

Über die Synthese einiger tert. aromatischer Phosphine und Arsine sowie ihre Oxydation zu Radikalen

VON GEORG TOMASCHEWSKI

Mit 1 Abbildung

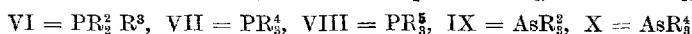
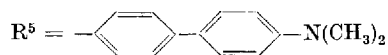
Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung einer Reihe von Phosphinen und Arsinen mit aromatischen Resten, die in der 4- bzw. 4'-Stellung Methoxy- und Dimethylaminogruppen tragen, und deren Oxydation zu Radikalen berichtet. Das ESR-Spektrum des Tris-[p-dimethylaminophenyl]-phosphenium-Radikals wird diskutiert.

A. Synthesen

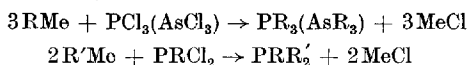
Unsere Versuche zur Herstellung von Phosphorionenradikalen¹⁾ veranlaßten uns, eine Reihe von tert. Phosphinen und Arsinen zu synthetisieren bzw. für einige dieser schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen andere Methoden zu ihrer Darstellung zu finden, da wir besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der Substanzen stellten.

Für unsere Zwecke mußten die tert. Phosphine und Arsine des allgemeinen Typs PR_3 , PRR'_2 und AsR_3 Substituenten tragen, die eine Begünstigung der Radikalbildung erwarten ließen und die einmal entstandenen Radikationen stabilisieren sollten. Für R und R' wählten wir deshalb aus:



¹⁾ O. NEUNHOEFFER, L. LAMZA u. G. TOMASCHEWSKI, Naturwiss. 48, 477 (1961).
O. NEUNHOEFFER u. G. TOMASCHEWSKI, Z. Chem. 2, 151 (1962).

Die grundsätzliche Darstellung der P- und As-Verbindungen gelang durch die Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Phosphortrichlorid, Arsen-trichlorid und Aryldichlorphosphinen:



Über die Herstellung der Phosphine, die im Triphenylphosphin zunehmend in der para-Stellung mit Dimethylaminogruppen substituiert sind, wurde bereits von verschiedenen Autoren²⁻⁴⁾ berichtet. Das Phosphin II läßt sich nach TRIPPETT und WALKER²⁾ darstellen. Die Verbindung III wurde unabhängig von uns auf dem gleichen Weg auch von SCHIEMENZ synthetisiert und von ihm kürzlich veröffentlicht³⁾.

Sehr unterschiedlich sind jedoch die Angaben in der Literatur⁴⁾ für das Phosphin IV. So werden die Schmelzpunkte für diese Verbindung zwischen 262° bis 308° angegeben. Die älteren Darstellungsmethoden beruhten auf dem direkten Umsatz von N,N-Dimethylanilin mit Phosphortrichlorid in wechselnden Molverhältnissen, manchmal auch in Gegenwart anderer tert. Basen. Wir stellten die Verbindung IV aus Phosphortrichlorid und drei Mol p-Dimethylaminophenyllithium her. SCHIEMENZ³⁾ synthetisierte IV aus zwei Mol p-Dimethylaminophenyllithium und p-Dimethylaminophenyldichlorphosphin. Für das Phosphin IV haben wir den Schmelzpunkt 278—282° gefunden. Wir erhielten jedoch nur gute Analysenergebnisse, wenn wir den Luftsauerstoff ausschlossen. In Gegenwart von Sauerstoff nähern sich der Schmelzpunkt und die Analysenergebnisse dem des Phosphinoxids. Wir führen deshalb die unterschiedlichen Schmelzpunkte in der Literatur auf die Bildung des Phosphinoxids zurück und glauben, daß viele Autoren lediglich das Phosphinoxid in den Händen hatten. Solche oxydierten Produkte lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) leicht wieder zum Phosphin reduzieren. Unser Phosphin IV reagiert glatt mit Methyljodid und p-Nitrobenzylbromid. Die Darstellung der gemischten Phosphine V und VI gelang uns durch die Reaktion von p-Dimethylaminophenyldichlorphosphin⁵⁾ mit zwei Mol Anisylmagnesiumbromid bzw. von p-Methoxyphenyldichlorphosphin⁶⁾ mit zwei Mol p-Dimethylaminophenyllithium.

Für die Synthese der Verbindung VII stellten wir uns auf dem von SNYDER und WYMAN⁷⁾ beschrittenen Weg das 4-N,N-Dimethylamino-1-brom-

²⁾ S. TRIPPETT u. D. M. WALKER, J. chem. Soc. (London) **1961**, 2130.

³⁾ G. P. SCHIEMENZ, Chem. Ber. **98**, 65 (1965).

⁴⁾ A. MICHAELIS u. A. SCHENK, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1497 (1888). M. BOURNEUF, Bull. Soc. chim. France (4) **33**, 1808 (1923). H. RAUDNITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 743 (1927). E. KOENIGS u. H. FRIEDRICH, Liebigs Ann. Chem. **509**, 138 (1934).

⁵⁾ M. P. VIOUT, J. recherches CNRS **28**, 15 (1954); C. A. **50**, 7077 (1956).

⁶⁾ W. C. DAVIES u. F. G. MANN, J. chem. Soc. (London) **1944**, 276.

⁷⁾ H. R. SNYDER u. F. W. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 234 (1948).

naphthalin her und reinigten es über das Pikrat. Die Versuche, daraus durch direkte Metallierung mit Lithium die entsprechende Lithiumverbindung zu gewinnen, zeigten, daß in Äther und THF der Zerfall der metallorganischen Verbindung sehr schnell einsetzt. Dadurch erreicht man maximal Ausbeuten von 20%. Die Bildung der GRIGNARD-Verbindung⁷⁾ wurde genauer untersucht. Nach 4 Stunden ist in Äther die Reaktion praktisch beendet (Ausbeuten von 85–90%). Aus diesem GRIGNARD-Reagenz läßt sich mit Phosphortrichlorid das Phosphin VII herstellen. Die Substanz VIII wird ebenfalls aus der entsprechenden GRIGNARD-Verbindung und Phosphortrichlorid synthetisiert. Das dazu notwendige 4-N,N-Dimethylamino-4'-jodbiphenyl und das dazugehörige GRIGNARD-Reagenz wird nach THEILACKER, BERGER, und POPPE⁸⁾ dargestellt. Die metallorganische Verbindung bildet sich, wie wir feststellten, in THF nach 7 Stunden in 90proz. Ausbeute.

Das Arsin IX hat schon MICHAELIS⁹⁾ durch Umsetzung von Arsen-trichlorid mit Dimethylanilin hergestellt. In übersichtlicher Reaktion gewannen wir die Verbindung durch Reaktion von Arsen-trichlorid mit 3 Mol p-Dimethylaminophenyllithium. Die Verbindung X wird analog VII dargestellt, wobei man das Phosphortrichlorid lediglich durch das Arsen-trichlorid ersetzt.

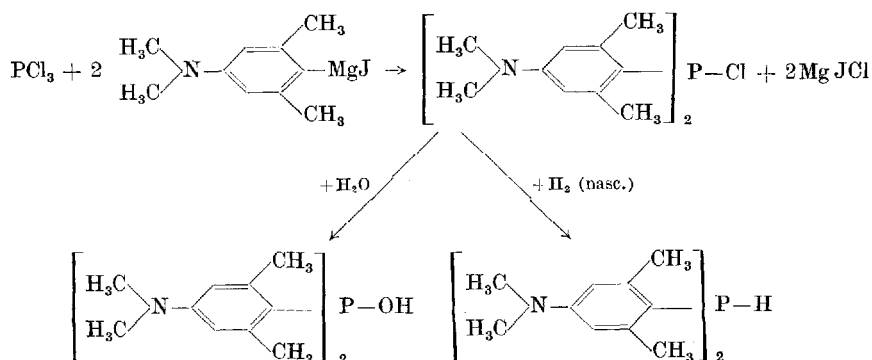
Unsere Versuche, das Tris-[2,6-dimethyl-4-N,N-dimethylaminophenyl]-phosphin nach der gleichen Methode herzustellen, sind mißlungen. Aus dem sym. N,N-Dimethylxylydin erhält man durch Bromierung in Eisessig das 2,6-Dimethyl-4-N,N-dimethylaminobrombenzol, das jedoch keine Lithium- und GRIGNARD-Verbindung bildet. Das entsprechende Jodbenzol entsteht durch Umsatz von Jod/Jodsäure in Eisessig mit 80proz. Ausbeute. Daraus erhält man dann das gewünschte 2,6-Dimethyl-4-N,N-dimethylaminophenylmagnesiumjodid.

Bei der Reaktion dieses GRIGNARD-Reagenzes mit Phosphortrichlorid entsteht jedoch nicht das tert. Phosphin. Nach der Aufarbeitung mit wäßrigem Ammoniumchlorid kann man zwei Verbindungen isolieren, einmal das sekundäre Phosphin und zum anderen die entsprechende Phosphinigsäure. Die P–H-Bindung im sek. Phosphin entsteht offensichtlich durch den naszierenden Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung von Ammoniumchlorid auf das überschüssige metallische Magnesium bildet. Die P–H-Schwingung im IR-Spektrum bei 2340 cm^{-1} ist charakteristisch. Dagegen entsteht die Phosphinigsäure durch die Hydrolyse ihres Chlorids. Die 2,6-Dimethyl-4-N,N-dimethylaminophenyl-phosphinigsäure kristallisiert mit einem Mol Kristallwasser aus, läßt sich durch Trocknen jedoch auch wasserfrei gewinnen.

⁸⁾ W. THEILACKER, W. BERGER u. P. POPPE, Chem. Ber. **89**, 970 (1956).

⁹⁾ A. MICHAELIS u. G. RABINERSON, Liebigs Ann. Chem. **270**, 54 (1894).

Es zeigt sich, daß die beiden Methylgruppen in 2- und 6-Stellung die Bildung des tert. Phosphins unter diesen Bedingungen verhindern. Die Reaktion nimmt also folgenden Verlauf:



B. Oxydation zu Radikalen

Die Phosphine und Arsine II bis X lassen sich mit Blei-(IV)-acetat, definierter jedoch mit einer n/20 benzolischen Silberperchloratlösung oxydieren. Als Lösungsmittel eignen sich aromatische und aliphatische Nitroverbindungen, am besten o-Nitroanisol.

Das Triphenylphosphin (I) selbst wird unter diesen Bedingungen nicht oxydiert. Substituiert man das Triphenylphosphin in den para-Stellungen zunehmend mit Dimethylaminogruppen, so wird in gleichem Maße die Oxydation erleichtert. Man erhält grün gefärbte Lösungen, die bei den Verbindungen III und IV ein ESR-Signal geben. Diese und auch die nachfolgenden ESR-Messungen wurden mit einem nicht hochauflösenden Gerät¹⁰⁾ gemacht und haben mehr qualitativen Charakter.

Bei den Phosphinen V und VI, die sowohl Methoxy- als auch Dimethylaminogruppen enthalten, gibt die Anzahl der Dimethylaminogruppen den Ausschlag über die Oxydationsgeschwindigkeit. Auch hier sind die oxydierten Lösungen grün gefärbt, und man beobachtet ein Resonanzsignal.

Erwartungsgemäß läßt sich das Phosphin VIII sehr leicht oxydieren, allerdings geht die grüne Färbung nach einigen Minuten in grau über und das ESR-Signal verschwindet dann ebenfalls. Löst man die Substanz VII in o-Nitroanisol und gibt das Silberperchlorat zu, so erhält man in einer langsam verlaufenden Reaktion eine grau gefärbte Lösung, die ESR-inaktiv ist. Die drei Naphthylreste sind für das P-Atom offenbar zu voluminös und können eine für die Oxydation günstige räumliche Lage nicht einnehmen. Die teilweise Einebnung, die sicherlich großen Einfluß auf die Stabilität der oxydierten Verbindung ausübt, ist wahrscheinlich nicht möglich.

¹⁰⁾ G. SCHOFFA u. O. RISTAU, Exper. Techn. d. Physik 8, 217 (1960).

Das Arsin IX läßt sich unter den gleichen Bedingungen oxydieren und die grün gefärbte Lösung gibt ein schwaches ESR-Signal. Die Verbindung X verhält sich bei der Oxydation wie das Phosphin VII.

Alle Verbindungen (III, IV, V, VI, VIII, IX), die ein ESR-Signal geben, reagieren mit einer benzolischen Triphenylmethylradikallösung unter Entfärbung.

Die Tab. 1 gibt eine Übersicht über die Beobachtungen bei der Oxydation.

Tabelle 1
Oxydationsreaktion der Phosphine und Arsine
in o-Nitroanisol
10⁻⁴ Mol/l mit n/20 benzolischer AgClO₄-Lösung

Verbindung	Oxydationsgeschwindigkeit ¹¹⁾	Färbung	Trityl-Reaktion	ESR
I	—	—	—	—
II	24 Stunden	grün	—	—
III	10 Minuten	grün	+	+
IV	sofort	grün	+	+
V	1 Stunde	grün	+	+
VI	sofort	grün	+	+
VII	1 Stunde	grau	—	—
VIII	sofort	grün	+	+
IX	sofort	grün	+	+
X	1 Stunde	grau	—	—

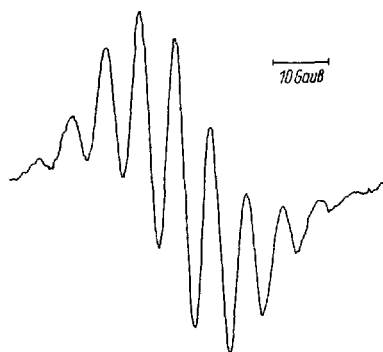


Abb. 1.

ESR-Spektrum des Tris-[p-dimethylaminophenyl]-phosphonium-perchlorats in o-Nitroanisol/Nitromethan 2:1 bei 105 °C

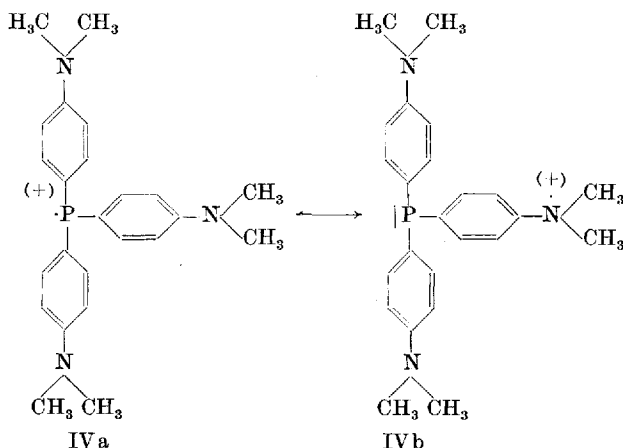
Mit einem hochauflösenden ESR-Spektrographen der Fa. Japan Electron Optics Lab. hatten wir die Gelegenheit, die Feinstruktur des Radikals IV zu untersuchen. Löst man das Phosphin IV in einem Gemisch von o-Nitroanisol/Nitromethan 2:1 in einer Konzentration von $\sim 10^{-4}$ Mol/l und gibt etwa die Hälfte des Oxydationsäquivalents an n/20 benzolischer Silberperchloratlösung zu, erhält man eine grün gefärbte Lösung. Durch diese Reaktionsmischung wird fünf Minuten ein Reinstickstoffstrom geleitet und das ESR-Signal bei 105 °C aufgenommen. Wie Abb. 1 zeigt, weist das

¹¹⁾ Darunter soll die Zeit zwischen der Zugabe des Oxydationsmittels und dem Eintreten der Färbung zu verstehen sein.

ESR-Spektrum 9 Linien auf. Nimmt man an, daß das ungepaarte Elektron sowohl mit den drei N-Atomen (Kernspin $I = 1$) als auch mit dem P-Atom (Kernspin $I = 1/2$) in Wechselwirkung steht, läßt sich das Spektrum zwanglos deuten. Bei einem Kopplungsparameter $a_p = 2a_N$ erhält man 9 Linien mit den Intensitätsverteilungen 1:3:7:10:12:10:7:3:1.

Die integrierten Werte des Spektrums stimmen mit den theoretischen Intensitätsverteilungen gut überein. Berechnungsansätze über den Einfluß der 18 Protonen der Methylgruppen führten zu keiner verbesserten Übereinstimmung mit den Meßergebnissen der Feinstruktur, so daß man diesen Einfluß offenbar vernachlässigen kann.

Unter Berücksichtigung des ESR-Spektrums kann man folgende mesomeren Grenzstrukturen (IVa und IVb) formulieren, wobei IVb selbstverständlich dreimal auftritt:



Auf Grund der Ergebnisse der Feinstrukturuntersuchung bei dem Radikal der Verbindung IV darf man wohl in den anderen Fällen (III, V, VI, VIII) annehmen, daß das Phosphoratom an der Lokalisierung des Elektrons beteiligt ist.

Das beobachtete ESR-Signal bei dem Arsin IX ist außerordentlich schwach. Um eindeutige Aussagen machen zu können, müßten erst noch genauere Messungen durchgeführt werden.

Bei allen Phosphinen und Arsinen, besonders aber bei der Substanz IV wurden umfangreiche Versuche unternommen, die paramagnetischen Oxydationsprodukte zu isolieren. Die anfallenden Harze erstarren lediglich glasartig und sind nicht zur Kristallisation zu bringen. Außerdem verloren bei dieser Bearbeitung die festen Produkte ihren Radikalcharakter. Alle Isolierungsversuche schlugen fehl.

Unsere Untersuchungen, besonders die ESR-Feinstruktur von IV in seiner oxydierten Form, zeigen, daß man dem Phosphor Radikalcharakter aufzwingen kann, und wir schließen uns hierbei der Formulierung von E. MÜLLER¹²⁾ an, daß dies durch eine Art „Hilfsradikal“ am P-Atom möglich ist. Das Dimethylanilin spielt also in unserem Fall IV die Rolle des „Hilfsradikals.“

Die Anregung für diese Arbeit stammt von Herrn Prof. Dr. O. NEUNHOEFFER.

Beschreibung der Versuche

Tris-[p-dimethylaminophenyl]-phosphin (IV)

Bei -20°C werden zu 0,18 Mol p-Dimethylaminophenyllithium¹³⁾ 8,24 g Phosphor-trichlorid in 30 ml Äther getropft. Man rührt 1 Stunde bei Zimmertemperatur und erhitzt 1 Stunde zum Sieden. Der Niederschlag wird abgesaugt, in verd. Salzsäure gelöst, in 10proz. Natronlauge gefällt, neutral gewaschen. Ausbeute: 18 g = 77% d. Th.

Umkristallisation aus Glykolmonomethyläther, F. 278–282°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{P}$ (391,5)	ber.: C 73,63; H 7,72; N 10,74; P 7,91;
	gef.: C 73,65; H 7,71; N 10,24; P 7,68.

Methojodid, F. 299–301°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{JN}_3\text{P}$ (533,5)	ber.: C 56,29; H 6,24;
	gef.: C 56,12; H 6,20.

Bis-[p-methoxyphenyl]-p-dimethylaminophenyl-phosphin (V)

Zu 0,4 Mol einer ätherischen Lösung von p-Methoxyphenylmagnesiumbromid¹⁴⁾ gibt man bei -15° 44,0 g p-Dimethylaminophenyldichlorphosphin⁵⁾ in 100 ml Äther gelöst. 1 Stunde wird bei Zimmertemperatur und 1 Stunde bei Siedetemperatur gerührt. Man zersetzt mit NH_4Cl -Lösung. Ausbeute nach Umkristallisation aus Äthanol: 26,3 g = 36% d. Th., F. 139–140°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$ (365,4)	ber.: C 72,31; H 6,62; N 3,83; P 8,48;
	gef.: C 72,57; H 6,64; N 3,72; P 8,22.

Bis-[p-methoxyphenyl]-p-dimethylaminophenyl-p-nitrobenzyl-phosphoniumbromid durch Umsatz von äquimolaren Mengen von (V) mit p-Nitrobenzylbromid in siedendem Benzol. F. 238–239° (Äthanol).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{P}$ (581,4)	ber.: C 59,90; H 5,20; N 4,82; P 5,33;
	gef.: C 59,45; H 5,27; N 4,72; P 5,14.

Bis-[p-dimethylaminophenyl]-p-methoxyphenyl-phosphin (VI)

Die ätherische Lösung von 0,32 Mol p-Dimethylaminophenyllithium¹³⁾ wird auf -20° gekühlt und dazu langsam 33,7g p-Methoxyphenyldichlorphosphin⁶⁾ in 70 ml Äther unter

¹²⁾ E. MÜLLER, H. EGGENSBERGER u. K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. **658**, 103 (1962).

¹³⁾ H. GILMAN, E. A. ZOELLNER u. W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

¹⁴⁾ F. G. MANN u. E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. (London) **1937**, 527.

Rühren zugegeben. Man hält das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei Zimmertemperatur und 1 Stunde bei Siedetemperatur. Die Kristalle werden in verd. HCl gelöst und in 10proz. Natronlauge wieder ausgefällt. Ausbeute: 47,2 g = 78% d. Th. Umkristallisation aus Äthanol. F. 173—175°.

$C_{23}H_{27}N_2OP$ (378,5) ber.: C 72,99; H 7,19; N 7,40; P 8,18;
gef.: C 73,27; H 7,20; N 7,59; P 7,93.

p-Nitrobenzylphosphonium-Verbindung: F. 254—256° (Äthanol).
 $C_{30}H_{33}BrN_3O_3P$ (594,5) ber.: C 60,61; H 5,59; N 7,07; P 5,21;
gef.: C 58,88; H 6,01; N 7,17; P 4,98.

Tris-[4-dimethylaminonaphthyl-(1)]-phosphin (VII)

4,0 g Magnesium werden mit Äthylbromid aktiviert, dann in 450 ml Äther mit 25,0 g 1-Brom-4-dimethylaminonaphthalin umgesetzt. Nach 5 Stunden hat die GRIGNARD-Lösung⁷⁾ einen Gehalt von 86%.

Die filtrierte GRIGNARD-Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit 3,84 g Phosphortrichlorid in 50 ml Äther langsam versetzt. 12 Stunden wird gerührt und zum Sieden erhitzt. Mit NH_4Cl wird zersetzt, abgesaugt, in k. HCl gelöst, in 10proz. NaOH gefällt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Glykolmonomethyläther erhält man 1,8 g = 12% der theoretischen Ausbeute. F. 305—308°.

$C_{36}H_{36}N_3P$ (541,7) ber.: C 79,83; H 6,70; N 7,76; P 5,72;
gef.: C 78,46; H 6,38; N 7,27; P 5,67.

Methojodid: F. 194—196° (Z) ber.: N 6,15;
gef.: N 5,90.

Tris-[p-dimethylaminobiphenyl]-phosphin (VIII)

Mit Äthylbromid werden 3,0 g Magnesiumspäne aktiviert und mit 200 ml abs. Tetrahydrofuran übergossen. Bei Siedetemperatur gibt man im Verlauf von 3 Stunden 32,3 g 4-Jod-4'-dimethylaminobiphenyl⁸⁾ zu. Nach 8 Stunden haben sich 55% des GRIGNARD-Reagenzes gebildet.

Man kühlt die nicht filtrierte GRIGNARD-Suspension auf -20° und gibt 2,5 g Phosphortrichlorid in 20 ml Tetrahydrofuran tropfenweise zu. Das Gemisch bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und wird dann noch 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wird filtriert und die Festsubstanz mit NH_4Cl behandelt. Das Phosphin wird in 5 N HCl gelöst in 10proz. NaOH gefällt. Ausbeute: 3,7 g = 32% d. Th.

Umkristallisation aus Dimethylformamid. F. 270—272° (Nadeln).

$C_{42}H_{42}N_3P$ (619,8) ber.: C 81,39; H 6,83; N 6,78; P 5,00;
gef.: C 79,94; H 7,46; N 7,32; P 4,75.

Methojodid: F. 348—352°.

$C_{43}H_{45}N_3JP$ ber.: N 5,52;
gef.: N 5,37.

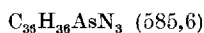
Tris-[p-dimethylaminophenyl]-arsin (IX)

Die ätherische Lösung von 90 mMol p-Dimethylaminophenyllithium¹³⁾ wird auf -20° gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren die Mischung von 5,4 g Arsen-trichlorid in 30 ml Äther. Die Suspension bleibt 1 Stunde bei Zimmertemperatur und wird 2 Stunden zum Sie-

den erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand mit 20 ml Methanol und danach mit Wasser zersetzt. Umkristallisation aus viel Äthanol. Ausbeute nach Umkristallisation: 6,3 g = 21% d. Th., F. 240–242° [Lit.⁹⁾: F. 240°].

Tris-[4-dimethylaminonaphthyl-(1)]-arsin (X)

Wie bei (VII) beschrieben, bereitet man sich 90 mMol GRIGNARD-Lösung. Zu der siedenden Lösung gibt man unter Rühren 5,4 g Arsen-trichlorid in 30 ml Äther tropfenweise zu. Weitere 6 Stunden wird zum Sieden erhitzt. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand mit NH_4Cl zersetzt. Man löst die Kristalle in verd. HCl und fällt in 10proz. NaOH aus. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dimethylformamid 5,0 g = 35% d. Th., F. 339–342°. [Lit.¹⁵⁾: F. 148°].



ber.: C 73,84; H 6,20; N 7,17;

gef.: C 73,30; H 6,42; N 7,49.

Bis-[2,6-dimethyl-4-N,N-dimethylaminophenyl]-phosphin und Bis-[2,6-dimethyl-4-N,N-dimethylaminophenyl]-phosphinigsäure

a) 2,6-Dimethyl-4-N,N-dimethylamino-brombenzol

In 100 ml Eisessig werden 30 g sym. Dimethylxylylidin¹⁶⁾ gelöst. Im Verlauf von 1¹/₂ Stunden gibt man die Mischung von 32 g Brom in 30 ml Eisessig tropfenweise zu. Man läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Mit Eis/Natronlauge wird neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Ausbeute: 40,2 g = 88% d. Th.

Umkristallisation aus Methanol/Wasser. F. 30–31°.



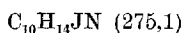
ber.: C 52,65; H 6,19; N 6,14;

gef.: C 52,89; H 6,26; N 6,29.

b) 2,6-Dimethyl-4-N,N-dimethylamino-jodbenzol

60 g sym. Dimethylxylylidin¹⁶⁾ werden in 350 ml Eisessig gelöst. 48,0 g Jod und 8,0 g Jodsäure werden pulverisiert und gemischt. Die eisgekühlte Lösung wird gerührt und innerhalb von 2¹/₂ Stunden das Gemisch Jod/Jodsäure zugegeben. Noch weitere 15 Stunden wird gerührt. Man filtriert von nicht umgesetztem Jodierungsmittel, gießt auf Eis/Natronlauge. Mit 300 ml Äther wird aufgenommen, wäscht zweimal mit verd. NaOH, einmal mit Natriumdithionitlösung und Wasser. Vom Äther wird abgedampft. Das braun gefärbte Rohprodukt entsteht in 80proz. Ausbeute = 88,6 g.

Die Umkristallisation aus Äthanol muß sehr vorsichtig erfolgen, da sonst die gesamte Menge verharzt. F. 54,5–55,5°.



ber.: C 43,65; H 5,13;

gef.: C 43,60; H 4,93.

c) 2,6-Dimethyl-4-N,N-dimethylamino-phenylmagnesiumjodid und

Umsatz mit Phosphortrichlorid

In einem kalibrierten Reaktionsgefäß werden 3,2 g Magnesiumspäne mit Äthylbromid aktiviert. Danach übergießt man mit 250 ml absolutem Tetrahydrofuran. 27,5 g = 0,1 Mol

¹⁵⁾ P. S. VARMA, K. S. V. RAMAN u. K. M. YASHODA, J. Indian chem. Soc. **16**, 515 (1939). Der angegebene Schmelzpunkt muß ein Irrtum sein.

¹⁶⁾ O. DIELS u. K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 722 (1927).

des Jodbenzols werden in 100 ml abs. THF gelöst und $\frac{1}{3}$ davon sofort den Magnesiumspänen zugesetzt. Man erhitzt zum Sieden, und nachdem die Reaktion eingesetzt hat, gibt man die restliche Menge des Halogenids im Verlauf von 2 Stunden zu. Nach insgesamt 3 Stunden zeigt die Gehaltsbestimmung, daß sich 95% des GRIGNARD-Reagenzes gebildet haben.

Diese 95 mMol GRIGNARD-Lösung werden mit Eis gekühlt und 30 mMol = 4,1 g Phosphortrichlorid in 30 ml abs. THF tropfenweise zugegeben. Man rührt 2 Stunden bei Zimmertemperatur und erhitzt 5 Stunden zum Sieden. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand mit NH_4Cl -Lösung zersetzt. Dabei beobachtet man die Wasserstoffentwicklung aus dem überschüssigen Magnesium. Nach Filtration wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Man kann zwei Kristallfraktionen isolieren.

1. Fraktion: Bis-[2,6-dimethyl-4-N,N-dimethylaminophenyl]-phosphin.
Glänzende, verfilzte Nadeln. F. 121–123°. P–H-Bande: 2340 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ (328,4) ber.: C 73,16; H 8,90; N 8,53; P 9,43;
gef.: C 73,29; H 8,99; N 8,53; P 8,66.

Durch weiteren Zusatz von Wasser kann man aus der Mutterlauge die 2. Fraktion gewinnen.

2. Fraktion: Bis-[2,6-dimethyl-4-N,N-dimethylaminophenyl]-phosphinigsäure · H_2O .

Lichtbrechende Prismen. F. 154–156°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (362,4) ber.: C 66,27; H 8,62; P 8,55;
gef.: C 66,79; H 8,61; P 8,55.

Für die Durchführung der ESR-Messungen danken wir Herrn O. RISTAU, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Medizin und Biologie, Abt. Pharmakologie, Berlin-Buch. Für die Untersuchungen mit dem ESR-Gerät der Japan Electron Optics Lab. danken wir Herrn Dr. K. ULBERT und Herrn SMEJTEC, Akademie der Wissenschaften der ČSSR, Institut für makromolekulare Chemie, Prag.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität (Direktor: Prof. Dr. H. HILGETAG).

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1965.