

## Sila-Riechstoffe und Riechstoff-Isostere VII: Reaktionen und Derivate der Benzöldialkylphosphinimide<sup>1,2</sup>

Rainer Münstedt und Ulrich Wannagat\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität  
Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 8. Mai 1984. Angenommen 21. Mai 1984)

*Sila-Perfumes and Isosteric Perfumes,*

*VII: Reactions and Derivatives of Benzöldialkylphosphinimides<sup>1,2</sup>*

Derivatives of benzöldialkylphosphinimides  $C_6H_5CH_2-PRR' = NH$  (**C**) with  $=NCH_3$ ,  $=NSiMe_3$ ,  $=O$ ,  $=S$ ,  $-CS_2^\ominus$  and  $-NH_2]NCS^\ominus$  instead of  $=NH$  groups (compare Scheme 1) were prepared and characterized. They neither show the H/D exchange of  $CH_2$  benzyl protons with  $CDCl_3$  nor the thermal formation of stilbene on heating like the parent compounds **C**, but they give in the case of  $=NCH_3$  and  $=NSiMe_3$  analogously a *Horner-Wittig* reaction with aldehydes.  $CS_2$  reacts with **C** under NH/S-exchange. The quality of smell of  $PhCH_2-PRR' = NCH_3$  (none, later fishy) is quite different from that of isosteric  $PhCH_2-SiRR' - OCH_3$  (flowery-honeylike/minty) and the smell of **C** (metallic/chlorinated hydrocarbon-like) from that of *Grimm* hydride isosters  $PhCH_2-PRR' = O$  (weak; flowery-waxy). The theory of *Amoore* (size and shape of molecules control their smell qualities) must be called in question.

(*Keywords: Sila-Perfumes; Isosteric compounds; Theory of smell; Phosphinimides*)

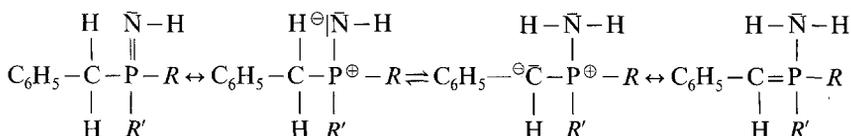
### Einleitung

Die den – intensiv nach Hyazinthen duftenden – Benzöldialkylsilanol<sup>3</sup>  $C_6H_5CH_2-SiRR' - OH$  isosteren Benzöldialkylphosphinimide<sup>2</sup>  $C_6H_5-CH_2-PRR' = NH$  hatten überraschenderweise völlig andere Geruchsqualitäten gezeigt<sup>1</sup>. Uns interessierte nun

(a) einmal, inwieweit dieses Verhalten bei Benzöldialkylmethoxysilanen<sup>4</sup>  $C_6H_5CH_2-SiRR' - OCH_3$  (die einen weniger intensiven, honigartig-blumigen Geruch mit minziger Beinote besitzen) und isosteren P-Benzöldialkyl-*N*-methyl-phosphinimiden  $C_6H_5CH_2-PRR' = NCH_3$  (**D**) eine Parallele finden würde,

(b) zum andern, ob die Theorien von *Amoore*<sup>5</sup>, nach denen Größe und (Teil)Gestalt eines Moleküls eher als funktionelle Gruppen für deren Duftqualität maßgebend sein sollten, auch für Isostere nach dem *Grimm*-schen Hydridverschiebungssatz<sup>6</sup> noch Gültigkeit besitzen, z. B. also für das Isosterenpaar  $RR'R''P=NH/RR'R''P=O$ ,

(c) zum dritten, ob sich das beim Erwärmen ( $\rightarrow$  Stilbenbildung) oder bei der Behandlung mit Deuteriochloroform ( $\rightarrow$  H/D-Austausch der benzyllischen  $CH_2$ -Gruppe) offensichtlich einstellende tautomer/mesomere Gleichgewicht der Benzylodialkylphosphinimide **C**<sup>1</sup>



auch bei weiteren Reaktionen dieser Stoffklasse beobachten lassen würde.

### Ergebnisse und Diskussion

Die durchgeführten Umsetzungen sind in Schema 1 zusammengefaßt. Die Darstellung der Benzylodialkylphosphine **A** und ihre Überführung in **C** gemäß Rkk. (1) und (2) wurden bereits mitgeteilt<sup>1</sup>.

#### *P*-Benzylodialkyl-*N*-methyl-phosphinimide (**D**)

Diazomethan, gasförmig in eine benzolische oder chloroformische Lösung der Benzylodialkylphosphinimide **C** eingeleitet, reagiert nicht mit diesen. Fügt man jedoch die zu **C** etwa äquimolare Menge  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  hinzu<sup>7</sup>, erfolgt bei Raumtemperatur gemäß Rk. (3) leichte Umsetzung zu den *N*-Methylderivaten **D** mit Ausbeuten um 80%.

Die zu **C** isosteren Benzylodialkylsilanole  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{SiRR}'-\text{OH}$  hatten sich ohne  $\text{BF}_3$ -Zusatz glatt in die entsprechenden *O*-Methylderivate überführen lassen<sup>4</sup>.

Während **D** 1 ( $R' = \text{Methyl}$ ) in farblosen Kristallen vom Schmp.  $60 - 62^\circ\text{C}$  anfällt, ist **D** 2 ( $R' = \text{Ethyl}$ ) eine schwer bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit. Beide sind sehr hygroskopisch; unter Methylaminentwicklung bilden sich dabei gemäß Rk. (8) die entsprechenden Benzylodialkylphosphinoxide **F**. Im Gegensatz zu **C** werden in **D** mit  $\text{CDCl}_3$  die benzyllischen  $\text{CH}_2$ -Protonen nicht gegen Deuterium ausgetauscht, auch erfolgt thermisch keine Zersetzung zu Stilben. Dagegen setzen sich die **D** wie die **C** mit aromatischen Aldehyden unter Übertragung einer Benzylidengruppe im Sinne einer *Horner-Wittig*-Reaktion zu Stilbenderivaten um<sup>8</sup> (Rk. 11).

*N*-Trimethylsilyl-*P*-benzyl-dialkyl-phosphinimide (**E**)

erhält man am besten gemäß Rk. (4) durch Erhitzen der Benzyl-dialkyl-phosphine **A** in inerten Lösungsmitteln mit Trimethylsilylazid auf 80 °C in Ausbeuten von 70–75%. Dagegen liefen Versuche, die Imide **C** mit Hexamethyldisilazan zu silylieren, in unübersichtlicher und bisher ungeklärter Weise, jedoch nicht unter Bildung von **E** ab.

Bei **E** 1 und **E** 2 handelt es sich um stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeiten. Sie werden an feuchter Luft nur langsam zersetzt. Methanol spaltet nicht die Silylgruppe unter Bildung von Imiden gemäß  $\text{E} + \text{CH}_3\text{OH} \nrightarrow \text{C} + \text{Me}_3\text{SiOCH}_3$  ab<sup>9</sup>, sondern reagiert hauptsächlich durch Angriff an der PN-Bindung zu einem Gemisch von Reaktionsprodukten.

Wie **D** und im Gegensatz zu **C**<sup>1</sup> zeigen die **E** weder einen H/D-Austausch der benzyli-schen CH<sub>2</sub>-Protonen noch die Bildung von Stilben beim Erhitzen, setzen sich aber wie diese mit aromatischen Aldehyden im Sinne einer *Horner-Wittig*-Reaktion unter Übertragung der Benzyliden-gruppe zu Stilbenderivaten um<sup>8</sup>.

*Benzyl-dialkyl-phosphinoxide* (**F**)

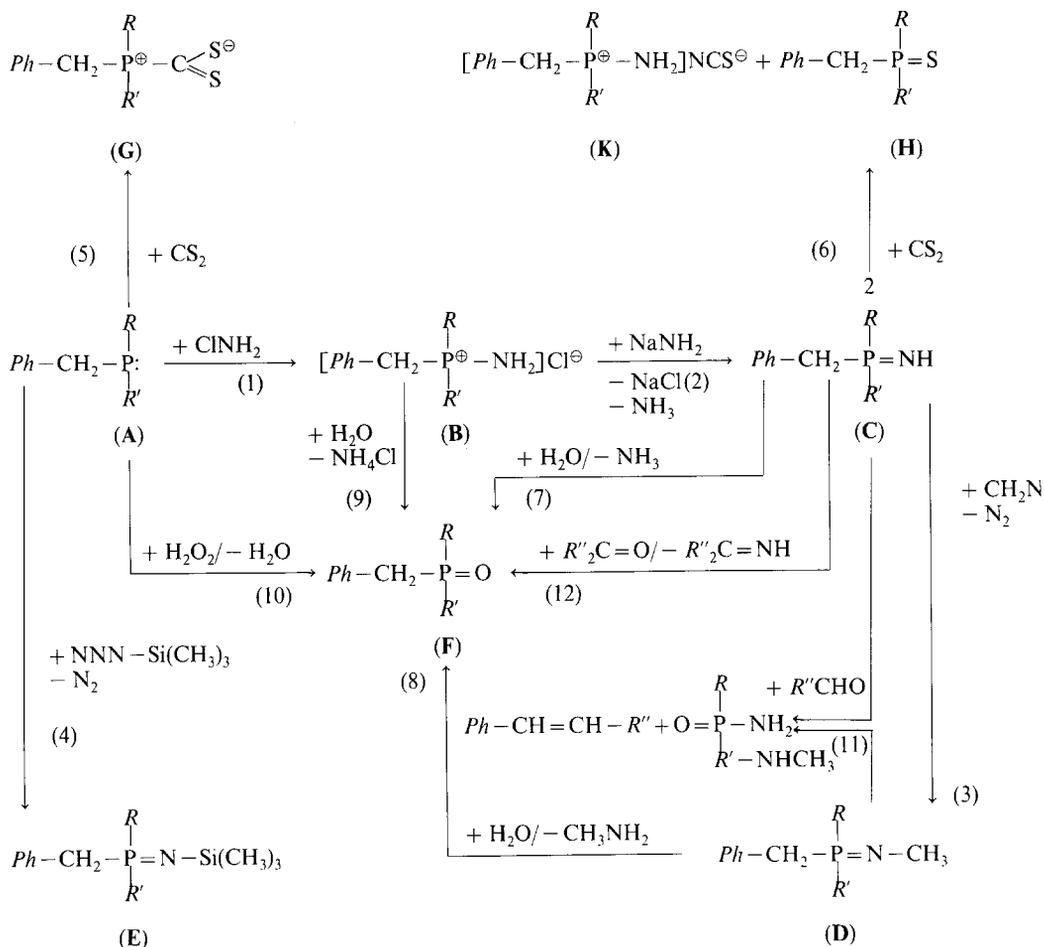
Triorganylphosphinoxide R<sub>3</sub>PO sind allgemein gut bekannt. So auch das Benzyl-derivat **F** 1<sup>10</sup>, das jedoch nicht auf seine Geruchsqualitäten hin geprüft wurde. Das analoge Benzylethylmethyl-derivat **F** 2 war unbekannt. Wir beobachteten die Bildung der **F** bei der Hydrolyse der Imide **C** (Rk. 7) oder der *N*-Methylimide **D** (Rk. 8), des weiteren bei der Umsetzung der Imide **C** mit Ketonen (Rk. 12), die unter O/NH-Austausch verläuft<sup>8</sup>. Präparativ dargestellt haben wir jedoch **F** 1 durch Hydrolyse des Aminobenzyl-dimethylphosphoniumchlorids **B** 1 gemäß Rk. (9), **F** 2 durch Oxydation des Benzylethylmethylphosphins **A** 2 mit Wasserstoffperoxid gemäß Rk. (10). Die Ausbeuten betragen in beiden Fällen mehr als 95%.

**F** 1 (Schmp. 95 °C) und **F** 2 (Schmp. 49 °C) sind farblos, kristallin, leicht sublimierbar und etwas hygroskopisch. Sie lösen sich gut in Wasser, Methanol, Benzol und Chloroform. Es wird bei ihnen weder ein H/D-Austausch der benzyli-schen CH<sub>2</sub>-Protonen mit CDCl<sub>3</sub> noch Stilbenbildung beim Erhitzen oder im Massenspektrometer noch eine *Horner-Wittig*-Reaktion mit Aldehyden beobachtet.

*Benzyl-dialkylphosphoniodithioformiate* (**G**)

Die noch unbekanntes **G** bildeten sich leicht in petroletherischer Lösung aus den Phosphinen **A** und CS<sub>2</sub> gemäß Rk. (5) mit Ausbeuten über 80% in Form tiefroter Kristalle von widerlichem Geruch. Das für die Verbindungs-kategorie R<sub>3</sub>PCS<sub>2</sub> allgemein bekannte Dissoziationsgleichge-

Schema 1. Darstellung, Reaktionen und Derivate der Benzyl-dialkyl-phosphinimide (C)



$Ph = C_6H_5$      $RR' = CH_3/CH_3$  stets 1. Verbindung der Stoffklasse (z. B. A 1)  
                    $= CH_3/C_2H_5$  stets 2. Verbindung (z. B. C 2)

wicht  $R_3P + CS_2 \rightleftharpoons R_3PCS_2^{11}$  ließ sich auch in unserem Falle beobachten. So sind ohne  $CS_2$ -Zusatz in den NMR-Spektren ca. 20%iger Lösungen der G in  $CH_2Cl_2$  oder  $CDCl_3$  die Signale der Ausgangsphosphine neben den Signalen der Reaktionsprodukte noch im Verhältnis von ca. 1:2 vorhanden. Fügt man aber ein weiteres Drittel der ursprünglichen  $CS_2$ -Menge hinzu, wird die rote Farbe der Lösung merklich intensiver, und es finden sich im Protonenresonanzspektrum nur noch die reinen G-Signale.

*Benzyl-dialkylphosphinsulfide (H) und Amino-benzyl-dialkylphosphoniumthiocyanate (K)*

Uns interessierte weiterhin, ob sich die anscheinend am „schwächsten“ gebundenen Gruppen der Benzyl-dialkylphosphinimide **C**, nämlich =NH bzw. =CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch geeignete Reaktionspartner herausdrängen lassen oder zu Austauschreaktionen führen würden.

Über die Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen (vgl. Schema 1, Rkk. 11 und 12) wird gesondert berichtet<sup>8</sup>.

Bei der Einwirkung von elementarem Sauerstoff auf **C** in reiner Form oder in benzolischer Lösung wird auch bei längerer Versuchsdauer (2 Tage; 20 °C) keine Reaktion beobachtet.

Mit Schwefelkohlenstoff setzt sich **C** gemäß Rk. (6) unter NH/S-Austausch zu Benzyl-dialkylphosphinsulfiden (**H**) um; eine PC-Spaltung wird dabei nicht beobachtet. Die als zweites Reaktionsprodukt zu erwartende Thiocyanssäure reagiert sofort mit noch vorhandenem **C** zu den entsprechenden Phosphoniumthiocyanaten **K** weiter.

Während das Dimethylderivat **H 1** schon aus der Literatur bekannt war<sup>12</sup>, ist das Ethylmethylderivat **H 2** bisher nur im Rahmen einer komplexen Reaktion zwischen elementarem Phosphor, Natrium, Schwefel und Organylhalogeniden kurz erwähnt worden<sup>13</sup>. Die Phosphoniumthiocyanate **K** waren zuvor nicht bekannt.

Die beiden Phosphinsulfide **H 1** und **H 2** bilden farblose, luftstabile Kristalle aus, die wie die entsprechenden Oxide **F** und im Gegensatz zu den Imiden **C** keinen H/D-Austausch mit CDCl<sub>3</sub> an der PhCH<sub>2</sub>-Gruppe zeigen. Von den beiden Thiocyanaten **K 1** und **K 2** gelang es nur das erstere zu kristallisieren. Beide sind hygroskopisch und lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, Methylenchlorid oder Dimethylsulfoxid.

*Strukturbeweise*

wurden durch Elementaranalysen, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektren sowie Massen- und teilweise auch durch Infrarotspektren erbracht. In keiner der von den Benzyl-dialkylphosphinimiden **C** abgeleiteten Verbindungen des Schema 1 wurden Anzeichen für einen H/D-Austausch mit Deuteriochloroform an der PhCH<sub>2</sub>-Gruppe wie in den Stammverbindungen **C** selbst beobachtet. Alle Signale in den Kernresonanzspektren stimmten in chemischer Verschiebung, Multiplizität und Kopplung mit den Erwartungen überein. Die Massenspektren zeigten überwiegend den Molpeak  $M^+$  – bis auf die Thiocyanate **K** und die Phosphonioformiate **G**, in denen nur das Kation bzw. die um CS<sub>2</sub> ärmere Spezies angezeigt wurden. Als Basispeak trat stets das aus der Benzylgruppe abgewandelte Tropylium-Ion C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (91) auf, das nur bei den Trimethylsilylderivaten **E** durch das  $M^+$  – CH<sub>3</sub>-Fragment (Methylabspaltung an Si) abgelöst wurde. Auch die durch Abspaltung der Organylgruppen CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und

Tabelle 1. Vergleich der Geruchsnoten und -intensitäten isosterer SiO-, PN- und PO-Verbindungen (*N* = Note, *I* = Intensität)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\bar{\text{O}}-\text{H} \quad (\text{I})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{N}}^\ominus-\text{H} \quad (\text{C1})$
<p>I: stark N: blumig, an Maiglöckchen/Hyazinthen erinnernd, gummiartige Beinote</p>	<p>I: mittel bis schwach N: wie chlorierte Kohlenwasserstoffe, metallische Beinote, allmählich infolge Hydrolyse Ammoniaknote</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{Si}}}-\bar{\text{O}}-\text{H} \quad (\text{II})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{N}}^\ominus-\text{H} \quad (\text{C2})$
<p>I: stark N: blumig, an Maiglöckchen/Hyazinthen erinnernd, neben gummiartiger auch rettichartig-erdige Beinote</p>	<p>I: mittel N: völlig analog C1 (während Synthese und Reindarstellung von C1 und C2 wurde keine einzige Chlorkohlenwasserstoffverbindung verwendet)</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\bar{\text{O}}-\text{CH}_3 \quad (\text{III})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{N}}^\ominus-\text{CH}_3 \quad (\text{D1})$
<p>I: mittel N: blumig-honigartig, minzige Beinote, an Benzoldimethylcarbinylacetat erin- nernd</p>	<p>I: ohne N: anfangs kein merklicher Geruch, nach kurzer Zeit beginnende Methylaminno- te infolge Hydrolyse</p>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{O}} \ominus \quad (\text{F1})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{P}^\oplus}}-\bar{\text{O}} \ominus \quad (\text{F2})$
<p>I: schwach N: blumig-wachsig, entfernt an Cyclamen- aldehyd erinnert, leichtmuffig bis gummiartige Beinote</p>	<p>I: sehr schwach N: blumig-wachsig, etwas an Rosen erin- nernd, süßmuffige und gummiartige Beinote</p>

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  vom P-Atom erhaltenen Fragmente ließen sich in den meisten Fällen beobachten. Die IR-Spektren wurden hauptsächlich zur Identifizierung charakteristischer Einheiten wie  $\nu\text{P}=\text{N}$ ,  $\nu\text{P}=\text{O}$ ,  $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$  herangezogen.

#### Geruchsbeurteilung<sup>14</sup>

Die Gegenüberstellung der isosteren Substanzen in Tabelle 1 zeigt, daß die Theorie von *Amoore*<sup>5</sup>, wonach die Klasse blumiger Duftstoffe zuerst

durch Größe und Gestalt der den Duft hervorrufenden Molekel bestimmt wird, nicht richtig sein kann. So weisen die Verbindungspaare I/C 1, II/C 2 und III/D 1, in denen bis auf das Isosterenpaar  ${}_{14}\text{Si}-{}_8\text{O}/{}_{15}\text{P}-{}_7\text{N}$  sämtliche Substituenten und Atomgruppierungen und damit auch Größe, Gestalt, Masse und Abmessungen der Moleküle, ja selbst die Elektronengerüste identisch sind, völlig andere Geruchsqualitäten auf. Ein Gleiches gilt für die Isosteren F 1/C 1 und F 2/C 2 — bei denen Gestalt und Raumerfüllung der Molekeln ebenfalls weitgehend ähnlich sein sollten — nach dem *Grimmschen* Hydridverschiebungssatz: „Verbindungen, in denen ein Atom durch das Atom des um eine Ordnungszahl niedrigeren Elements, ergänzt um eine Bindung mit Wasserstoff ersetzt ist (z. B. CH/N oder NH/O) besitzen ähnliche physikalische Eigenschaften“. So gleichen die beiden PO-Substanzen in ihrem Geruch überhaupt nicht den entsprechenden *Grimmschen* PNH-Hydridverschiebungsisosteren, erstaunlicherweise weit eher den SiOH-Analogen I und II.

### Experimenteller Teil

#### *P-Benzyl*dimethyl-*N*-methyl-phosphinimid (D 1)

(Rk. 3). Man leitet unter Rühren bei 20 °C ca. 20 mmol getrocknetes gasförmiges Diazomethan<sup>15</sup> in eine Lösung von 1,8 g (10,8 mmol) Benzyl dimethylphosphinimid (C 1)<sup>1</sup> in 20 ml absol. Benzol, der noch 4 ml Bortrifluorid-Diäthyläther (1 : 1) zugesetzt sind. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf etwa 40 °C. Danach zieht man Lösungsmittel und restliches  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O} \text{Et}_2$  bei ca. 2 Torr ab und sublimiert den Rückstand bei 110 °C Badtemperatur und 0,01 Torr. Das Rohprodukt kann auch durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan (1 : 3) gereinigt werden. Ausbeute 1,6 g (82%) nach Sublimation, 1,2 g (61%) nach Umkristallisation.

${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,15 (d, 6 H,  $\text{PCH}_3$ ;  ${}^2J_{\text{H,P}}$  12,4 Hz), 2,66 (d, 2 H,  $\text{C}_\alpha\text{CH}_2$ ;  ${}^2J_{\text{H,P}}$  14,7 Hz), 3,43 (d, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ;  ${}^3J_{\text{H,P}}$  18,4 Hz), 6,9–7,2 (m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  ${}^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 13,2 (s,  ${}^1\text{H}$ -entkoppelt; m,  ${}^1\text{H}$ -unentkoppelt). IR (Benzol): 1 308  $\text{cm}^{-1}$  (s)  $\nu \text{P}=\text{N}$ . MS:  $m/e$  = 181 (18)  $M^+$ , 166 (44)  $M-\text{CH}_3$ , 91 (100)  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 90 (31)  $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 65 (34) 91– $\text{C}_2\text{H}_2$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NP}$  (181,22): Ber./Gef. %C 66,28/65,7 H 8,90/8,8 N 7,73/7,5 P 17,09/16,9.

Farblose Kristalle; Schmp. 60–62 °C. Bei Erhitzen auf 140 °C über 3 h hin verfärbt sich D 1 zunehmend unter Zersetzung zu einer schwarzen Masse, ohne daß Stübenbildung zu beobachten ist. Gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Benzol, Acetonitril. An der Luft sehr zerfließlich unter rascher Zersetzung.

#### *P-Benzyl-ethyl-methyl-N-methyl-phosphinimid* (D 2)

(Rk. 3). Analog D 1 aus 3,2 g (17,7 mmol) des Phosphinimids C 2 in 30 ml Benzol und 6 ml  $\text{BF}_3/\text{O} \text{Et}_2$  (1 : 1) durch Einleiten von ca. 40 mmol  $\text{CH}_3\text{N}_2$ . Aufarbeitung des Rückstands durch frakt. Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne. Ausb. 2,4 g (69%).

${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  = 0,98 (d von t, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ;  ${}^3J_{\text{H,H}}$  6,8 Hz,  ${}^3J_{\text{H,P}}$  16,8 Hz), 1,10 (d, 3 H,  $\text{PCH}_3$ ;  ${}^2J_{\text{H,P}}$  11,0 Hz), ca. 1,0–1,7 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{C}_\alpha$ ), 2,64

(d, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{C}_{ar}$ ;  $^2J_{\text{H,P}}$  14,6 Hz), 3,42 (d, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ;  $^3J_{\text{H,P}}$  18,2 Hz), 6,8–7,2 (m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 18,2$  (s,  $^1\text{H}$ -entkoppelt; m,  $^1\text{H}$ -unentkoppelt). IR (in Benzol):  $1300\text{ cm}^{-1}$  (s)  $\nu\text{P}=\text{N}$ . MS:  $m/e = 195$  (11)  $M^+$ , 180 (28)  $M-\text{CH}_3$ , 166 (4)  $M-\text{C}_2\text{H}_5$ , 104 (13)  $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 91 (100)  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 65 (32)  $91-\text{C}_2\text{H}_2$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NP}$  (195,25): Ber./Gef. %C 67,67/67,1 H 9,29/9,3 N 7,17/7,1 P 15,86/15,6, Molrefraktion nach Eisenlohr ( $MR_E$ ) 273,3/278,2. Stabile, schwer bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sdp.  $108-110^\circ\text{C}/1,5\text{ Torr}$ ,  $n_D^{20}$  1,4250,  $d_4^{20}$  1,0820 [ $\text{g cm}^{-3}$ ].

#### *P*-Benzyl-dimethyl-*N*-trimethylsilyl-phosphinimid (E 1)

(Rk. 4). Es werden 6,1 g (40 mmol) Benzoldimethylphosphin (A 1) und 4,9 g (42,5 mmol) Trimethylsilylazid in 25 ml Benzol 6 h unter Rückfluß gerührt, danach Lösungsmittel und unverbrauchtes Ausgangsmaterial bei ca. 2 Torr abgezogen und der Rückstand schließlich über eine Vigreuxkolonne frakt. destilliert. Ausb. 6,5 g (68%).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = -0,15$  (s, 9 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,98 (d, 6 H,  $\text{PCH}_3$ ;  $^2J_{\text{H,P}}$  12,2 Hz), 2,67 (d, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{CH}_2$ ;  $^2J_{\text{H,P}}$  14,8 Hz), 6,9–7,1 (m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0,3$  (s,  $^1\text{H}$ -entkoppelt; m,  $^1\text{H}$ -unentkoppelt). IR (Film): 1245 (s)  $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$ ;  $1315\text{ cm}^{-1}$  (s)  $\nu\text{P}=\text{N}$ . MS:  $m/e = 239$  (10)  $M^+$ , 224 (100)  $M-\text{CH}_3$ , 148 (6)  $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 91 (31)  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 73 (18)  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+^{16}$ , 65 (8)  $91-\text{C}_2\text{H}_2$  (belegt durch Übergangslinien bei \*64,43).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NPSi}$  (239,38): Ber./Gef. %C 60,21/60,0 H 9,26/9,4 N 5,85/5,9 P 12,94/13,3 Si 11,73/11,4.  $MR_E$  357,9/363.

Stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sdp.  $81-82^\circ\text{C}/0,4\text{ Torr}$ ,  $n_D^{20}$  1,5160,  $d_4^{20}$  1,1051 [ $\text{g cm}^{-3}$ ].

An feuchter Luft langsame Zersetzung. Tropft man nach einer Vorschrift gemäß<sup>9a,b</sup> ca. 1,5 mmol E 1 bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Rühren in 20 ml absol. Methanol, das 1 Tropfen konz. Schwefelsäure enthält (oder auch bei  $-30^\circ\text{C}$  in 5 ml oder bei  $-40^\circ\text{C}$  in 1 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), so bleibt nach anschließendem Abziehen des Lösungsmittels stets nur ein gelbliches Öl zurück, das sich nicht weiter aufarbeiten läßt, das keine NH-Streckschwingungen aufwies und bei dem es sich  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zufolge um ein Gemisch mehrerer Produkte handeln mußte, nicht aber das gesuchte D 1 vorliegen konnte.

#### *P*-Benzyl-ethyl-methyl-*N*-trimethylsilyl-phosphinimid (E 2)

(Rk. 4). Analog E 1 aus 5,6 g (33,7 mmol) Benzylethylmethylphosphin A 2 und 4,0 g (34,7 mmol) Trimethylsilylazid in 20 ml Benzol. Ausb. 6,4 g (75%).

Stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sdp.  $94-96^\circ\text{C}/0,8\text{ Torr}$ ,  $n_D^{20}$  1,5190,  $d_4^{20}$  1,1080 [ $\text{g cm}^{-3}$ ]. Löslichkeitseigenschaften und Reaktionen mit Feuchtigkeit und Methanol ähnlich E 1.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = -0,10$  (s, 9 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,5–1,0 (m, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 0,95 (d, 3 H,  $\text{PCH}_3$ ;  $^2J_{\text{H,P}}$  11,8 Hz), 1,0–1,6 (m, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{CH}_2\text{P}$ ), 2,70 (d, 2 H,  $\text{C}_{ar}\text{CH}_2\text{P}$ ;  $^2J_{\text{H,P}}$  14,2 Hz), 6,8–7,2 (m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9,3$  (s,  $^1\text{H}$ -entkoppelt; m,  $^1\text{H}$ -unentkoppelt). IR (Film): 1245 (s)  $\delta_s(\text{Si})\text{CH}_3$ ,  $1310\text{ cm}^{-1}$  (s)  $\nu\text{P}=\text{N}$ . MS:  $m/e = 253$  (9)  $M^+$ , 238 (100)  $M-\text{CH}_3$  (Übergangslinien bei 223,89\*), 224 (2)  $M-\text{C}_2\text{H}_5$ , 162 (5)  $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , 91 (35)  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , 73 (21)  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ , 65 (10)  $91-\text{C}_2\text{H}_2$  (\*46,43)<sup>17</sup>.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NPSi}$  (253,40): Ber./Gef. %C 61,62/61,0 H 9,55/9,5 N 5,53/5,5 P 12,22/12,3 Si 11,08/11,1.  $MR_E$  378,5/385.

*Benzyl-dimethyl-phosphinoxid (F 1)*

(Rk. 9). 7,3 g (35,9 mmol) Amino-benzyl-dimethylphosphoniumchlorid **B 1**<sup>1</sup> werden 2 h in 100 ml H<sub>2</sub>O bei 20 °C gerührt. Danach extrahiert man dreimal mit je 50 ml Chloroform, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtriert, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und reinigt das Rohprodukt durch Sublimation bei 90 °C Badtemperatur und 0,1 Torr. Ausb. 5,8 g (96%).

Farblose, leicht sublimierbare, hygroskopische Kristalle. Schmp. 93–94 °C (Lit.<sup>10</sup> 94–95 °C). Gut löslich in Wasser, Methanol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Et<sub>2</sub>O und PE. Die wäßrigen Lösungen reagieren neutral.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1,39 (d, 6 H, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 12,0 Hz), 3,13 (d, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 14,5 Hz), 7,0–7,4 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 39,0 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; m, <sup>1</sup>H-unentkoppelt). IR (in CCl<sub>4</sub>): 1 205 cm<sup>-1</sup> (s) ν P=O. MS: m/e = 168 (28) M<sup>+</sup>, 167 (22) M–H, 91 (100) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 77 (81) M–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 65 (31) 91–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Übergangion \*46,43). C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>OP (168,18): Ber./Gef. %C 64,28/64,3 H 7,79/7,9 P 18,42/18,3.

*Benzyl-ethyl-methyl-phosphinoxid (F 2)*

(Rk. 10). Man tropft unter Rühren 27,8 ml (81,7 mmol) einer 10%igen wäßrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung innerhalb 1 h zu auf –15 °C gehaltenen 6,8 g (40,9 mmol) Benzylethylmethylphosphin **A 2**<sup>1</sup> in 20 ml PE, rührt 4 h weiter, versetzt mit 40 ml CHCl<sub>3</sub>, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige noch dreimal mit jeweils 15 ml CHCl<sub>3</sub>, trocknet die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Auszüge mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtriert und zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Umkristallisation des Rückstandes aus wenig absol. Ethanol ergibt 7,2 g (97%) F 2.

Farblose, leicht sublimierbare, hygroskopische Kristalle. Schmp. 48–49 °C. Löslichkeitseigenschaften wie bei F 1.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1,12 (d von t, 3 H, C<sub>ar</sub>CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 7,1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> 16,8 Hz), 1,29 (d, 3 H, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 10,4 Hz), ca. 1,0–2,0 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>al</sub>), 3,04 (d, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 14,8 Hz), 6,9–7,4 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 46,2 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; m, <sup>1</sup>H-unentkoppelt). IR (in CCl<sub>4</sub>): 1 210 cm<sup>-1</sup> (s) ν P=O. MS: m/e = 182 (68) M<sup>+</sup>, 181 (42) M–H, 167 (3) M–CH<sub>3</sub>, 91 (100) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 65 (34) 91–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OP (182,20): Ber./Gef. %C 65,92/65,6 H 8,30/8,3 P 17,00/16,8.

*P-Benzyl-dimethyl-phosphonio-dithioformiat (G 1)*

(Rk. 5). Man tropft unter Rühren bei 0–5 °C innerhalb 0,5 h 5,0 g (65,7 mmol) CS<sub>2</sub> in 10 ml Petrolether (50/70 °C) (= PE) gelöst, zu 5,0 g (32,9 mmol) Benzyl-dimethylphosphin in 50 ml PE, wobei man darauf achtet, daß das ausfallende Produkt nicht verklumpt, läßt den Niederschlag über Nacht altern, filtriert ihn ab, wäscht mit kleinen Mengen an Pentan und kristallisiert aus Methylenchlorid/PE (3:2) unter Zusatz einiger Tropfen CS<sub>2</sub> um. Alle verwandten Lösungsmittel müssen absolut wasserfrei sein. Ausb. 6,1 g (81%).

Rote Kristalle in Form kleiner Plättchen. Schmp. 94–96 °C. Widerlicher Geruch. Löslich in Chloroform und Methylenchlorid mit tieferer Farbe.

<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS): δ = 1,90 (d, 6 H, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 12,1 Hz), 3,88 (d, 2 H, C<sub>ar</sub>CH<sub>2</sub>P; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 15,0 Hz), 7,0–7,5 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8,7 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; m, <sup>1</sup>H-unentkoppelt). MS: m/e = 152 (13) M–CS<sub>2</sub>, 137 (5) 152–CH<sub>3</sub>, 109 (11) ?, 91 (100) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 76 (25) CS<sub>2</sub><sup>+</sup>, 65 (25) 91–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>PS<sub>2</sub> (228,32) Ber./Gef.: %C 52,61/52,3 H 5,74/5,7 P 13,57/13,6 S 28,04/27,8.

*P-Benzyl-ethyl-methyl-phosphonio-dithioformiat (G 2)*

(Rk. 5). Analog **G 1** aus 4,7 g (28,3 mmol) Benzylethylmethylphosphin **A 2**<sup>1</sup> und 4,3 g (56,5 mmol) CS<sub>2</sub>, Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Pentan (1 : 1). Ausb. 6,4 g (93%).

Dicknadelige rote Kristalle. Schmp. 85–86 °C. Widerlicher Geruch. Gut löslich in Methylenchlorid, nur schlecht in Chloroform mit tieferer Farbe.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS; das Chiralitätszentrum bleibt bei Angabe der Multiplizitäten unberücksichtigt): δ = 1,18 (d von t, 3 H, C<sub>at</sub>CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 7,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> 17,2 Hz), 1,75 (d, 3 H, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 12,0 Hz), 1,7–2,7 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>at</sub>), 3,79 (d, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 15,5 Hz), 7,0–7,4 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13,7 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; m, <sup>1</sup>H-unentkoppelt). MS: m/e = 166 (26) M–CS<sub>2</sub>, 109 (12) ?, 91 (100) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 76 (78) CS<sub>2</sub><sup>+</sup>, 65 (28) 91–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>PS<sub>2</sub> (242,34): Ber./Gef. %C 54,52/54,0 H 6,24/6,3 P 12,78/13,0 S 26,46/26,2.

*Benzyl-dimethyl-phosphinsulfid (H 1)*

(Rk. 6). Man tropft unter Rühren bei 20 °C 1,4 g (18,4 mmol) CS<sub>2</sub>, in 20 ml Benzol gelöst, innerhalb 0,5 h zu 3,1 g (18,5 mmol) **C 1**<sup>1</sup> in 50 ml Benzol, wobei sich ein Feststoff abzuscheiden beginnt. Das Lösungsmittel wird danach vollständig im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand in 30 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Man filtriert vor darin unlöslichen Aminophosphoniumthiocyanat **K 1** ab, zieht den Ether ab und kristallisiert den Rückstand aus Et<sub>2</sub>O/PE (1 : 4) um. Alle Lösungsmittel müssen absolut wasserfrei sein. Ausb. 1,2 g (70%).

Farblose, luftstabile Kristalle. Schmp. 132–134 °C (Lit.<sup>12</sup> 133,6–134 °C). Gut löslich in Et<sub>2</sub>O, Benzol, Chloroform, in PE praktisch unlöslich.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1,59 (d, 6 H, PCH<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> 12,2 Hz), 3,28 (d, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 14,8 Hz), 7,0–7,5 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 35,2 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; m, <sup>1</sup>H-unentkoppelt). MS: m/e = 184 (79) M<sup>+</sup>, 93 (94) M–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 91 (100) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> [Übergangsign \*45,01 für 184–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PS], 65 (31) 91–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Übergangsign \*46,43).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>PS (184,21): Ber./Gef. %C 58,67/58,6 H 7,11/7,2 P 16,81/16,8 S 17,40/17,4.

*Benzyl-ethyl-methyl-phosphinsulfid (H 2)*

(Rk. 6). Analog **H 1** aus 3,6 g (19,9 mmol) **C 2**<sup>1</sup> mit 1,5 g (19,7 mmol) CS<sub>2</sub>, wobei sich **K 2** als öliger Stoff abscheidet, der bei der Aufnahme in Et<sub>2</sub>O ungelöst bleibt und dann abdekantiert wird. Abziehen von Et<sub>2</sub>O und Umkristallisation des festen Rückstandes aus Et<sub>2</sub>O/PE (1 : 3) führen zu 1,3 g (66%) **H 2**.

Farblose, luftstabile Kristalle. Schmp. 72–74 °C. Gut löslich in Et<sub>2</sub>O, Benzol, CHCl<sub>3</sub>, praktisch unlöslich in PE.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1,29 (d von t, 3 H, C<sub>at</sub>CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> 7,2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> 16,8 Hz), 1,50 (d, 3 H, PCH<sub>3</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 10,8 Hz), 1,2–2,0 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>at</sub>), 3,25 (d, 2 H, PCH<sub>2</sub>C<sub>ar</sub>; <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> 14,6 Hz), 7,0–7,5 (m, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 40,9 (s, <sup>1</sup>H-entkoppelt; m, <sup>1</sup>H-unentkoppelt). MS: m/e = 198 (68) M<sup>+</sup>, 183 (3) M–CH<sub>3</sub>, 107 (88) M–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, 91 (100) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 65 (34) 91–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Übergangsign \*46,43).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>PS (198,27): Ber./Gef. %C 60,58/59,5 H 7,63/7,5 P 15,62/15,4 S 16,17/15,7.

*Amino-benzyl-dimethyl-phosphonium-thiocyanat (K 1)*

(Rk. 6). Der bei der Darstellung von **H 1** anfallende kristalline, etherunlösliche Anteil wird aus  $Et_2O/CH_3CN$  (10:1) umkristallisiert. Ausb. 1,2 g (57%) **K 1**.

Farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. 58–60 °C. Gut löslich in  $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$  und  $(CH_3)_2SO$ , weniger gut in  $CHCl_3$ , unlöslich in  $Et_2O$ . Tiefrote Färbung mit Eisen(III)-chloridlösung.

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 1,96$  (d, 6H,  $PCH_3$ ;  $^2J_{H,P}$  14,0 Hz), 3,90 (d, 2H,  $PCH_2C_{ar}$ ;  $^2J_{H,P}$  16,4 Hz), 5,9 (breites s, 2H,  $NH_2$ ), 7,0–7,5 (m, 5H,  $C_6H_5$ ).  $^{31}P$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = 51,8$  (s,  $^1H$ -entkoppelt; m,  $^1H$ -unentkoppelt). MS:  $m/e = 168$   $M-NCS$  (= Phosphoniumkation).

$C_{10}H_{15}N_2PS_2$  (226,28): Ber./Gef. %C 53,08/52,7 H 6,68/6,6 N 12,38/12,3 P 13,69/13,6 S 14,17/14,7.

*Amino-benzyl-ethyl-methyl-phosphonium-thiocyanat (K 2)*

(Rk. 6). Das bei der Darstellung von **H 2** anfallende etherunlösliche Öl wird nach Abdekantieren nichtdestillativen Reinigungsprozessen unterworfen (u. a. mehrfaches Waschen mit  $Et_2O$ ; Tiefkühlung), doch gelingt es nicht, die offensichtlich rein vorliegende Substanz zum Kristallisieren zu bringen. Ausb. 1,0 g (42%) **K 2**.

Farbloses, hygroskopisches, viskoses Öl. Gut mischbar mit  $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $(CH_3)_2SO$ , weniger mit  $CHCl_3$ , gar nicht mit  $Et_2O$ . Tiefrote Färbung mit Eisen(III)-chloridlösung.

$^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ):  $\delta = 1,21$  (d von t, 3H,  $C_{al}CH_3$ ;  $^3J_{H,H}$  7,2 Hz,  $^3J_{H,P}$  16,4 Hz), 1,70 (d, 3H,  $PCH_3$ ;  $^2J_{H,P}$  13,4 Hz), 2,0–2,7 (m, 2H,  $PCH_2C_{al}$ ), 3,85 (d, 2H,  $PCH_2C_{ar}$ ;  $^2J_{H,P}$  14,8 Hz), 5,0 (breites s, 2H,  $NH_2$ ), 7,0–7,5 (m, 5H,  $C_6H_5$ ). Das Chiralitätszentrum blieb bei Angabe der Multiplizitäten unberücksichtigt.  $^{31}P$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ):  $\delta = 54,2$  (s,  $^1H$ -entkoppelt; m,  $^1H$ -unentkoppelt). MS:  $m/e = 182$   $M-NCS$  (= Phosphoniumkation).

$C_{11}H_{17}N_2PS_2$  (240,31): Ber./Gef. %C 54,98/54,4 H 7,13/7,1 N 11,66/11,5 P 12,89/13,0 S 13,34/13,1.

**Dank**

Unser Dank gilt dem Land Niedersachsen, dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) und der Bayer AG (Leverkusen) für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Herrn Dr. Ulrich Harder, Haarmann & Reimer GmbH (Holzminden), für die Geruchsbeurteilung.

**Literatur**

6. Mitt.: Wannagat U., Münstedt R., Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft **36**, 9–19 (1984).
- Die allgemein gehandhabte Nomenklatur für die Verbindungsklasse  $RR'R''PNH$  („Phosphin-imine, -imide, Phosphan-imine, -imide, Iminophosphorane, Phosphazene“) ist unbefriedigend. Wir bezeichnen hier entsprechende Verbindungen in Anlehnung an Phosphinoxide, -sulfide als Phosphinimide, obwohl nach den Richtlinien der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC)/Organic Chemistry Division/Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, 1979 Edition, Sektion D-5.41 und D-5.42/Pergamon Press/Oxford offensichtlich Gleichgewichte (vgl. Einleitung)

- Phosphinimin/Phosphonioimid/Phosphoniomethanid/Methylenphosphoran vorliegen.
- <sup>3</sup> *Wrobel D., Tacke R., Wannagat U., Harder U.*, Chem. Ber. **115**, 1694 (1982).
  - <sup>4</sup> *Wrobel D., Wannagat U., Harder U.*, Monatsh. Chem. **113**, 381 (1982).
  - <sup>5</sup> *Amoore J. E.*, Molecular Basis of Odor. Springfield, Ill.: Charles C Thomas. 1970.
  - <sup>6</sup> Siehe z. B. *Holleman-Wiberg*, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 71. – 80. Aufl., S. 663. Berlin: De Gruyter. 1971.
  - <sup>7</sup> Vgl. *Houben-Weyl*, Methoden der Organischen Chemie, Band X/4, S. 658 ff. Stuttgart: G. Thieme. 1968.
  - <sup>8</sup> *Wannagat U., Münstedt R.*, in Vorbereitung.
  - <sup>9</sup> a) *Birkofer L., Kim S. M.*, Chem. Ber. **97**, 2100 (1964); b) *Rave T. W., Hays H. R.*, J. Org. Chem. **31**, 2894 (1966); c) *Shtepanek A. S., Tochilkina L. M., Kirsanov A. V.*, Zh. Obshch. Khim. **45**, 2117 (1975).
  - <sup>10</sup> *Benett F., Bruce S. G., Stone L.*, J. Organomet. Chem. **38**, 325 (1972).
  - <sup>11</sup> *Falins H. H., Giesen K. P., Wannagat U.*, Z. anorg. allg. Chem. **402**, 139 (1973).
  - <sup>12</sup> *Shlyk Y. N., Bogolyubov G. M., Petrov A. A.*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **176**, 1327 (1967).
  - <sup>13</sup> *Bogolyubov G. M., Petrov A. A.*, Zh. Obshch. Khim. **36** (8), 1505 (1966).
  - <sup>14</sup> Vgl. Danksagung.
  - <sup>15</sup> *de Boer T. J., Backer H. J.*, Org. Synth. Coll., Vol. 4, 250 (1963).
  - <sup>16</sup> Vgl. *Williams D. H., Fleming I.*, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung. Stuttgart: G. Thieme. 1975.
  - <sup>17</sup> Wurde auch bei ähnlichen Verbindungen von anderen Autoren beobachtet, z. B. *Kostyanovsky R. G., Pleshkova A. P., Voznesensky V. N., Elnatanov Yu. I.*, Org. Mass. Spectrometr. **11**, 237 (1976).