

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SPEKTROSKOPISCHE SUBSTITUENTENKONSTANTEN, VI SYNTHESE UND UV-SPEKTREN VON 4-PIPERIDINO-PHENYL-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN

G. P. Schiemenz<sup>a</sup>; M. Finzenhagen<sup>a</sup>; P. Nielsen<sup>a</sup>

<sup>a</sup> institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland

**To cite this Article** Schiemenz, G. P. , Finzenhagen, M. and Nielsen, P.(1985) 'SPEKTROSKOPISCHE SUBSTITUENTENKONSTANTEN, VI SYNTHESE UND UV-SPEKTREN VON 4-PIPERIDINO-PHENYL-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 21: 3, 253 — 257

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648508077666

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077666>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## SPEKTROSKOPISCHE SUBSTITUENTEN- KONSTANTEN, VI\* SYNTHESE UND UV-SPEKTREN VON 4-PIPERIDINO- PHENYL-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN

G. P. SCHIEMENZ, M. FINZENHAGEN und P. NIELSEN

*Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland*

*(Received August 30, 1984)*

Triarylphosphines containing 4-piperidinophenyl rings are conveniently prepared by PO-activated nucleophilic aromatic substitution of fluorine by piperidine and subsequent reduction of the phosphine oxides. The UV spectra of the 4-piperidinophenyl-phosphorus compounds closely resemble those of the analogous dimethylanilines. Spectroscopic substituent constants are obtained by application of the Doub-Vandenbelt equation.

Triarylphosphine mit 4-Piperidinophenyl-Ringen sind durch PO-aktivierte nukleophile aromatische Substitution von Fluor durch Piperidin bequem zugänglich; die Phosphine entstehen durch Reduktion der Phosphinoxide. Die UV-Spektren der 4-Piperidinophenyl-phosphor-Verbindungen sind denen der analogen Dimethylaniline sehr ähnlich. Mit Hilfe der Doub-Vandenbelt-Gleichung werden spektroskopische Substituentenkonstanten gewonnen.

Wir hatten früher gefunden, daß die UV-Hauptbande von Anilinen und Dimethylanilinen durch phosphorhaltige Substituenten in 4-Stellung bathochrom verschoben wird.<sup>1,2</sup> Das Phänomen ließ sich mit Hilfe der Doub-Vandenbelt-Gleichung<sup>3</sup> beschreiben und lieferte für die Substituentenkonstanten  $\delta\lambda_0^X$  Werte, die für mittelstarke mesomere Elektronenakzeptoren typisch sind. Wir wollten mit dieser Methode die Bindungsverhältnisse in 4-donator-4'-akzeptor-substituierten aromatischen Phosphorverbindungen untersuchen, zogen es aber aus präparativen Gründen vor, als Donatorsubstituenten anstelle von  $H_2N-$ ,  $(CH_3)_2N-$  die Piperidino-Gruppe zu wählen. Da bei Anilinen die Parameter der Doub-Vandenbelt-Gleichung merklich von den Substituenten am Stickstoff abhängen,<sup>4</sup> mußten wir die Daten für 4-substituierte Piperidinobenzole bestimmen. Auf Phosphorverbindungen mit mehr als einem Aryl-Rest ist die Doub-Vandenbelt-Gleichung nur anwendbar, wenn der Phosphor zwischen den Ringen als Konjugationssperre wirkt. Um diese Prämisse zu überprüfen, benötigten wir Phosphorverbindungen mit mehreren 4-Piperidinophenyl-Resten. Da der Chalkogenid-Phosphor die nukleophile Substitution von Fluor in 4-Stellung ermöglicht,<sup>5</sup> hatten wir aus **1a** und Piperidin **1d** herstellen können; Reduktion des Oxids mit Trichlorsilan führte zum Phosphin **2d**. Die gleiche Reaktion bei **1b, c** gab nun über die Oxide **1e, f** die Phosphine **2e, f**, die mit Schwefel zu den Sulfiden **3e, f** und mit Methyliodid zu den Methiodiden **4e, f**

\*5. Mitteil.: loc. cit.<sup>2</sup>

reagierten.

	X	R	n	R	n
(4-R · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> X(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3-n</sub> 1-4	1 P(O)	a	F 1	d	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N 1
	2 $\bar{P}$	b	F 2	e	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N 2
	3 P(S)	c	F 3	f	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N 3
	4 $^{\oplus}P(CH_3)I^{\ominus}$				

Die UV-Spektren einiger phosphorfreier Piperidinobenzole zeigten in Methanol das von den analogen Dimethylanilinen bekannte Bild<sup>6</sup> (Tabelle I). Die Hauptbande, im Dimethylanilin und im Piperidinobenzol fast lagegleich, wird durch 4-Substituenten ohne —M-Effekt nur wenig beeinflusst. —M-Substituenten in 4-Stellung bewirken eine kräftige Bathochromverschiebung, die bei den Piperidinobenzolen geringfügig stärker ist als bei den Dimethylanilinen. Effenberger *et al.*<sup>7</sup> hatten den gleichen Effekt bei der Dialkylanilin-Hauptbande ( $\lambda > 400$  nm) von 4-R<sub>2</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO (R<sub>2</sub>N— = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N—) beobachtet, ihn hier allerdings einer Anomalie des Piperidino-Restes zugeschrieben, weil sie für die Donatorqualitäten von R<sub>2</sub>N— allgemein die Abfolge Pyrrolidino > Dimethylamino > Piperidino > Morpholino aufstellten. Diese basiert aber im wesentlichen auf Eigenschaften des

TABELLE I  
UV-Daten der Piperidinobenzole 4-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X (in CH<sub>3</sub>OH)

Verbindung Nr.	X	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}/n$	$\delta\lambda_0^X$
—	H	251	8850	8850	24.04 <sup>a</sup>
—	CH <sub>3</sub>	246	8950	8950	29.6 <sup>b</sup>
—	OCH <sub>3</sub>	237	13500	13500	36.8 <sup>b</sup>
—	Br	261	5800	5800	31.5 <sup>b</sup>
—	CN	297.5	25600	25600	43.9 <sup>a</sup>
—	COCH <sub>3</sub>	335	26850	26850	63.3 <sup>a</sup>
—	CHO	342	32000	32000	68.8 <sup>a</sup>
—	NO <sub>2</sub>	391	38600	38600	91.6 <sup>a</sup>
2d	$\bar{P}(C_6H_5)_2$	285	24300	24300	39.62 <sup>c</sup>
1d	$P(O)(C_6H_5)_2$	290	27100	27100	42.06 <sup>c</sup>
3d	$P(S)(C_6H_5)_2$	291	23700	23700	42.55 <sup>c</sup>
4d	$P^{\oplus}(CH_3)(C_6H_5)_2I^{\ominus}$	305	23400	23400	49.40 <sup>c</sup>
2e	$\bar{P}(C_6H_5)(C_6H_4NC_5H_{10-4})$	287	47500	23750	40.60 <sup>c</sup>
1e	$P(O)(C_6H_5)(C_6H_4NC_5H_{10-4})$	291	49100	24550	42.55 <sup>c</sup>
3e	$P(S)(C_6H_5)(C_6H_4NC_5H_{10-4})$	292	52000	26000	43.04 <sup>c</sup>
4e	$P^{\oplus}(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_4NC_5H_{10-4})I^{\ominus}$	310	57300	28650	51.84 <sup>c</sup>
2f	$\bar{P}(C_6H_4NC_5H_{10-4})_2$	291	65100	21700	42.55 <sup>c</sup>
1f	$P(O)(C_6H_4NC_5H_{10-4})_2$	291	80300	26750	42.55 <sup>c</sup>
3f	$P(S)(C_6H_4NC_5H_{10-4})_2$	292	82200	27400	43.04 <sup>c</sup>
4f	$P^{\oplus}(CH_3)(C_6H_4NC_5H_{10-4})_2I^{\ominus}$	307	101400	33800	50.37 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Wert von Doub und Vandenbelt,<sup>3</sup> für die Berechnung von Gl. (1) benutzt.

<sup>b</sup>Wert von Doub und Vandenbelt,<sup>3</sup> wegen "falscher" Substituentenkombination nicht zur Berechnung von Gl. (1) benutzt.

<sup>c</sup>Aus  $\lambda_{\max}(CH_3OH)$  mit Hilfe von Gl. (1) berechnet.

n = Zahl der (4-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-Reste pro Molekel.

Grundzustands (und zwar bevorzugt von 1-X-2,4,6-Tris(dialkylamino)benzolen)<sup>8</sup> und braucht deswegen nicht für die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem optischen Anregungszustand von 1-X-4-Dialkylaminobenzolen zu gelten. Unser Ergebnis zeigt, daß es sich nicht um eine Besonderheit der Nitroso-Verbindungen handelt.

Die Daten der Piperidine  $4\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{H}$  und —M-Substituenten (CN,  $\text{COCH}_3$ , CHO,  $\text{NO}_2$ ) gaben mit den Substituentenkonstanten  $\delta\lambda_0^{\text{X}}$  von Doub und Vandenbelt<sup>3</sup> durch Ausgleichsrechnung<sup>9</sup> die Korrelationsgleichung (1), die mit dem Korrelationskoeffizienten  $r > 0.99$  nach Jaffé<sup>9</sup> "ausgezeichnet" und den Gleichungen für die Aniline<sup>10</sup> und die Dimethylaniline<sup>11</sup> sehr ähnlich ist.

$$\delta\lambda_0^{\text{X}} = 0.489 \cdot \lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH}) - 99.69 \quad (1)$$

$$\text{Korrelationskoeffizient } r = 0.999$$

$$\text{Standardabweichung } s(\delta\lambda_0^{\text{X}}) = 1.53 \text{ nm}$$

Zum Vergleich:

$$\delta\lambda_0^{\text{X}} = 0.490 \cdot \lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH}) - 90.36 (\text{Aniline}^{10})$$

$$\delta\lambda_0^{\text{X}} = 0.504 \cdot \lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH}) - 103.22 (\text{Dimethylaniline}^{11})$$

Bei den phosphor-substituierten Piperidinobenzolen hängt innerhalb einer Stoffklasse die Bandenlage nicht nennenswert von der Zahl der  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen ab, und  $\lambda_{\text{max}}$  ist annähernd der Zahl dieser Gruppen proportional. Dieses Verhalten erweist den Phosphor überall als Konjugationssperre für den zu dieser Bande gehörenden Chromophor; Gl. (1) darf also angewendet werden.

Die  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte geben mit Gl. (1)  $\delta\lambda_0^{\text{X}}$ -Werte, die wie bei den Anilinen und Dimethylanilinen in dem für mäßig starke —M-Substituenten typischen Bereich liegen. Die Abstufung ist  $\bar{\text{P}} \approx \text{P}(\text{O}) \approx \text{P}(\text{S}) < \text{P}^+(\text{CH}_3)$  und stimmt damit mit der bei den anderen Anilinen gefundenen etwa überein; die  $\delta\lambda_0^{\text{X}}$ -Werte sind geringfügig größer als dort gefunden. Entsprechend der Erwartung gleichen mithin die Bindungsverhältnisse in den 4-P-substituierten Piperidinobenzolen denen in den analogen Anilinen und Dimethylanilinen.

*Beschreibung der Versuche.* Die Schmelzpunkte wurden in einem Gerät nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit den folgenden Geräten gemessen: UV: Zeiss DMR 10, in Methanol. Bei den Phosphinen und Phosphinsulfiden sind wegen der geringen Löslichkeit die Einwaagen und damit die  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte nicht genau; auch bei den nicht kristallinen Verbindungen handelt es sich bei  $\epsilon_{\text{max}}$  nur um ca.-Werte. <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 390 (90 MHz), gegen  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  als inneren Standard. Die Kopplungskonstanten wurden z.T. gespreizten Spektren entnommen; die Dezimale der Hz-Werte ist geschätzt (Abstufung: 0.0, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 Hz usw.). Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) wurde durch Filtration über basisches Aluminiumoxid gereinigt. Die Elementaranalysen wurden (nur von kristallinen Präparaten) bei M. Beller/Göttingen und Dr. Pascher/Bonn ausgeführt.

#### (Phenyl)di(4-piperidinophenyl)phosphin und Derivate (1–4e)

**Oxid 1e.** Eine Mischung von 8.35 g (26.6 mmol) **1b**,<sup>12,13</sup> 5.66 g (53.4 mmol) Natriumcarbonat, 13 ml (132 mmol) Piperidin und 50 ml HMPT wurde bei 100–105°C gerührt. Nach 65 h wurden noch 10 ml und nach weiteren 24 h abermals 5 ml Piperidin zugegeben. Farblose, zerfließliche, leicht wasserlösliche Kristalle (Piperidinium-fluorid oder -hydrogendifluorid,<sup>14</sup> Schmp. 72°C im abgeschmolzenen Röhrchen) schieden sich im Kühler ab. Nach 115 h Reaktionsdauer wurde die erkaltete Lösung in Wasser gegossen und die Mischung mit Benzol ausgeschüttelt. Diesem wurden die basischen Komponenten durch

Ausschütteln mit 2N HCl entzogen. Die saure Wasserphase wurde mit 5N NaOH alkalisch gestellt und dann mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Benzols hinterblieb ein rotes Öl, das in Methylenchlorid/Ethylacetat (1 : 1) über Kieselgel (150 g, Ø 4 cm) filtriert wurde: 8.11 g (69%) **1e**, farbl. zähes Öl.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.62 (s; 12 H, N—C—CH<sub>2</sub> und N—C—C—CH<sub>2</sub>), 3.25 (t, breit; 8 H, N—CH<sub>2</sub>), 6.87 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.3 Hz; 4 H, Aromaten-3,5-H), 7.3–7.8 (m; 9 H, Aromaten-H).

**Phosphin 2e.** Eine Lösung von 5.01 g (11.3 mmol) **1e** und 10 ml (99 mmol) Trichlorsilan in 100 ml Benzol/Chloroform (1 : 1) wurde 26 h zum Sieden erhitzt und dann bei 0°C mit 30proz. Natronlauge hydrolysiert, die Wasserphase abgetrennt und viermal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingedampft; der Rückstand (4.43 g) kristallisierte aus Methanol: 3.14 g (65%) **2e**, Schmp. 106–107°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 1.58 (s; 12 H, N—C—CH<sub>2</sub> und N—C—C—CH<sub>2</sub>), 3.17 (t, breit; 8 H, N—CH<sub>2</sub>), 6.85 (d,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 7.8 Hz,  $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ -Kopplung nicht aufgelöst; 4 H, Aromaten-3,5-H), 7.0–7.3 (m; 9 H, Aromaten-H).  $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}$  (428.6) Ber.: N, 6.54; P, 7.23. Gef.: N, 6.47; P, 6.92.

**Sulfid 3e aus 2e.** Eine Lösung von 647 mg (1.41 mmol) **2e** und 54 mg ( $\frac{1}{8}$  · 1.69 mmol S<sub>8</sub>) Schwefel in 30 ml Benzol wurde 5.5 h zum Sieden erhitzt und dann eingedampft. Aus einer Methanol-Lösung des Rückstands kristallisierten 560 mg (81%) farbl. **3e**, Schmp. 134–136°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 1.60 (s; 12 H, N—C—CH<sub>2</sub> und N—C—C—CH<sub>2</sub>), 3.27 (t, breit; 8 H, N—CH<sub>2</sub>), 6.92 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 8.8 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.0 Hz; 4 H, Aromaten-3,5-H), 7.4–7.9 (m; 9 H, Aromaten-H). **3e aus 3b:** **2b**<sup>12</sup> gab mit äquimolaren Mengen Schwefel in siedendem Benzol das Sulfid **3b**, Schmp. 90° C (aus Methanol), Schmp. (Lit.)<sup>13</sup> 110°C (aus Ethanol; vermutlich Polymorphie, die bei Phosphinchalkogeniden verbreitet ist<sup>5,15</sup>).  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{PS}$  (330.3) Ber.: S, 9.71. Gef.: S, 9.73.

Analog der Umsetzung **1b** → **1e** reagierte **3b** mit Piperidin in HMPT bei 100–110°C in 24 h zu 84% **3e**, Schmp. 136–137°C (aus Chloroform/Methanol).  $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PS}$  (460.6) Ber.: N, 6.08; S, 6.95. Gef.: N, 6.17; S, 6.96. Molmasse 468 (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ). Wurde die Reaktion bereits nach 6.5 h abgebrochen, so wurden neben 11% **3e** 41% (4-Fluorphenyl)(phenyl)(4-piperidinophenyl)phosphinsulfid isoliert, Schmp. 158–159°C (aus Methanol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.64 (s; 6 H, N—C—CH<sub>2</sub> und N—C—C—CH<sub>2</sub>), 3.29 (t, breit; 4 H, N—CH<sub>2</sub>), 6.8–7.9 (m; 13 H, Aromaten-H), dabei 6.90 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.5 Hz; Aromaten-3,5-H).  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{FNPS}$  (395.5) Ber.: N, 3.54; S, 8.11. Gef.: N, 3.65; S, 8.55. Molmasse 400 (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ).

**2b** reagierte in 8 h bei 210°C mit Piperidin in HMPT nicht zu **2e**; Ausb. 25% (4-Fluorphenyl)(phenyl)-(4-piperidinophenyl)phosphin, Schmp. 89–90°C (aus Methanol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.63 (s; 6 H, N—C—CH<sub>2</sub> und N—C—C—CH<sub>2</sub>), 3.20 (t, breit; 4 H, N—CH<sub>2</sub>), 6.8–7.4 (m; 13 H, Aromaten-H), dabei 6.92 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = ca. 2.5 Hz,  $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ -Kopplung schlecht aufgelöst; Aromaten-3,5-H).  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{FNP}$  (363.4) Ber.: N, 3.85. Gef.: N, 3.75.

**Methoiodid 4e.** Aus einer Lösung von 123 mg (0.287 mmol) **2e** und 0.1 ml Methyljodid in 15 ml Benzol schied sich bei Raumtemp. öliges **4e** aus. Nach 18 h wurde die Benzolphase abgegossen und das Öl zweimal mit heißem Benzol gewaschen. Nach Abpumpen von Solvensresten verblieben 143 mg (87%) **4e** als fester, nicht kristalliner, farbl. Schaum. Der Ort der Quartärisierung ergibt sich aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.66 (s; 12 H, N—C—CH<sub>2</sub> und N—C—C—CH<sub>2</sub>), 2.76 (d,  $^2J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 13 Hz; 3 H, P—CH<sub>3</sub>), 3.39 (t, breit; 8 H, N—CH<sub>2</sub>), 6.96 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.5 Hz; 4 H, Aromaten-3,5-H), 7.2–7.8 (m; 9 H, Aromaten-H).

#### *Tri(4-piperidinophenyl)phosphin und Derivate (1–4f)*

**Oxid 1f.** 7.03 g (21.2 mmol) **1c**,<sup>16</sup> 25 ml (253 mmol) Piperidin, 6.0 g (57 mmol) Natriumcarbonat und 30 ml HMPT wurden 92 h auf 100–105°C erhitzt; nach 78 h wurden zum Ersatz heraussublimierten Piperidiniumfluorids weitere 5 ml Piperidin zugegeben. Aufarbeitung, wie für **1e** beschrieben, führte zu 7.12 g (64%) eines Kristallisats (Schmp. 210–230°C), das nach DC noch Anteile von (Aryl)(4-fluorphenyl)(4-piperidinophenyl)phosphinoxid enthält. Deswegen wurden 2.81 g abermals mit 5 ml Piperidin in 25 ml HMPT 25 h auf 105°C erhitzt. Nach Aufarbeitung, wie beschrieben, langwieriger Chromatographie an 50 g Kieselgel in Methylenchlorid/Ethylacetat (10 : 1) und Umkristallisation aus Benzol/Petrolether fielen 615 mg farbl. Kristalle (Schmp. 229–236°C/Zers.) und als Rückstand der Mutterlauge 2.27 g rotbraunes Produkt an, das für die Folgereaktionen eingesetzt wurde.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.61 (s; 18 H, N—C—CH<sub>2</sub> und N—C—C—CH<sub>2</sub>), 3.23 (t, breit; 12 H, N—CH<sub>2</sub>), 6.83 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.3 Hz; 6 H, Aromaten-3,5-H), 7.46 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 8.5 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 11.3 Hz; 6 H, Aromaten-2,6-H). MS (70 eV): m/e = 527 ( $\text{M}^+$ ).  $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{OP}$  (527.7) Ber.: N, 7.96; P, 5.87. Gef.: N, 7.83; P, 5.55.

**Phosphin 2f.** 2.26 g (4.29 mmol) **1f** wurden in 70 ml Benzol/50 ml Chloroform 8 h mit 5 ml Trichlorsilan zum Sieden erhitzt. Nach 14-stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde die Mischung mit weiteren 3 ml  $\text{HSiCl}_3$  versetzt, noch 4 h zum Sieden erhitzt und dann aufgearbeitet, wie für **2e** beschrieben: 1.74 g braunes Öl, aus dessen Methanol-Lösung 1.07 g (49%) **2f** (Schmp. 192–195°C) kristallisierten. Umkristallisation aus Ethanol erhöhte den Schmp. auf 195–196°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.60 (s; 18 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$  und  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 3.17 (t, breit; 12 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 6.85 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 1.3 Hz; 6 H, Aromaten-3,5-H), 7.20 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 8.8 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 7.3 Hz; 6 H, Aromaten-2,6-H).  $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{P}$  (511.7) Ber.: N, 8.21; P, 6.05. Gef.: N, 8.06; P, 6.48.

Aus **2c**<sup>16</sup> und Piperidin in HMPT (10 h, 210°C) war **2f** nicht zugänglich; isoliert wurden 33% Di(4-fluorphenyl)(4-piperidinophenyl)phosphin, Schmp. 90–92°C (aus Methanol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.62 (s; 6 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$  und  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 3.19 (t, breit; 4 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 6.8–7.5 (m, im Hochfeldbereich dd, schlecht aufgelöst, der 3,5-H; 12 H, Aromaten-H).  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NP}$  (381.4) Ber.: N, 3.67. Gef.: N, 3.66.

**Sulfid 3f aus 2f.** 292 mg (0.57 mmol) **2f** und 24 mg ( $\frac{1}{8} \cdot 0.75$  mmol  $\text{S}_8$ ) Schwefel reagierten in 30 ml Benzol (10 h Rückfluß) zu **3f**, aus dessen Methanol-Lösung 257 mg (83%) kristallisierten; Schmp. 221–222°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.62 (s; 18 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$  und  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 3.24 (t, breit; 12 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 6.85 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 2.3 Hz; 6 H, Aromaten-3,5-H), 7.54 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 12.5 Hz; 6 H, Aromaten-2,6-H).  $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{PS}$  (543.8) Ber.: C, 72.89; H, 7.79; N, 7.73; S, 5.90. Gef.: C, 72.70; H, 7.77; N, 7.67; S, 6.24.

Bei der Reaktion von **3c**<sup>16</sup> mit Piperidin in HMPT (6 h, 100–105°C) wurde kein **3f**, sondern 51% Di(4-fluorphenyl)(4-piperidinophenyl)phosphinsulfid erhalten; Schmp. 144–145°C (aus Chloroform/Methanol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.64 (s; 6 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$  und  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 3.29 (t, breit; 4 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 6.8–7.9 (m; 12 H, Aromaten-H), dabei 6.91 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 2.5 Hz; Aromaten-3,5-H). Der Fluor-Gehalt äußerte sich hier und in allen anderen 4-Fluorphenyl-phosphor-Verbindungen in einem besonders signalreichen Aromatenbereich ( $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ -Kopplungen).  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NPS}$  (413.5) Ber.: N, 3.39; S, 7.75. Gef.: N, 3.24; S, 7.51. Molmasse 415 (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ).

**Methoiodid 4f.** Eine Lösung von 99 mg (0.194 mmol) **2f** und 0.1 ml Methyljodid stand 24 h bei Raumtemp. und wurde dann eingedampft. Es verblieben 120 mg (95%) **4f** als leicht gelblicher, fester Schaum.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.67 (s; 18 H,  $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2$  und  $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$ ), 2.57 (d,  $^2J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 13.3 Hz; 3 H,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 3.38 (t, breit; 12 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ), 6.96 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 2.8 Hz; 6 H, Aromaten-3,5-H), 7.35 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 12.0 Hz; 6 H, Aromaten-2,6-H).  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und dünnstschichtchromatographisch war kein **2f**-Gehalt erkennbar.

## LITERATUR

1. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 2729.
2. G. P. Schiemenz, *Liebigs Ann. Chem.*, **752**, 30 (1971).
3. L. Doub und J. M. Vandenbelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2714 (1947).
4. Vgl. loc. cit.<sup>3</sup> mit G. P. Schiemenz, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1735 (1968).
5. G. P. Schiemenz und M. Finzenhagen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 2126.
6. G. P. Schiemenz, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 439 (1969).
7. P. Fischer, W. Kurtz und F. Effenberger, *Chem. Ber.*, **107**, 1305 (1974).
8. F. Effenberger, P. Fischer, W. W. Schoeller und W.-D. Stohrer, *Tetrahedron*, **34**, 2409 (1978).
9. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953); vgl. G. P. Schiemenz, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 465 (1968).
10. G. P. Schiemenz und K. Röhlk, *Chem. Ber.*, **104**, 1722 (1971), Gl. (1).
11. G. P. Schiemenz<sup>6</sup>, Gl. (38).
12. R. F. de Ketelaere, E. G. Claeys und G. P. van der Kelen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80**, 253 (1971).
13. R. F. de Ketelaere, G. P. van der Kelen und Z. Eeckhaut, *Phosphorus*, **5**, 43 (1974).
14. Zur Stabilität des  $\text{HF}_2^-$ -Ions in Gegenwart von Basen (hier:  $\text{H}_2\text{O}$ ) vgl. G. T. Hefter, *Polyhedron*, **3**, 75 (1984).
15. Vgl. z.B. G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.*, **99**, 504 (1966) und loc. cit.<sup>2</sup> Für **2d** fanden wir inzwischen den Schmp. 96–97°C; vgl. loc. cit.<sup>5</sup>
16. H. Schindlbauer, *Chem. Ber.*, **100**, 3432 (1967).