

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>

AROMATISCHE PHOSPHINE MIT SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG, XVIII TERTIÄRE PHOSPHINE MIT AKZEPTOR- UND DONATOR-SUBSTITUIERTEN ARYL-RESTEN

G. P. Schiemenz^a, P. Nielsen^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland

To cite this Article Schiemenz, G. P. and Nielsen, P. (1985) 'AROMATISCHE PHOSPHINE MIT SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG, XVIII TERTIÄRE PHOSPHINE MIT AKZEPTOR- UND DONATOR-SUBSTITUIERTEN ARYL-RESTEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 21: 3, 267 – 276

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508077668

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077668>

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.

AROMATISCHE PHOSPHINE MIT SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG, XVIII[†] TERTIÄRE PHOSPHINE MIT AKZEPTOR- UND DONATOR-SUBSTITUIERTEN ARYL-RESTEN

G. P. SCHIEMENZ und P. NIELSEN

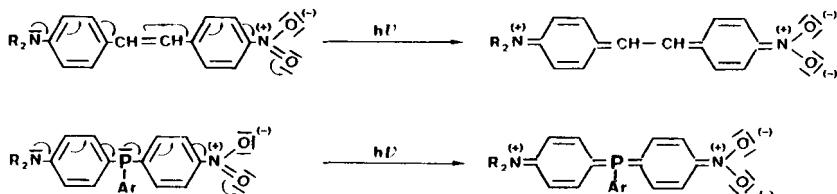
Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland

(Received August 30, 1984)

Triaryl-phosphines, -phosphine chalkogenides and -(methyl)phosphonium iodides with 4-nitro and 4-piperidino substituents were synthesized by nucleophilic aromatic substitution of 4-fluorine by nitrite and piperidine. Their UV-VIS spectra can be rationalized as the result of the overlap of the independent absorption bands of the aryl groups as isolated chromophores. An additional long wavelength absorption is due to a charge transfer excitation between a donor- and an acceptor-substituted aryl group. There is no indication of a through-conjugation across phosphorus.

Triaryl-phosphine, -phosphinchalkogenide und -(methyl)phosphoniumiodide mit 4-Nitro- und 4-Piperidino-Gruppen wurden durch nucleophile aromatische Substitution von 4-Fluor durch Nitrit und Piperidin hergestellt. Ihre UV-VIS-Spektren lassen sich als Folge der Überlagerung der Banden der voneinander unabhängigen Aryl-Reste verstehen; eine langwellige Flanke röhrt von einem charge transfer-Übergang zwischen je einem donator- und akzeptor-substituierten Aryl-Rest her. Hinweise auf eine Durchkonjugation über den Phosphor hinweg fehlen.

In 4-P-substituierten Anilinen und Dialkylanilinen verschiebt der Phosphin-, Phosphinchalkogenid- und Onium-Phosphor die (Dialkyl-)Anilin-Hauptbande in einer für -M-Substituenten typischen Weise bathochrom.¹⁻³ Diaryl-(4-nitro-phenyl)-phosphine habe eine langwellige UV-VIS-Absorptionsbande, in der sich ein +M-Effekt des Phosphin-Phosphors ausdrückt.⁴ Würden beide Strukturmerkmale vereinigt, so sollte der Phosphin-Phosphor innerhalb einer Molekel sowohl einen Elektronenakzeptor- als auch einen Elektronendonatoreffekt ausüben. In der herkömmlichen Formulierung der Elektronenanregung durch Valenzstrichformeln⁵ käme so eine formale Ähnlichkeit mit dem 4-Dialkylamino-4'-nitro-stilben zustande, jedoch stellt sich die Frage, ob der Phosphor wie dort die Vinylen-Brücke eine Durchkonjugation zwischen der Dialkylamino- und der Nitro-Gruppe gestattet.



Eine solche sollte sich ggf. in einer langwelligen UV-VIS-Bande äussern, jedoch war nach den Erfahrungen mit Dialkyl(aryl)phosphinen^{6,7} und den Diaryl(4-nitrophenyl)phosphinen⁴ damit zu rechnen, dass diese nicht die bei $\pi-\pi^*$ -Übergängen

gewohnte Intensität erreichen würde, weil ein Grossteil der Moleküle sich in einer für die Beteiligung des \bar{P} -Elektronenpaares ungünstigen Konformation befände. Freilich könnte eine solche Durchkonjugation mit einem Energiegewinn verbunden sein, der die relative Population des entsprechenden Konformeren erhöht.

Tertiäre (4-Dialkylamino-phenyl)(4-nitro-phenyl)phosphine waren bislang nicht zugänglich. Wir hatten jedoch in den 4-Fluor-phenylphosphinoxiden **1a, b** das Fluor vollständig oder zum Teil einerseits durch Piperidino-, andererseits durch Nitro-Gruppen substituieren können und durch Reduktion der Oxide mit Trichlorsilan die entsprechenden Phosphine erhalten.^{3,4} Austausch nur eines Teils des Fluors durch Nitro-Gruppen und anschliessende Substitution des zunächst verbliebenen Halogens durch Piperidin sollte derart die Oxide

	X	R ¹	R ²	R ³
1	P(O)	a F	F	H
2	\bar{P}	b F	F	F
3	P(S)	c NO ₂	F	H
4	P ^e (CH ₃)I ^o	d NO ₂	F	F
		e NO ₂	NO ₂	F
		f NO ₂	NC ₅ H ₁₀	H
		g NO ₂	NC ₅ H ₁₀	F
		h NO ₂	NC ₅ H ₁₀	NC ₅ H ₁₀
		i NO ₂	NO ₂	NC ₅ H ₁₀
		j NO ₂	NO ₂	NO ₂
		k NC ₅ H ₁₀	NC ₅ H ₁₀	NC ₅ H ₁₀
		l H	H	H

1f-i und durch Reduktion die gesuchten Phosphine **2f-i** geben. **2f, h, i** (sowie eine kleine Menge nicht-kristallines **2g**) wurden auf diesem Wege synthetisiert und durch die Reaktion mit Schwefel zu den Phosphinsulfiden und mit Methyliodid zu den Methyl-phosphonium-iodiden charakterisiert. **2f, g** sind ebenso wie das bereits früher⁴ hergestellte **2c** chiral, so dass die Synthese auch ein neues Verfahren zur Herstellung chiraler Triarylphosphine ist.

Während die früher hergestellten 4-Nitro-phenyl-phosphine gelb und ihre Chalkogenide und Oniumsalze farblos sind,⁴ sind die donator-/akzeptor-substituierten Triarylphosphine **2f, h, i** orangerot. Diese vertiefte Farbe kann jedoch nicht auf einem Übergang unter Beteiligung des \bar{P} -Elektronenpaares beruhen, da die Derivate **1, 3, 4f, h, i** die gleiche Farbe besitzen. In den Chalkogeniden **1, 3f, h, i** und den Methiodiden **4f, h, i** darf der Phosphor mit Sicherheit⁸ als Isolator zwischen den Aryl-Resten gelten. Die eine beobachtete Hauptbande (Tabelle I) kommt dann durch Überlagerung einer Dialkylanilin- und einer etwas kürzerwelligen Nitrobenzol-Hauptbande zustande; in **1, 3, 4f** würde zur Gesamtabsorption in ihrem Bereich noch die Benzol- α -Bande der C₆H₅-Gruppe beitragen. Die Spektren müssten sich über den gesamten Messbereich nach dem folgenden Muster simulieren lassen:⁹

$$\epsilon(\mathbf{1f}) = \frac{1}{3}\epsilon(\mathbf{1j}) + \frac{1}{3}\epsilon(\mathbf{1k}) + \frac{1}{3}\epsilon(\mathbf{1l}) \quad (1)$$

$$\epsilon(\mathbf{1h}) = \frac{1}{3}\epsilon(\mathbf{1j}) + \frac{2}{3}\epsilon(\mathbf{1k}) \quad (2)$$

$$\epsilon(\mathbf{1i}) = \frac{2}{3}\epsilon(\mathbf{1j}) + \frac{1}{3}\epsilon(\mathbf{1k}) \quad (3)$$

Tatsächlich erhielten wir derart simulierte Absorptionskurven, die durchweg befriedigend mit den gemessenen Spektren übereinstimmen (Abbildungen 1–3b, c).

Beim Methiodid **4h** (Abbildung 3c) unterscheidet sich die Simulationskurve von der Messkurve dadurch, dass die Dialkylanilin-Hauptbande und die in der Messkurve an ihrer kurzwelligen Seite als Schulter erkennbare Nitrobenzol-Hauptbande etwas näher aneinandergerückt sind, so dass eine scheinbar einheitliche, schlanke Bande mit grösserem ϵ_{\max} resultiert. Ein auffallender Unterschied liegt in allen Fällen lediglich darin, dass die Messkurven im langwelligen Teil erheblich langsamer abklingen als die Simulationskurven; auf diesem Effekt beruht die Farbigkeit der Verbindungen.

Ein solcher Effekt war zu erwarten: (Dialkyl-)Aniline bilden mit Nitroaromaten langwellig absorbierende charge transfer-Komplexe,¹⁰⁻¹³ so auch Dimethylanilin mit Nitrobenzol und 1,4-Dinitrobenzol,¹⁴ zwischen denen wegen des Elektronenakzeptoreffekts phosphorhaltiger Substituenten die 4-Nitro-phenyl-phosphor-Verbindungen elektronisch anzusiedeln sind. Entsprechend fand White¹⁵ bei $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NR}_2\text{-4}$ mit elektronisch isolierenden Zwischenketten ($-\text{X}- = -(\text{CH}_2)_n-$, $n = 1-3$; $\text{R} = \text{H}$) eine Absorption mit $\lambda_{\max} = 310$ bis 324 nm ($\epsilon_{\max} = 1.3$ bis $1.6 \cdot 10^3$ nach Abzug der Absorption von 4-Nitrotoluol und p-Toluidin bei der jeweiligen Wellenlänge) und einen gleichartigen Effekt nicht nur beim *cis* ($\lambda_{\max} = 312$ nm), sondern auch beim *trans*-1-(4-Amino-phenyl)-2-(4-nitro-phenyl)-cyclopentan ($\lambda_{\max} = 308$ nm), dessen Geometrie einer *intramolekularen* Wechselwirkung zwischen den Ringen hinderlich ist. Die Absorption wurde einem (ggf. intermolekularen) charge transfer-Übergang zugeschrieben,¹⁵⁻¹⁷ liegt mit einer hochsubstituierten Brücke im selben Bereich ($-\text{X}- = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-$: $\lambda_{\max} = 310$ nm¹⁶) und wird in den analogen Dimethylanilinen¹⁸ nur wenig intensiver, aber signifikant bathochrom verschoben ($-\text{X}- = -(\text{CH}_2)_n-$, $n = 1, 2$: $\lambda_{\max} = 350$ bzw. 320 nm für $\text{R} = \text{CH}_3$ ¹⁶). Andere elektronische Isolatoren zwischen derartigen Arylresten,¹⁸ z.B. P-haltige Gruppen, bringen für den Effekt die gleichen Voraussetzungen mit, so dass in unseren Verbindungen eine Absorption ähnlicher Intensität nicht fehlen kann.

Wenn man bei den Phosphinen $(4\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_m(4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_n \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_{3-m-n}\bar{\text{P}}$ (**2f, h, i**) versuchsweise die UV-VIS-Spektren analog nach Gleichung 4 simuliert, ergibt sich für **2h** eine ähnlich gute Übereinstimmung wie bei den Oxiden und Oniumsalzen; wiederum wird eine

$$\epsilon = \frac{m}{3} \epsilon(2\mathbf{k}) + \frac{n}{3} \epsilon(2\mathbf{j}) + \frac{3-m-n}{3} \epsilon(2\mathbf{l}) \quad (4)$$

gleichartige langwellige Absorption augenfällig (Abbildung 3a). Diese findet sich auch bei **2f, i**. In diesen Fällen wird zwar die Lage der Hauptbande weniger gut wiedergegeben, jedoch stimmt bei **2i** deren Intensität gut überein (Abbildung 2a). Dies gilt insofern auch für **2f** (Abbildung 1a), als dort die Hauptbande der Simulationskurve in ihrer kurzwelligen Flanke eine breite Schulter hat und ein Zusammenrücken der beiden Teilabsorptionen etwa zum Bild der schlanken Hauptbande der Messkurve mit ihrem grösseren ϵ_{\max} -Wert führen würde (vgl. den gleichen Effekt, jedoch unter Vertauschung von Mess- und Simulationskurve, bei **4h**). Die Abweichungen sind nicht unerwartet, da die Spektren von **2c-e, j** durch die Addition der Absorptionen verschiedener Konformerer zustandekommen und deren Gleichgewicht subtil vom Substitutionsmuster abhängt.⁴ Gl. 4 berücksichtigt derartige Unterschiede zwischen **2f, h, i** und **2j** nicht, so dass gewisse Abweichungen

nicht überraschen. Bedeutsam ist, dass λ_{\max} in den Messkurven von **2f, i** kleiner als in den Simulationskurven ist. Für einen weiteren *langwelligen* Übergang in diesem Bereich gibt es mithin in keinem Fall irgendwelche Hinweise. Da der Phosphor in den für die Modellkurven benutzten Verbindungen gegenüber $4\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —einen $-M$ -Effekt, gegenüber $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ —einen $+M$ -Effekt ausübt, erweist die Ähnlichkeit im Bereich der Hauptbande(n), dass er sich auch in **2f, h, i** als Elektronendonator *und* -akzeptor betätigt, jedoch führt diese Doppelrolle nach allem nicht zu einer Konjugation über den Phosphor hinweg. Da **2f, h, i** für eine solche elektronisch optimale Voraussetzungen mitbringen, darf verallgemeinert werden, dass in Triarylphosphinen mit üblichen Bindungswinkeln am Phosphor eine nennenswerte Konjugation dieser Art generell unmöglich ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE:¹⁹

Analysen und Spektren: Wie in loc.cit.^{3,4} angegeben.

(4-Nitro-phenyl)(phenyl)(4-piperidino-phenyl)phosphin (**2f**) und Derivate. Eine Mischung von 2.95 g (8.65 mmol) **1c**,⁴ 1.52 g (18 mmol) Piperidin, 1.42 g (13.4 mmol) Natriumcarbonat und 30 g Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) wurde 8 h auf 110°C erhitzt, dann auf 100 ml Wasser gegossen und fünfmal mit Benzol ausgeschüttelt. **1f** wurde dem Benzolauzug mit 100 ml 2N HCl entzogen, aus der sauren Wasserphase mit 5N NaOH ausgefällt und in Benzol aufgenommen. Der gelbe, ölige Rückstand dieser Benzolphase wurde in Methylenechlorid/Ethylacetat 1:1 an 200 g Kieselgel chromatographiert; Ausb. 1.12 g (32%) **1f** als gelbes, zähes Öl. IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, ¹H-NMR: Tabelle II.

Eine Lösung von 792 mg (1.95 mmol) **1f** und 3.0 ml Trichlorsilan in 50 ml Benzol wurde 5 h zum Sieden erhitzt, dann mit weiteren 2.0 ml HSiCl₃ versetzt und abermals 5 h bei 80°C gehalten. Die abgekühlte Mischung wurde nach 15 h mit Natronlauge hydrolysiert und viermal mit Benzol, zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Als Rückstand der organischen Phasen verblieben 692 mg eines orangegelben Produkts, bei dem es sich nach DC um ziemlich reines **2f** handelte, aus dessen Ethanol-Lösung aber nur 286 mg (38%) kristallisierten: orangefarbene Nadeln, Schmp. 58–61°C. IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, ¹H-NMR: Tabelle II. ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = +5.33$ (³¹P—¹H-Kopplung nicht aufgelöst). C₂₃H₂₃N₂O₂P (390.4) Ber.: C, 70.76; H, 5.94; N, 7.18; P, 7.93. Gef.: C, 70.46; H, 5.92; N, 7.05; P, 8.03. Molmasse: 412 (dampfdruckosmometrisch in CHCl₃).

Sulfid **3f**: 225 mg (0.58 mmol) öliges **2f** und 22 mg ($\frac{1}{8} \cdot 0.69$ mmol S₈) Schwefel wurden in 15 ml Benzol 3 h gekocht. Der Rückstand der eingedampften Lösung wurde an 20 g Kieselgel in Methylenechlorid chromatographiert, Ausb. 163 mg (67%) orangegelbes **3f**, das nicht kristallisierte. IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, ¹H-NMR: Tabelle II.

Methiodid **4f**: Aus einer Lösung von 150 mg (0.38 mmol) **2f** (als Öl) und 0.4 ml Methyliodid in 25 ml Benzol fiel innerhalb eines Tages ein rotes Öl aus: 90 mg (44%) **4f**. UV-VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 304$ nm (lg $\epsilon = 4.53$) und 252 nm (lg $\epsilon = 4.24$), $\lambda_{\min} = 270$ nm (lg $\epsilon = 4.17$) und 241 nm (lg $\epsilon = 4.22$), langwellige Flanke bis 420 nm. ¹H-NMR: Tabelle II.

(4-Nitro-phenyl)-di(4-piperidino-phenyl)phosphin (**2h**) und Derivate. Da das Edukt **1d** aus dem Produktgemisch der Reaktion von **1b** mit Lithiumnitrit nur schwer abgetrennt werden konnte,⁴ wurden 4.01 g (11.7 mmol) **2d** in Aceton mit 14 ml 10proz. Wasserstoffperoxid oxidiert; Ausb. 3.92 g (93%) rötliches Öl. Hiervon wurden 3.76 g (10.5 mmol) mit 5.35 g (63 mmol) Piperidin und 2.29 g (21.6 mmol) Natriumcarbonat in 30 ml HMPT 25 h auf 100–105°C erhitzt. Die Mischung wurde dann in 300 ml Wasser gegossen, dieses sechsmal mit Benzol ausgeschüttelt und der Rückstand der Benzolauzüge in Methylenechlorid/Ethylacetat 10:1 an 100 g Kieselgel chromatographiert: Ausb. 4.03 g (79%) **1h** als orangegelbes, zähes Öl. Die erste Fraktion (1.62 g) enthielt lt. DC ein Nebenprodukt: **1g** (s.u.). **1h**: IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, ¹H-NMR: Tabelle II. ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = -28.22$ (p, ³J (³¹P—¹H) = 11 Hz).

1.60 g (3.3 mmol) der ersten, **1g**-haltigen **1h**-Fraktion wurden in 50 ml Benzol/50 ml Chloroform mit 8.0 ml Trichlorsilan 8 h, dann nach Zugabe weiterer 5.0 ml HSiCl₃ noch 12 h zum Sieden erhitzt. Nach Hydrolyse, wie beschrieben, wurde das Produkt mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Eindampfen an 300 g Kieselgel chromatographiert, das mit Methylenechlorid/Triethylamin 50:1 in eine Säule (φ 4 cm) eingeschlämmt worden war. Vor der orangefarbenen Hauptzone (**2h**) lief eine gelbe Zone: 52 mg 2g,

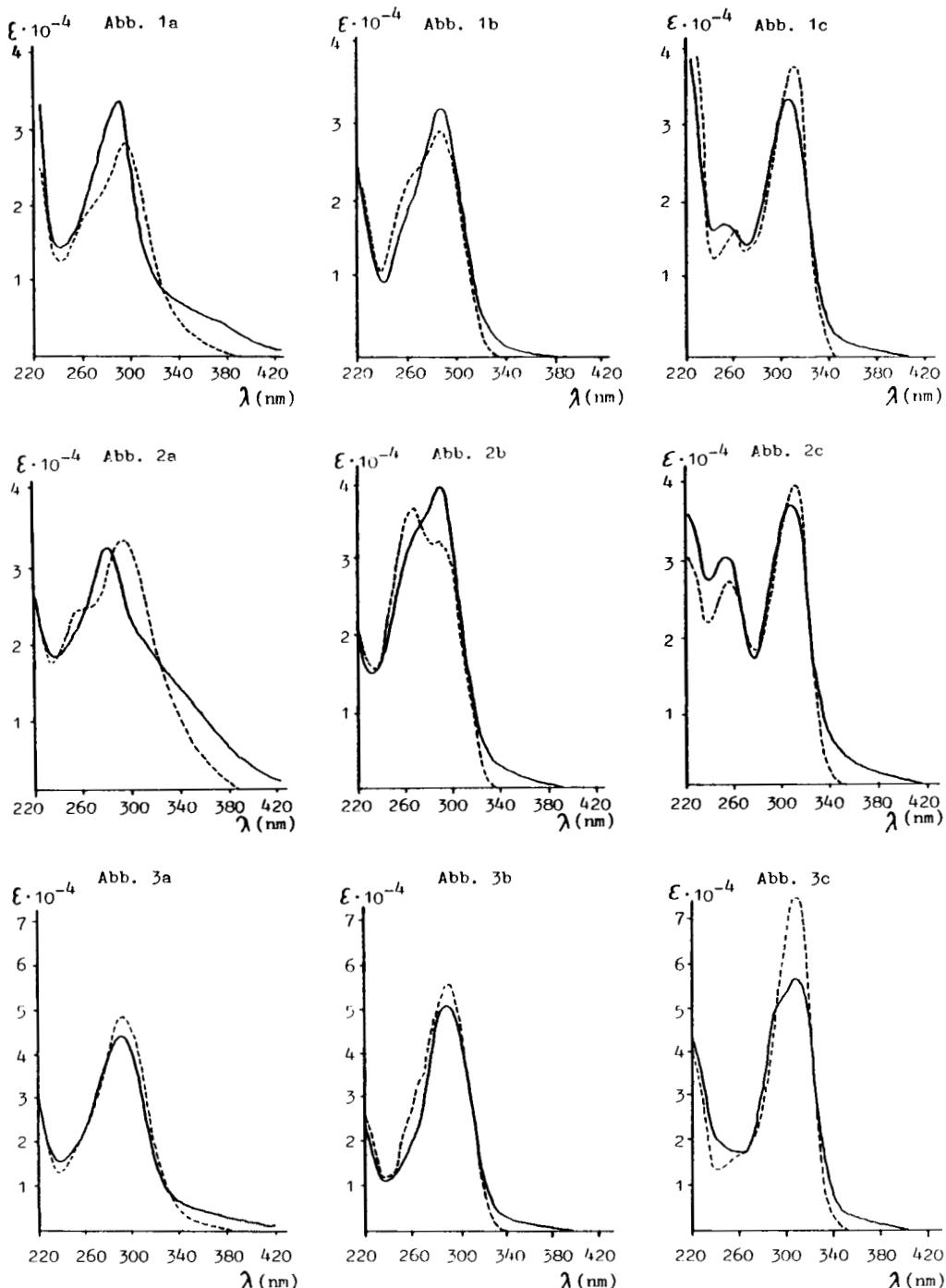


ABBILDUNG 1-3a-c UV-VIS-Mess- und Simulationskurven der Verbindungen **1**, **2**, **4f**, **h**, **i** (in CH_3OH)
 — Messkurve, --- Simulationskurve. 1-3a: Phosphine: 1a: **2f**; 2a: **2i**; 3a: **2h**. 1-3b: Phosphin-
 oxide: 1b: **1f**; 2b: **1i**; 3b: **1h**. 1-3c: Phosphoniumiodide: 1c: **4f**; 2c: **4i**; 3c: **4h**.

TABELLE I
IR-, UV-VIS- und MS-Daten der Verbindungen **1-3f, h, i**

Verbin- dung Nr.	IR ^a : ν (cm ⁻¹)	UV-VIS (CH ₃ OH)		MS (70 eV): m/e
		λ_{\max} (nm) (lg ϵ_{\max})	λ_{\min} (nm) (lg ϵ_{\min})	
1f	1190 (PO), 1350, 1520 (NO ₂) 1340, 1518 (NO ₂)	288.5 (4.50)	237 (4.02)	IF bis ca. 420 nm 406 (100%, M ⁺), 407 (24%, ¹³ C—M ⁺)
2f		284.5 (4.53)	240 (4.17)	IF bis ca. 450 nm 390 (100%, M ⁺)
3f	666 (PS), 1347, 1520 (NO ₂)	290.5 (4.45)	237 (4.10)	Sch gegen 260 nm (lg ϵ = 4.24), IF bis ca. 410 nm 422 (100%, M ⁺), 423 (24%, ¹³ C—M ⁺)
1h	1188 (PO), 1347, 1515 (NO ₂) 1330, 1508 (NO ₂)	288.5 (4.70)	237 (4.09)	IF bis ca. 410 nm 489 (100%, M ⁺), 490 (29%, ¹³ C—M ⁺)
2h	677 (PS), 1344, 1510 (NO ₂)	288 (4.65) 290.5 (4.71)	238 (4.20) 240 (4.20)	IF bis ca. 440 nm 473 (M ⁺) ^b IF bis ca. 420 nm 313 (100%), 505 (64%, M ⁺)
3h	1194 (PO), 1348, 1520 (NO ₂) 1342, 1513 (NO ₂)	286.5 (4.59)	232 (4.18)	Sch gegen 270 nm (lg ϵ = 4.54), IF bis ca. 420 nm 4.54), IF bis ca. 420 nm 506 (31% von m/e = 506, ¹³ C—M ⁺)
1i				451 (100%, M ⁺), 452 (24%, ¹³ C—M ⁺)
2i				435 (100%, M ⁺)
3i	672 (PS), 1346, 1524 (NO ₂)	287 (4.61)	233 (4.31)	436 (24%, ¹³ C—M ⁺) 313 (100%), 467 (93%, M ⁺) 468 (25% von m/e = 467, ¹³ C—M ⁺)

^a M: fl. Film, sonst in KBr.

^b Relative Intensitäten durch einen Zusatz zu Zählzwecken verfälscht.

gelbes Öl. IR (KBr): 1344, 1516 cm^{-1} (NO_2). $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II. MS (70 eV): $m/e = 408$ (100%, M^+), 409 (25%, $^{13}\text{C}-\text{M}^+$).

Danach wurden 1.07 g (72%) nicht kristallines **2h** eluiert, aus dessen Methanol-Lösung 845 mg kristallisierten; Schmp. 138–140°C nach Umkristallisation aus Ethanol. IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +6.78$ (p, 3J ($^{31}\text{P}-^1\text{H}$) = ca. 6 Hz). $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (473.6) Ber.: C, 71.02; H, 6.81; N, 8.87; P, 6.54. Gef.: C, 71.33; H, 6.82; N, 8.90; P, 6.45.

Sulfid **3h**: 374 mg (0.79 mmol) **2h** vom Schmp. 135–137°C wurden in Benzol mit 32 mg ($\frac{1}{8}$ mmol S_8) Schwefel 5 h gekocht. Nach Eindampfen hinterblieben 412 mg eines orangefarbenen Schaumes, von dem aus Methanol 295 mg (74%) kristallisierten; Schmp. 179–180°C. IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -40.97$ (p, 3J ($^{31}\text{P}-^1\text{H}$) = 12 Hz). $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ (505.6) Ber.: C, 66.51; H, 6.38; N, 8.31; S, 6.34. Gef.: C, 66.36; H, 6.35; N, 8.44; S, 6.43.

Methiodid **4h**: Aus einer Lösung von 139 mg (0.293 mmol) **2h** und 0.2 ml Methyliodid in 15 ml Benzol schied sich in 48 h ein rotes Öl ab, das zweimal mit frischem Benzol ausgelaugt wurde. Nach Abgießen der Benzol-Phasen und Abpumpen von Solvens-Resten verblieben 142 mg (79%) **4h**, die nicht kristallisierten. UV-VIS (CH_3OH): $\lambda_{\max} = 309$ nm ($\lg \epsilon = 4.76$), $\lambda_{\min} = 261$ nm ($\lg \epsilon = 4.26$), Schulter bei 297 nm ($\lg \epsilon = 4.73$), langwellige Flanke bis 430 nm. $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -17.96$ (p, 3J ($^{31}\text{P}-^1\text{H}$) = 12 Hz).

Di(4-nitro-phenyl)(4-piperidino-phenyl)phosphin (2i) und Derivate. 1.29 g (3.49 mmol) **2e**⁴ wurden zu **1e** oxidiert, wie für **2d** beschrieben. Das ölige **1e** wurde ohne Reinigung mit 2.00 ml (20 mmol) Piperidin und 0.91 g (8.58 mmol) Natriumcarbonat in 23 g HMPT 24 h bei 100–105°C gerührt und die Mischung aufgearbeitet, wie für **1h** beschrieben. Chromatographie in Methylchlorid/Ethylacetat 10 : 1 an 200 g Kieselgel lieferte 387 mg (25%) **1i** als gelbes, zähes Öl. IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II.

332 mg (0.736 mmol) **1i** wurden in 30 ml Benzol zunächst mit 2.0 ml Trichlorsilan 5 h gekocht und nach Zugabe von weiterem 1.0 ml HSiCl_3 nochmal 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Hydrolyse, wie beschrieben, wurde die Mischung viermal mit Benzol ausgeschüttelt und das Rohprodukt (262 mg) in Methylchlorid über eine Säule (ϕ 2.5 cm) von 60 g Kieselgel filtriert. Eine orangegelbe Zone lieferte 225 mg (70%) nicht kristallines **2i**, das unter Ethanol teilweise kristallisierte: orangegelbe Nadeln, die sich ab 90°C zersetzen (aus Ethanol/Wasser). IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$ (435.4) Ber.: C, 63.45; H, 5.09; N, 9.65; P, 7.11. Gef.: C, 63.66; H, 5.31; N, 9.46; P, 6.87.

Sulfid **3i**: Eine Lösung von 70 mg (0.16 mmol) nicht kristallisiertem **2i** und 5 mg ($\frac{1}{8} \cdot 0.16$ mmol S_8) Schwefel in 10 ml Benzol wurde 5 h gekocht, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und dann eingedampft: 55 mg (73%) orangefarbenes **3i** als Öl, von dem unter Ethanol 42 mg kristallisierten; Schmp. 214–215°C, nach Umkristallisation aus Ethanol nur 202–210°C. IR, UV-VIS, MS: Tabelle I, $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_4\text{PS}$ (467.5) Ber.: N, 8.99; S, 6.86. Gef.: N, 8.66; S, 6.62.

Methiodid **4i**: Aus einer Lösung von 32 mg (0.074 mmol) nicht kristallinem **2i** und 0.2 ml Methyliodid in 10 ml Ethylacetat schieden sich in 3 d bei Raumtemp. 6 mg (14%) orangefarbene Nadeln von **4i** ab, die sich ab ca. 230°C dunkel färbten; Schmp. (Zers.) 246–250°C. UV-VIS (CH_3OH): $\lambda_{\max} = 303$ nm ($\lg \epsilon = 4.57$) und 251 nm ($\lg \epsilon = 4.48$), $\lambda_{\min} = 273$ nm ($\lg \epsilon = 4.23$) und 247 nm ($\lg \epsilon = 4.43$), langwellige Flanke bis ca. 420 nm. $^1\text{H-NMR}$: Tabelle II.

DANK

Wir danken dem Verband der chemischen Industrie für Mittel aus dem Fonds der chemischen Industrie, die für die Elementaranalysen verwendet wurden.

LITERATUR

- † 17. Mitteil.: loc. cit.⁴
- 1. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 2729.
- 2. G. P. Schiemenz und K. Röhlik, *Chem. Ber.*, **104**, 1722 (1971).
- 3. G. P. Schiemenz, M. Finzenhagen und P. Nielsen, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 253 (1985).
- 4. G. P. Schiemenz und P. Nielsen, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 259 (1985).
- 5. Z.B. H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York/London 1962, S. 262.
- 6. G. V. Ratovskii, A. M. Panov, V. I. Glukhikh, G. A. Kalabin, V. I. Dmitriev und I. A. Aliev, *Ž. obščej Chim.*, **51**, 1504 (1981), *J. Gen. Chem. (USSR)*, **51**, 1276 (1981).
- 7. A. M. Panov, G. V. Ratovskii und V. I. Dmitriev, *Ž. obščej Chim.*, **53**, 1670 (1983), *J. Gen. Chem. (USSR)*, **53**, 1501 (1983).

TABELLE II
H-NMR-Daten der Verbindungen I-IV (90 MHz, I = Signallage (δ , ppm), Integration, II = Multiplicität,
III = δ (H_1 -Hz), IV = J (H_1-H_3 -Hz))

2h(CDCl ₃)	I	1.61, 12 H	3.19, 8 H t ^a	6.86, 4 H dd	7.23, ^f dd	7.31 ^f dd geringerer 8.8 Intensität	8.04, 2 H
	II	“s”		8.8 ⁴ J = 1.0	8.8 ³ J = 7.8	8.8 ³ J = 7.8	8.8 ⁴ J = 1.3
	III						
	IV						
3h(CDCl ₃)	I	1.64, 12 H	3.28, 8 H t ^a	6.87, 4 H dd	7.52, 4 H dd	7.88, 2 H dd	8.18, 2 H
	II	“s”		9.0 ⁴ J = 2.5	8.8 ³ J = 13.0	8.8 ³ J = 12.0	9.0 ⁴ J = 2.5
	III						
	IV						
4h	I	1.68, 12 H	3.41, 8 H t ^a	7.01, 4 H dd	7.48, 4 H dd	8.08, 2 H dd	8.42, 2 H
	II	“s”		9.5 ⁴ J = 2.8	9.0 ³ J = 12.3	8.0 ³ J = 12.0	9.0 ⁴ J = 2.5
	III						
	IV						
ii(CDCl ₃)	I	1.66, 6 H	3.34, 4 H “s” ^g	6.91, 2 H dd	7.42, 2 H dd	7.88, 4 H dd	8.30, 4 H
	II	“s”		9.0 ⁴ J = 2.7	9.0 ³ J = 11.8	9.0 ³ J = 10.8	9.0 ⁴ J = 2.0
	III						
	IV						
2i(CDCl ₃)	I	1.64, 6 H	3.26, 4 H t ^a	6.91, 2 H dd	7.25 ^f dd	7.43 ^f intensiveres dd	8.14, 4 H
	II	“s”		9.0 ⁴ J = 1.0	8.5 und 9.5	8.5 und 6.5 und 8.8	8.8 ⁴ J = 1.0
	III						
	IV						
3i(CDCl ₃)	I	1.65, 6 H	3.34, 4 H t ^a	6.91, 2 H dd	7.50, 2 H dd	7.90, 4 H dd	8.28, 4 H
	II	“s”		9.0 ⁴ J = 3.0	8.5 ³ J = 12.8	8.5 ³ J = 12.5	9.0 ⁴ J = 2.0
	III						
	IV						
4i(CDCl ₃)	I	1.69, 6 H	ca. 3.47 ^h	7.00, 2 H d	7.51, 2 H dd	8.17, 4 H dd	8.47, 4 H
	II	“s”		8.8 ⁴ J = 3.3	9.0 ³ J = 12.0	8.8 ³ J = 12.3	8.5 ⁴ J = 2.5
	III						
	IV						

^a Schlecht aufgelöst.^b Alle 2,6-H und C₆H₅.^c + Fremdabsorption.^d Verbreitert.^e Alle 2,6-H und 3,5-H von C₆H₄F.^f Beide 2,6-H-⁴dd zusammen: 6 H.^g Mit beginnender Aufspaltung.^h Verbreiteretes Signal, dem der Tieffeld-Teil des P-CH₃-Dubletts als Spitze aufsitzt; zusammen mit P—CH₃-d: 7 H.

8. G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.*, **77**, 593 (1965), *Int. Ed.*, **4**, 603 (1965); *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 4309, **1971**, 4689; *Liebigs Ann. Chem.*, **752**, 30 (1971), sowie loc. cit.^{1,2}
9. Vgl. H. H. Jaffé und L. D. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1069 (1952), G. P. Schiemenz, *Liebigs Ann. Chem.*, **752**, 30 (1971).
10. S. D. Ross und M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 76 (1957).
11. R. Foster und T. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1059, 2287 (1963).
12. S. Iwata, H. Tsubomura und S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1506 (1964).
13. Für eine IR-spektroskopische Untersuchung vgl. A. M. Hindawey, A. M. G. Nassar, R. M. Issa und Y. M. Issa, *Indian J. Chem.*, **A19**, 615 (1980).
14. B. Dale, R. Foster und D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3986.
15. W. N. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2912 (1959).
16. R. S. Tsekhan'skii, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **15**, 1347 (1972) [C.A. **77**, 170728a (1972)].
17. Vgl. V. A. Glushenko, V. A. Izmail'skii und Yu. Sh. Moshkovskii, *Doklad. Akad. Nauk SSSR*, **153**, 1363 (1963) [C.A. **60**, 8788h (1964)]; V. A. Glushenko und Wang-Chiang Ma, *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleva*, **10**, 473 (1965) [C.A. **63**, 14668f (1965)].
18. Vgl. auch L. Berzina, D. Murniece, J. Dregeris und I. Freimanis, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, **1971**, 460 [C.A. **76**, 13358s (1972)].
19. Nach Vorarbeiten von M. Finzenhagen, Dissertation, Univ. Kiel 1973.