Dabei haben sich 54 g (79%) Kristalle abgeschieden, Schmp. 265–267° (aus Acetonitril). Lit.: 268–270° u. Zers.¹⁵⁾

$C_{20}H_{21}NP$] Cl (341.8) Ber. Cl 10.4 Gef. Cl 10.4

Anilino-diphenylphosphinomethyl-diphenyl-phosphoniumchlorid (11): 3.84 g (10 mMol) *Methylen-bis(diphenylphosphin)*, 0.93 g (10 mMol) *Anilin* und 1.54 g (10 mMol) CCl_4 werden in 50 ccm Methylenchlorid vier Tage bei 35° stehengelassen. Nach Zugabe von Äther fallen 3.8 g (74%) Kristalle aus, Schmp. 173–175° u. Zers. (aus Methanol/Äther).

$C_{31}H_{28}NP_2$] Cl (512.0) Ber. C 72.73 H 5.51 Cl 6.93 N 2.74 P 12.10

Gef. C 72.32 H 5.21 Cl 7.08 N 3.06 P 12.09

Äthylen-bis(benzylamino-diphenyl-phosphonium)-dichlorid (12): 4.0 g (10 mMol) *Äthylen-bis(diphenylphosphin)*, 2.14 g (20 mMol) *Benzylamin* und 3.08 g (20 mMol) CCl_4 werden in 50 ccm Methylenchlorid vier Tage bei 35° stehengelassen. Die bereits eingetretene Kristallabscheidung wird durch Ätherzugabe vervollständigt. Ausb. 5.2 g (76%), Schmp. 254–255° u. Zers. (aus Methanol/Äther).

$C_{28}H_{30}N_2P_2$] 2 Cl (681.6) Ber. C 70.48 H 5.92 Cl 10.40 N 4.11 P 9.09

Gef. C 71.10 H 5.58 Cl 10.39 N 4.47 P 8.97

¹⁴⁾ H. Staudinger und E. Hauser, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 (1921).

¹⁵⁾ H. Zimmer und G. Singh, *Angew. Chem.* **75**, 574 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 395 (1963).

Dimethylamino-triphenyl-phosphoniumchlorid (**13**)¹⁶⁾: In einem 250-ccm-Seithalskolben werden 7.0 ccm (0.11 Mol) *Dimethylamin* einkondensiert. Dazu gibt man nacheinander im N_2 -Gegenstrom die Lösung von 26.2 g (0.1 Mol) *Triphenylphosphin* in ca. 100 ccm Benzol und 16 ccm (0.17 Mol) CCl_4 . Nachdem der Kolbeninhalt 36 Stdn. auf $35-40^\circ$ gehalten wurde, hat sich unter dem Benzol eine gelbe ölige Phase abgeschieden, die im Scheidetrichter abgetrennt und im Rotationsverdampfer von Lösungsmittelresten befreit wird. Man erhält eine sich blasig aufwerfende, bei Belüftung mit N_2 wieder zusammenfallende gelbe Substanz, die aus Methylenchlorid/Äther oder Acetonitril umkristallisiert wird. Schmp. $155-156^\circ$, Ausb. 31.2 g (91 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NP} \cdot \text{Cl}$ (341.8) Ber. C 70.03 H 6.19 Cl 10.40 N 4.11 P 9.08
Gef. C 69.97 H 5.88 Cl 10.86 N 3.99 P 8.70

(N-Methyl-anilino)-triphenyl-phosphoniumchlorid (**14**)¹⁶⁾: Zu einer vorgelegten Lösung von 5.24 g (10 mMol) *Triphenylphosphin* in 50 ccm Benzol werden nacheinander 2.14 ccm (20 mMol) *N-Methyl-anilin* und 3 ccm (30 mMol) CCl_4 gegeben. Beim 36stdg. Erwärmen auf $60-65^\circ$ bildet sich ein farbloser kristallisierter Bodenkörper, von dem die überstehende Lösung dekantiert wird. Der Kristallbrei wird gründlich mit Äther gewaschen und abgefrittet. Ausb. 6.79 g (84 %), Schmp. $201-203^\circ$ (aus Chloroform/Äther).

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NP} \cdot \text{Cl}$ (403.3) Ber. C 74.45 H 5.73 Cl 8.79 N 3.46 P 7.65
Gef. C 71.28 H 5.28 Cl 9.10 N 3.39 P 7.81

Äthylenimino-triphenyl-phosphoniumchlorid (**15**): Eine Lösung von 5.2 g (20 mMol) *Triphenylphosphin* in 80 ccm Benzol/Acetonitril (10 : 1) wird mit 0.86 g (20 mMol) *Äthylenimin* und 3.08 g (20 mMol) CCl_4 versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 4 Tage bei 35° stehen, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Methanol/Äther um. Schmp. über 350° . Ausb. 6.1 g (90 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NP} \cdot \text{Cl}$ (339.8) Ber. C 70.69 H 5.64 Cl 10.43 N 4.12 P 9.11
Gef. C 70.75 H 5.16 Cl 10.40 N 3.96 P 9.04

¹⁶⁾ Experimentell bearbeitet von B. Blaser.