Zur Kenntnis nichtmetallischer Imin-Verbindungen. VII[1])

Über einige Reaktionen des Triphenylphosphinimins und des Triphenylphosphin-bromimins

Von Rolf Appel und Alfred Hauss

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Das Reaktionsverhalten des Triphenylphosphinimins (TPPI) wird durch folgende Eigenschaften bestimmt: 1. Reagiert TPPI basisch; 2. erfolgt mit verschiedenen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen Reaktion unter Austausch des NH-Restes gegen O und S; 3. kann der Iminwasserstoff durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden.

Bei der Substitutionsreaktion mit elementarem Brom wird Triphenylphosphin-N-bromimin erhalten. Die Einwirkung des Bromimins auf Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Thioäther führt zu den salzartigen Verbindungen: $(R_3P)_2NBr$, $(R_3P)(AsR_3)NBr$ und $(R_3P)(R_2S)NBr$. Diese neuartigen Stoffe werden als Bis-triphenylphosphin-, Triphenylphosphin-triphenylarsin- und Triphenylphosphin-dialkylsulfid-nitridbromide aufgefaßt.

Summary

The behaviour of triphenylphosphine imine (TPPI) in reactions can be qualified in the following properties: 1. TPPI reacts basic; 2. various oxygen and sulfur compounds give rise to reactions involving exchange of the —NH-group by O or S; 3. the imino hydrogen can be substituted by other atoms or atomic groups.

In the substitution reaction with elementary bromine, triphenylphosphine-N-bromine imine is obtained. The action of this bromine imine upon triphenylphosphine, triphenylarsine, and thioethers leads to the salt-like compunds: $(R_3P)_2NBr$, $(R_3P)N(AsR_3)NBr$, and $(R_3P)(R_2S)NBr$. This new class of substances can be considered as bis- triphenylphosphine-, triphenylphosphine-triphenylarsine-nitrid-, and triphenylphosphine-dialkylsulfide-nitrid-bromides, respectively.

In einer vorangegangenen Arbeit wurde über die Darstellung und einige Reaktionen des Triphenylphosphin-imins (TPPI) berichtet[2]). Weitere Versuche zeigten, daß das Reaktionsverhalten des TPPI im

---

[1]) Die Publikationsreihe „Zur Kenntnis des Imins" wird wegen der präparativen Ausweitung der Arbeiten von dieser Mitteilung an umbenannt.

[2]) R. Appel u. A. Hauss, Chem. Ber. **93**, 405 (1960).

Grunde durch drei Reaktionen gekennzeichnet ist, die als basische-, Imin-Austausch- und Substitutions-Reaktionen bezeichnet werden können.

Basische Reaktion

Die Struktur des TPPI wird am besten in Analogie zum isoelektronischen Triphenylphosphin-methylen[3]) durch eine Ylen-Ylid-Mesomerie beschrieben:

$$Ph_3P{=}\overline{N}H \leftrightarrow Ph_3\overset{\oplus}{P}{-}\overline{\underset{\ominus}{N}}H.$$

Am Stickstoffatom befindet sich ein ungebundenes Elektronenpaar, an das sich leicht ein Proton addiert. Hierbei entsteht das in wäßriger Lösung stabile $[(C_6H_5)_3PNH_2]^+$-Ion, das entweder formal als Amidophosphonium oder – nach der Entstehung und gemäß den Richtsätzen für die Nomenklatur der anorganischen Chemie, Abschnitt 3, 153 – als Triphenylphosphin-iminium-Kation zu bezeichnen ist. Ausgehend von der freien Base wurden bereits früher das Chlorid, Isocyanat und Rhodanid erhalten, dazu fielen im Verlauf dieser Untersuchungen über das freie TPPI noch das Bromid und Jodid an. Neben diesen Salzen kennt man das Hexafluorophosphat, Perjodat, Anthrachinon-2-sulfonat und Nitroprussiat[4]), sowie Salze mit den Ionen: N_3^-[5]), HSO_4^-[6]), ClO_4^-[4]) und $[PtCl_6]^{2-}$[4]). Nach unseren Erfahrungen eignet sich das Jodid besonders zur Charakterisierung des Triphenylphosphin-iminium-Ions, es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem dagegen gut löslich und kristallisiert beim Abkühlen in prächtigen Nadeln aus.

Es sei vermerkt, daß man zur präparativen Darstellung von Phosphin-iminium-Salzen in vielen Fällen nicht von der freien Base auszugehen braucht. Durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure, Chloramin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure auf Triphenylphosphin lassen sich das Azid, Chlorid und Hydrogensulfat direkt und in guter Ausbeute gewinnen. Für das Chlorid und Bromid existiert daneben noch die von HORNER und Mitarbeitern[7]) angegebene Synthese, die auf der Umsetzung der Triphenylphosphindihalogenide mit Ammoniak beruht[7]).

Austauschreaktionen

Der zweite Reaktionstyp des TPPI beruht auf dem leichten Austausch des NH-Restes gegen Sauerstoff und Schwefel. Er wurde bisher mit einigen Kohlenstoffverbindungen beobachtet, die doppelt gebundenen

[3]) G. WITTIG u. U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

[4]) H. H. SISLER, A. SARKIS, H. S. AKUJA, R. J. DRAGO u. N. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2982 (1959).

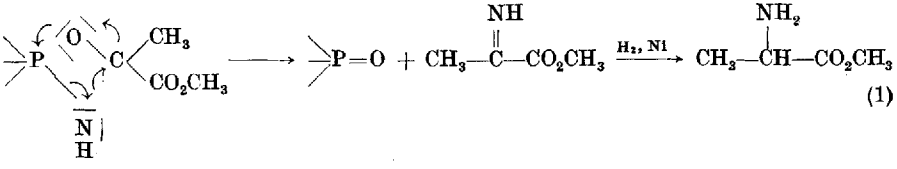
[5]) H. STAUDINGER u. E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 861 (1928).

[6]) R. APPEL, W. BÜCHNER u. E. GUTH, Liebigs Ann. Chem. **618**, 53 (1958).

[7]) L. HORNER u. H. OEDIGER, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

Sauerstoff oder Schwefel enthalten. Das Phosphinimin reagiert hierbei in seiner Ylid-Form, an die sich die dipolare Form der C—O- bzw. C—S-Bindung addiert [vgl. Gl. (1)]. Der intermediär anzunehmende Vierring ist jedoch nicht stabil, im Verlauf der durch die Pfeile angedeuteten Elektronenverschiebung wird der NH-Rest auf das C-Atom übertragen. Gleichzeitig entstehen Phosphinoxyd oder -sulfid, deren große Bildungstendenz als die eigentliche Kraft dieser Umsetzung anzusehen ist.

Über den Austausch bei Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff und Ketonen wurde bereits früher berichtet[2]). Nebenher untersuchten wir jetzt, ob sich nach diesem Prinzip auch eine Aminosäure-Synthese durchführen läßt. Tatsächlich wurde aus Brenztraubensäureester der α-Ketiminoester erhalten, aus dem durch katalytische Hydrierung der Alaninester hervorging:



(1)

Zur Übertragung der Imin-Gruppe auf Carbonsäureester ist das TPPI jedoch nicht befähigt. Wie wir feststellen konnten, löst sich TPPI recht gut in Ameisensäure- und Essigsäureäthylester, ohne daß hierbei eine Reaktion erfolgt.

Substitutionsreaktionen

Während die Basen- und die Austausch-Reaktionen ebenfalls von den schon länger bekannten Phosphinimin-Derivaten gegeben werden und bereits von dem Entdecker dieser Stoffklasse, H. STAUDINGER, aufgefunden wurden, sind die an dritter Stelle zu nennenden Substitutionsreaktionen naturgemäß auf die Grundkörper der Phosphinimine begrenzt.

Über die Protonenbeweglichkeit des Iminwasserstoffatoms sollten Versuche mit Alkalimetallen Auskunft geben.

Beim Kochen einer benzolischen Lösung von TPPI mit metallischem Natrium entwich kein Wasserstoff, stattdessen beobachtete man einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie er vor geraumer Zeit von HEIN, PLUST und POHLMANN[8]) sowie ebenfalls erst kürzlich von HORNER und BECK[9]) für die Umsetzung zwischen Natrium und Triphenylphosphinoxyd beschrieben worden ist[10]). Hieraus ist zu schließen, daß die N—H-Azidität

[8]) FR. HEIN, H. PLUST u. H. POHLMANN, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 25 (1953).

[9]) L. HORNER u. P. BECK, Chem. Ber. **93**, 1371 (1960).

[10]) Noch unveröffentlichte Versuche von Dipl.-Chem. E. GUTH.

des TPPI nur äußerst gering ist und die Substitutionsreaktionen am Stickstoff — ähnlich wie die Reaktionen der vergleichbaren sekundären Amine als — nucleophile Verdrängungsreaktionen ablaufen.

Ein typisches Beispiel für diesen Reaktionsverlauf ist die Umsetzung des TPPI mit Alkyljodiden. Sie verläuft unter vollständiger Alkylierung des N-Atoms z. B. nach folgender Bruttogleichung:

$$2\,(C_6H_5)_3P{=}NH + 2\,C_2H_5J \rightarrow \underset{\mathrm{I}}{[(C_6H_5)_3P{=}N(C_2H_5)_2]^+J^-} + [(C_6H_5)_3PNH_2]^+J^-. \qquad (2)$$

Die Einwirkung des Äthyljodids dürfte dabei stufenweise erfolgen, indem zunächst im Verlauf einer S_N2-Reaktion Triphenylphosphin-äthylimin-jodid entsteht. Dieses wird anschließend durch die Base TPPI zum Triphenylphosphin-äthylimin deprotoniert. Durch erschöpfende Alkylierung entsteht hieraus als Endprodukt Triphenylphosphin-diäthylimin-jodid:

$$R_3P{=}\overline{N}H + \underset{H_2}{\overset{CH_3}{C}}{-}J \rightarrow \left[R_3P{=}\overset{H}{N}{-}C_2H_5\right]^+ J^- \xrightarrow{R_3P=NH} R_3P{=}\overline{N}{-}C_2H_5 + R_3PNH_2]^+J^- \qquad (3)$$

$$R_3P{=}\overline{N}{-}C_2H_5 + C_2H_5J \rightarrow \left[R_3P{=}N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right]^+ J^- \qquad (4)$$

$$R = C_6H_5$$

Bei der Ausführung der Reaktion in Benzol fiel Verbindung I häufig als Öl an. Durch Lösen in wenig Chloroform und Ausfällen mit Essigester konnte es kristallin erhalten werden, es schmolz dann bei 162° und war mit einem nach STAUDINGER[5]) erhaltenen Präparat identisch. Mit Wasser und wenig Alkali hydrolysiert die Substanz zu Triphenylphosphinoxyd und Diäthylamin.

Bei dem Versuch, Triphenylphosphin-diäthylimin-jodid durch Vakuumdestillation zu reinigen, wurde ein Öl gewonnen, das bei 198°/0,5 Torr destillierte und in der Vorlage erstarrte. Die bei 96° schmelzende Substanz löste sich in Wasser mit alkalischer Reaktion, sie wurde hierbei zu Triphenylphosphinoxyd und Äthylamin hydrolysiert. Der Befund deutete auf eine pyrolytische Zersetzung hin:

$$[R_3P{=}N(C_2H_5)_2]^+J^- \rightarrow R_3P{=}N{-}C_2H_5 + C_2H_5J. \qquad (5)$$

Diese Vermutung konnte durch die Analyse und die rückläufige Überführung der Substanz in die Ausgangsverbindung I mit Hilfe von Äthyljodid bestätigt werden.

Ähnlich wie die Alkylierung verläuft die Reaktion mit Acylchloriden. Nachdem bereits früher einige Acylverbindungen zur Charakterisierung des TPPI hergestellt wurden[2]), prüften wir jetzt am Beispiel des Amidoschwefelsäurechlorids, ob sich anorganische Säurechloride ebenso verhalten. Das ist der Fall, erwartungsgemäß wurde hierbei das Sulfamid-Derivat II gebildet:

$$2\,R_3P{=}NH + ClSO_2NH_2 \rightarrow \underset{\mathrm{II}}{R_3P{=}N{-}SO_2{-}NH_2} + R_3PNH_2]^+Cl^-. \qquad (6)$$

Von besonderem Interesse erschien uns die Substitution des Wasserstoffes durch Halogen. Wir führten die Umsetzung zunächst mit elementarem Brom in Benzol als Reaktionsmedium durch und fanden hierin einen bequemen Weg zur Darstellung der gewünschten Verbindung:

$$2\,R_3P{=}NH + Br_2 \rightarrow R_3P{=}N{-}Br + R_3PNH_2]^+Br^- . \qquad (7)$$

Die Aufarbeitung ist einfach, da das Bromimin im Gegensatz zum Triphenylphosphin-iminium-bromid in Benzol gut löslich ist. Es kristallisiert beim Einengen in schwach gelb gefärbten Kristallen aus. Triphenylphosphin-bromimin schmilzt bei 170—172°, es löst sich außer in Benzol noch in Cyclohexan, Chloroform und Acetonitril. In Benzol liegt die Substanz monomer vor.

Für die Bindung des Halogens an Stickstoff sprechen die oxydierenden Eigenschaften der Substanz. Man kann hiervon zur quantitativen Bestimmung des Bromimins Gebrauch machen, wenn man das TPPI in eine angesäuerte Lösung von Kaliumjodid in Wasser/Acetonitril gibt und das ausgeschiedene Jod titriert. Die Reaktion verläuft nach:

$$R_3P{=}N{-}Br + 2\,HJ + H_2O \rightarrow J_2 + R_3PO + NH_4Br. \qquad (8)$$

Die Reaktion von Triphenylphosphin-bromimin mit Triphenylphosphin, Triphenylarsin und mit Thioäthern

Im ersten Teil dieser Untersuchung hatten wir gefunden, daß Halogenamine mit tertiären Phosphinen sehr glatt zu den Phosphin-iminium-halogeniden reagieren[2]). Es lag nahe, zu prüfen, wie sich Triphenylphosphin-bromimin, das als Derivat des Bromamins angesehen werden kann, gegenüber Triphenylphosphin verhält. Hierbei zeigte sich, daß im Lösungsmittel Benzol aus beiden Stoffen eine einheitliche Substanz der Zusammensetzung R_6P_2NBr gebildet wird, die bei 256° schmilzt. Aus der Löslichkeit in Wasser und in organischen polaren Solventien schließen wir auf einen salzartigen Bau der Verbindung. Folgende zwei Strukturen kommen hierfür in Betracht:

$$[R_3PBr]^+\,[R_3P{\equiv}N\,|]^- \qquad \text{IIIa}$$

$$\left[R_3P{=}N{-}\overset{\oplus}{P}R_3\right]^+ \leftrightarrow \left[R_3P{=}\overset{\oplus}{N}{=}PR_3\right]^+ \leftrightarrow \left[R_3\overset{\oplus}{P}{-}\overset{-}{N}{=}PR_3\right]^+ \leftrightarrow \left[R_3\overset{\oplus}{P}{-}\overset{\ominus}{N}{-}\overset{\oplus}{P}R_3\right]^+ Br^- \qquad \text{(IIIb}$$

a b c d

Ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, bei denen die Phenylgruppen durch Halogen ersetzt sind, wurden erst kürzlich beschrieben. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phosphornitrilchloride entsteht P_2NCl_7[11]),

[11]) W. L. Groeneveld, J. H. Visser u. A. Seuter, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 245 (1958).

bei der Reaktion von PBr_3 mit NH_4Br in Gegenwart von Brom die Substanz P_2NBr_7[12]). Für die Chlorverbindung ist von GROENEVELD[11]) Struktur IIIa – also $[PCl_4]^+[Cl_3P{\equiv}N|]^-$ – vorgeschlagen worden. Um zu entscheiden, welche der Strukturen den Eigenschaften unserer Verbindung am besten gerecht wird, haben wir aus der Bromverbindung mit Silbernitrat das Nitrat hergestellt. Es hatte ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie die Ausgangsverbindung, außerdem erwies sich das IR-Spektrum mit Ausnahme der Nitratbanden als identisch. Da ein $[R_3PNO_3]^+$-Kation, wenn auch nicht völlig ausgeschlossen, so aber doch sehr ungewöhnlich ist, schreiben wir der Verbindung R_6P_2NBr die Struktur IIIb zu. Für diese Auffassung spricht weiterhin die glatte Synthese des Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromids aus Triphenylphosphin-dibromid und TPPI nach

$$(C_6H_5)_3PBr_2 + 2\,HN{=}P(C_6H_5)_3 \rightarrow [(C_6H_5)_3P{=}N{-}P(C_6H_5)_3]^+Br^- + [(C_6H_5)_3PNH_2]^+Br^- \quad (9)$$

sowie das kernmagnetische Resonanzspektrum, dessen Aufnahme und Diskussion wir Dr. E. FLUCK verdanken[13]). Die Abbildung zeigt deutlich, daß im Spektrum der Verbindung $(R_3P)_2NBr$ nur eine Resonanzlinie (A) des Phosphors erscheint. Folglich kann der Phosphor nur in einer Bindungsart vorliegen, was mit dem Strukturvorschlag IIIb – nicht jedoch mit IIIa – vereinbar ist. Es erscheint hiernach wohl denkbar, daß die Verbindungen NP_2Cl_7 und NP_2Br_7 ähnlich gebaut sind[14]), besonders nachdem BECKE-GOEHRING[15]) für die Verbindung NP_3Cl_{12} die Struktur $[Cl_3P{=}N{-}PCl_3]^+PCl_6$ nachgewiesen hat.

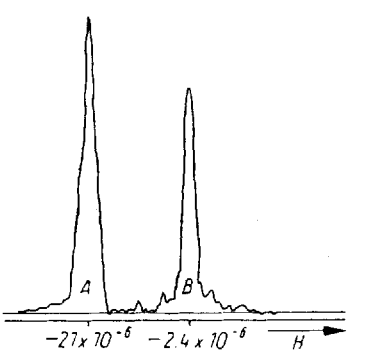


Abb. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von $[Ø_3P{=}N{-}PØ_3]Br$ in 50proz. methanolischer Lösung. A Linie der Substanz, B Resonanzlinie von $POCl_3$. Chem. Verschiebung d. Substanz = $(-21 \pm 1) \cdot 10^{-6}$; chem. Verschiebung $POCl_3$: $(-2{,}4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$

Auf Grund der Mesomeriemöglichkeiten des Kations ist $[(C_6H_5)_3P)_2N]Br$ in kochendem Wasser gegen Säuren völlig beständig, und selbst von siedenden konzentrierten Laugen wird es nur

[12]) K. JOHN u. TH. MOELLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2648 (1960).

[13]) Aufgenommen mit dem Varian High-resolution kernmagnetischen Resonanz-Spektrometer Modell V–4300 B, Frequenz 16,2 MHz der University Chemical Laboratories Cambridge.

[14]) Siehe hierzu auch: M. BECKE-GOEHRING, T. MANN u. H. D. EULER, Chem. Ber. **94**, 193 [1961].

[15]) M. BECKE-GOEHRING u. W. Lehr, Chem. Ber. **94**, 1591 [1961]

teilweise zerstört. Wegen der größeren Elektronegativität des Stickstoffes dürften die Formen a, c und d das größere Gewicht haben, während die Ammoniumstruktur b nur untergeordnete Bedeutung besitzt. Die Bezeichnung Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid wird daher nicht nur der Zusammensetzung, sondern auch am ehesten den Eigenschaften der Verbindung gerecht.

Weitere Versuche mit Triphenylarsin und Thioäthern führten zu einem ähnlichen Ergebnis. Aus den Stoffbilanzen und den Analysen der erhaltenen Produkte wurden folgende Reaktionsgleichungen ermittelt:

$$(C_6H_5)_3P{=}N{-}Br + As(C_6H_5)_3 \rightarrow \underset{\text{IV}}{\left[(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}{-}\overset{\ominus}{\underline{\underline{N}}}{-}\overset{\oplus}{As}(C_6H_5)_3\right]^+} Br^- \qquad (10)$$

$$(C_6H_5)_3P{=}N{-}Br + SR_2 \rightarrow \underset{\text{V}}{\left[(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}{-}\overset{\ominus}{\underline{\underline{N}}}{-}\overset{\oplus}{S}R_2\right]^+} Br^- \qquad (11)$$

$R = CH_3$- und C_2H_5-.

Die erhaltenen Stoffe sind in polaren Lösungsmitteln wie Alkohol, Acetonitril und Chloroform gut löslich. Aus heißem Wasser lassen sie sich umkristallisieren. Hydrolyse tritt erst langsam beim Erhitzen nach Zusatz von Alkalien oder Säuren ein, dabei entstehen aus IV Triphenylphosphinoxyd, Arsinoxyd und Ammoniak, aus V an Stelle des Arsinoxyds Sulfoxyd.

Auf Grund dieser Erscheinungen nehmen wir an, daß die Stoffe analog wie das Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid gebaut sind. Danach ist die erste Verbindung das Triphenylphosphin-triphenylarsin-nitrid-bromid, die andere Substanz entsprechend das Triphenylphosphin-dialkylsulfid-nitrid-bromid.

Für den Mechanismus dieser Reaktionen lassen sich zwei Vorstellungen diskutieren. Die eine ist die, daß primär ein Brom-Kation nucleophil am Zentralatom der LEWIS-Base angreift. Es kann aber auch sein, daß die Reaktion als nucleophile Verdrängungssubstitution abläuft, indem das Elektronenpaar der LEWIS-Base das Halogen-Anion herausdrängt. Eine Entscheidung hierüber kann zur Zeit noch nicht getroffen werden.

Bei der Übertragung dieser Reaktionen des Triphenyl-phosphin bromimins auf Amine und Äther zeigte sich hingegen ein wesentlich anderer Reaktionsverlauf. Die Stoffe wirken erst beim tagelangen Schütteln aufeinander ein. Dabei entstand bei beiden Umsetzungen viel Triphenylphosphin-iminiumbromid. Hieraus ist zu schließen, daß die Bromverbindung aus den Alkylresten Wasserstoff herausgespalten hat. Außerdem fallen bei beiden Reaktionen noch harzartige Substan-

zen an, die Brom in Eisessig verbrauchen und beim Kochen mit Säuren Aldehyd abspalten. Die Reaktionen wurden im einzelnen nicht näher aufgeklärt.

Das im Vergleich zu den Phosphinen, Arsinen und Thioäthern unterschiedliche Verhalten der Amine und Äther gegenüber Triphenylphosphinbromimin führen wir darauf zurück, daß Stickstoff und Sauerstoff als Elemente der 1. Reihe bekanntlich das Oktettprinzip nicht überschreiten können. Dadurch ist die Ausbildung einer Doppelbindung zum zentralen N-Atom nicht möglich, so daß infolge des fehlenden Energiegewinnes durch Mesomerie die Reaktionen einen andersartigen Verlauf nehmen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien: TPPI stellten wir durch Deprotonierung des Triphenylphosphiniminium-chlorids mit Natriumamid her[2]), es enthielt meist noch 5–8% Triphenylphosphinoxyd. Amidosulfonsäurechlorid wurde aus $ClSO_2NCO$ und Ameisensäure[16]) gewonnen. Die anderen Produkte waren im Handel erhältlich, sie wurden nochmals destilliert oder umkristallisiert. Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop IV der Firma Bock, Frankfurt bestimmt. Sie sind unkorrigiert.

Die Reaktion des TPPI mit Äthyljodid: 7 g TPPI werden in 100 cm³ Benzol gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur einer Lösung von 4 g Äthyljodid in 50 cm³ Benzol im Verlauf von 15 Minuten zugetropft. Nach einiger Zeit — schneller beim Erwärmen auf 50 °C — beginnen die farblosen Kristalle des Triphenylphosphin-iminiumjodids auszufallen. Man läßt 12 Stunden stehen und frittet den kristallinen Niederschlag ab. Nach Umkristallisation aus Wasser schmelzen die Kristalle bei 254 °C (Ausbeute: 5,1 g). Die Substanz zeigte mit einem aus $[Ph_3PNH_2]Cl$ und KJ hergestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression.

Analyse: 3,46% N; 31,3% J (nach VOLHARD).
Berechnet für $C_{18}H_{17}NPI$ (404): 3,45% N; 31,3% J.

Das benzolische Filtrat wird mit 300 cm³ Äther versetzt, worauf sich schwach gelb gefärbte Kristalle abscheiden. Sie werden in wenig Chloroform gelöst und mit Essigsäureäthylester wieder ausgefällt. Die Kristalle sind jetzt farblos und schmelzen bei 162 °C (Ausbeute: 5 g). Das Triphenylphosphin-diäthylimin-jodid fällt bei der Darstellung häufig als Öl an, das erst im Verlauf mehrerer Tage kristallisiert. Die Substanz löst sich gut in Äthanol und Wasser, in Benzol ist sie schwerlöslich. Setzt man der wäßrigen Lösung Säure oder Alkali zu, so erfolgt Hydrolyse zu Triphenylphosphinoxyd und Diäthylamin.

Analyse: 27,8% J. Berechnet für $C_{22}H_{25}NPJ$ (461): 27,6% J.

Pyrolyse des Triphenylphosphindiäthylimin-jodids: Beim Versuch, 3 g des ölig angefallenen Salzes durch Vakuumdestillation zu reinigen, destillierte bei 198°/0,5 Torr ein farbloses Öl, das in der Vorlage erstarrte (1,5 g). Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 96 °C. Die wäßrige Lösung reagierte basisch, dabei erfolgte Hydrolyse zu Triphenyl-

[16]) R. APPEL u. G. BERGER, Chem. Ber. **91**, 1341 (1958).

phosphinoxyd und Äthylamin. In Äther und Benzol zeigte Triphenylphosphin-äthylimin gute Löslichkeit.

Analyse: 78,52% C; 6,71% H; 4,48% N. Berechnet für $C_{28}H_{20}NP$ (305,3): 78,8% C; 6,59% H; 4,59% N.

Zum Strukturbeweis wurde die Substanz in ätherischer Lösung mit Äthyljodid alkyliert. Unter Umkehrung der Pyrolysereaktion wurde Triphenylphosphin-diäthylimin-jodid erhalten, das bei der Mischschmelzprobe mit der Ausgangsverbindung keine Depression zeigte.

Die Umsetzung des TPPI mit Brenztraubensäuremethylester: Zu 3 g Brenztraubensäuremethylester in 50 cm³ Diäthyläther fügt man in kleinen Portionen und unter Rühren eine Lösung von 9 g TPPI in 250 cm³ Diäthyläther. Die Reaktion verläuft unter starker Erwärmung. Da sich das TPPI nicht vollständig auflöste, wurde noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde der Äther über eine Kolonne abdestilliert, dabei destillierte der gebildete Ketiminoester mit dem Äther über. (Dieses zeigte sich daran, daß das Destillat schwach basisch reagierte und beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff das Hydrochlorid des Ketiminoesters ausfiel.) Die ätherische Lösung wurde nun im Autoklaven mit RANEY-Nickel und Wasserstoff hydriert. Nach beendeter Reaktion filtrierte man vom RANEY-Nickel ab und leitete getrockneten Chlorwasserstoff ein. Dabei fiel das Hydrochlorid des Alaninmethylesters in farblosen Kristallen aus. Es wurde mehrere Male aus Methanol/Äther umgefällt und schmolz danach bei 158 °C[17]). Ausbeute 1,8 g. Durch Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure wurden hieraus 0,9 g kristallines Alanin gewonnen, das papierchromatographisch mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde.

Die Reaktion des TPPI mit Amidoschwefelsäurechlorid: Zu einer Lösung von 5,6 g TPPI in 150 cm³ Benzol fügt man langsam die Lösung von 1,2 g Amidoschwefelsäurechlorid in 50 cm³ Benzol. Es fällt sofort ein Niederschlag von Triphenylphosphiniminium-chlorid aus. Das in Lösung gebliebene Triphenylphosphinimin-sulfamid hinterbleibt nach Abdestillieren des Benzols. Es wird aus Äthanol, dem man wenig Wasser bis zur ersten auftretenden Trübung zusetzt, umkristallisiert. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle schmelzen bei 198 °C, Ausbeute: 2,1g.

Analyse: 59,96% C; 4,93% H; 7,69% N; 8,58% P; 8,85% S.

Berechnet für $C_{18}H_{17}PN_2SO_2$ (356,3): 60,65% C; 4,80% H; 7,86% N; 8,69% P; 8,99% S.

Triphenylphosphin-bromimin: In einem 250 cm Zweihalskolben fügt man innerhalb 30 Minuten unter kräftigem Rühren einer Lösung von 14 g TPPI in 15 cm³ absolutem Benzol 4 g Brom in 50 cm³ Benzol tropfenweise zu. Die Lösunge färbt sich dabei gelb, gleichzeitig beginnen sich langsam farblose Kristalle von Triphenylphosphin-iminiumbromid abzuscheiden. Man läßt das Reaktionsgut zur vollständigen Salzausfällung etwa 12 Stunden stehen und trennt die Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Triphenylphosphin-iminium-bromid schmilzt nach Umkristallisieren aus Acetonitril bei 248 °C. Ausbeute: 8,1 g.

Analyse: 3,92% N; 22,51% Br. Berechnet für $C_{18}H_{17}NPBr$ (358) 3,91% N; 22,32% Br.

Das gelb gefärbte benzolische Filtrat wird nun im Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur unter Vakuum eingeengt. Dabei fallen die gelblich gefärbten Kristalle des TPP-bromimins an. Sie werden aus wenig Benzol umkristallisiert und schmelzen dann etwas unscharf bei 170–172 °C. Ausbeute: 8,6 g = 92% d. Th.

---

[17]) A. L. BARKER u. G. S. SKINNER, J. Amer. chem. Soc. **46**, 409 (1924).

Analyse: 60,54% C; 4,35% H; 4,20% N; 8,58% P. Berechnet für $C_{18}H_{15}NPBr$ 60,69% C; 4,24% H; 3,93% N; 8,69% P.

Bestimmung des Oxydationsäquivalents: 190,1 mg Substanz wurden zu einer mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Lösung von überschüssigem Kaliumjodid in einem Wasser-Acetonitril-Gemisch gegeben und das ausgeschiedene Jod mit N/10 Thiosulfatlösung titriert.

Verbrauch an N/10 $Na_2S_2O_3$: 10,6 cm³ = 188,5 mg Triphenylphosphinbromimin.

Mol-Gew. 362 (kryoskopisch in Benzol).

Die Reaktion von Triphenylphosphinbromimin mit Triphenylphosphin: Zu 1,1 g Triphenylphosphin-bromimin in 200 cm³ Benzol fügt man tropfenweise und unter Rühren eine Lösung von 2 g Triphenylphosphin in 50 cm³ Benzol. Es scheidet sich ein leicht gelb gefärbtes Öl ab, das beim Reiben mit dem Glasstab schnell kristallisiert. Nach Absaugen des Benzols wird die Substanz in 150 cm³ heißem Wasser gelöst, sie kommt beim Erkalten in großen farblosen Kristallen wieder heraus. Schmp. 256 °C. Ausbeute: 1,8 g = 95% d. Th. Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid ist löslich in vielen polaren organischen Solventien.

Analyse: 69,61% C; 5,06% H; 2,23% N; 9,97% P; 13,0% Br.

Berechnet für $C_{36}H_{30}P_2NBr$ (618,2) 69,90% C; 4,88% H; 2,27% N; 10,01% P; 12,93% Br.

Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid wird nur sehr schwer hydrolysiert. Nach zweistündigem Kochen von 3,97 g Substanz mit einer Mischung von 150 cm³ Wasser und 50 cm³ konz. HCl kristallisierte die Verbindung quantitativ wieder aus. Beim Kochen in alkalischem Medium wird die Substanz dagegen langsam zerstört, hierbei entstehen Triphenylphosphinoxyd und Ammoniak. Aber selbst nach 24stündigem Kochen mit 10proz. NaOH war die Substanz erst zur Hälfte hydrolysiert, während sich die andere Hälfte unverändert zurückgewinnen ließ.

Darstellung des Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromids aus Ph_3PBr_2 und TPPI: 2,6 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin werden in 50 cm³ Äther gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,6 g Brom in 20 cm³ Benzol versetzt. Man dekantiert das überstehende Lösungsmittel vom ausgefallenen Triphenylphosphindibromid ab und löst den Niederschlag in 250 cm³ trockenem Chloroform. Dieser Lösung werden 6 g TPPI, in 50 cm³ Chloroform gelöst, zugefügt. Darauf destilliert man das Chloroform bis auf einen Rest von etwa 80 cm³ ab und fügt 300 cm³ Essigester hinzu. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Das Salzgemsich wird aus 200 cm³ heißem Wasser umkristallisiert. Dabei kristallisiert nur das Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid wieder aus, während das ebenfalls entstandene Triphenylphosphiniminium-bromid in Lösung bleibt. Die Kristalle schmelzen bei 256 °C und geben bei der Mischschmelzprobe mit dem aus Triphenylphosphin und Triphenyl-phosphin-bromimin gewonnenen Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid keine Depression. Ausbeute: 5,2 g = 84% d. Th.

Fügt man Kaliumjodid zu dem wäßrigen Filtrat des Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid-Niederschlages, so scheidet sich Triphenylphosphiniminium-jodid vom Schmp. 254 °C ab. Ausbeute: 3,3 g = 81% d. Th.

Bis-triphenylphosphin-nitrid-nitrat: 5 g Bis-triphenylphosphin-nitrid-bromid werden in 200 cm³ heißem Wasser gelöst und mit überschüssiger wäßriger Silbernitratlösung versetzt. Man filtriert das angefallene Silberbromid von der siedend heißen Lösung ab und läßt erkalten. Dabei scheidet sich das Bis-triphenylphosphin-nitrid-nitrat in langen, farblosen Kristallnadeln ab, die bei 232 °C schmelzen. Das Salz ist ähnlich stabil wie das entsprechende Bromid.

Analyse: 71,83% C; 5,18% H; 4,79% N; 10,0% P. Berechnet für
$C_{36}H_{30}N_2PO_3$ 71,99% C; 5,03% H; 4,66% N; 10,31% P.
(600.5)

Triphenylphosphin-triphenylarsin-nitrid-bromid: In jeweils 80 cm³ Benzol werden 4,3 g Triphenylarsin und 5,2 g Triphenylphosphin-bromimin gelöst und beide Lösungen unter Rühren vereinigt. Dabei fallen Kristalle aus, die aus heißem Wasser umkristallisiert, bei 226 °C schmelzen. Ausbeute: 9 g = 97% d. Th. Die Substanz ist in Alkohol, Acetonitril und Chloroform gut löslich. Beim Kochen mit Laugen und Säuren entstehen Triphenylphosphinoxyd, Triphenylarsinoxyd und Ammoniak. Die Schmelzpunkte des Triphenylphosphinoxyds und des Triphenylarsinoxyds stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein und zeigten im Gemisch mit Vergleichspräparaten keine Depression.

Analyse: 65,08% C; 4,5% H; 2,27% N, 12,02% Br.
Berechnet für
$C_{36}H_{26}AsPNBr$ 65,27% C; 4,56% H; 2,11% N; 12.06% Br
(662,4)

Triphenylphosphin-dimethylsulfid-nitrid-bromid: In 100 cm³ trockenem Benzol wurden 0,8 g Triphenylphosphin-bromimin gelöst und zu dieser Lösung 5 cm³ Dimethylsulfid in 50 cm³ Benzol gefügt. Es schied sich ein gelblich gefärbtes Öl ab, das nach Zusatz von 100 cm³ Essigester kristallisierte. Die Substanz wurde in wenig Chloroform aufgenommen und mit wenig Essigester wieder ausgefällt. Schmelzpunkt der farblosen Kristalle; 188 °C unter Zersetzung. Ausbeute: 0,8 g. Das Salz löst sich in zahlreichen polaren organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Hydrolyse tritt erst mit starken Säuren oder Basen ein, dabei entstehen Triphenylphosphinoxyd, Dimethylsulfoxyd und Ammoniak. Das Sulfoxyd wurde nicht isoliert, sondern durch die Reaktion mit Jodwasserstoffsäure nachgewiesen[18]).

Analyse: 57,67% C; 5,28% H; 3,45% N; 7,48% S; 19,06% Br
berechnet für
$C_{20}H_{21}PNSBr$ 57,42% C; 5,05% C; 3,33% N; 7,66% S; 19,1% Br
(418,3)

Triphenylphosphin-diäthylsulfid-nitrid-bromid: Unter Rühren werden zu einer Lösung von 3,5 g Triphenylphosphin-bromimin in 100 cm³ Benzol 3 g Diäthylsulfid in 50 cm³ Benzol gefügt. Es scheidet sich zunächst ein Öl ab, das nach einiger Zeit kristallisiert. Das Bromid wird mehrere Male aus Chloroform/Essigester umkristallisiert und schmilzt dann bei 148 °C. Ausbeute: 4,2 g = 96% d. Th.

Triphenylphosphin-diäthylsulfidnitrid-jodid: Zu der wäßrigen Lösung des vorstehend dargestellten Bromids fügt man in der Kälte eine wäßrige Kaliumjodidlösung hinzu. Das wenig lösliche Triphenylphosphin-diäthylsulfid-nitrid-jodid fällt aus, es wird aus heißem Wasser umkristallisiert und schmilzt dann bei 158 °C.

Analyse: 53,31% C; 5,22% H; 3,02% N; 6,6% S; 6,16% P; 25,42% J.
berechnet für
$C_{22}H_{25}NPSJ$ 53,55% C; 5,10% H; 2,84% N; 6,49% S; 6,28% P; 25,52% J.
Die Hydrolyse erfolgt in der gleichen Weise wie bei der Dimethylsulfid-Verbindung.

Die Reaktion des Triphenylphosphinbromimins mit Diäthyläther und Triäthylamin: 3,1 g des Bromimins wurden mit 70 cm³ peroxydfreiem, absolutem Di-

[18]) T. Zincke u. J. Ruppersberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 120 (1915); T. Zincke u. A. Dahm, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3457 (1912).

äthyläther in einer zugeschmolzenen Ampulle 60 Stunden lang bein Raumtemperatur geschüttelt. Nach Öffnen der Ampulle filtrierte man den feinkristallinen Niederschlag ab. Dieser wurde mit 20 cm³ Acetonitril gewaschen, er war dann farblos und schmolz — aus Acetonitril umkristallisiert — bei 248°. Durch Mischschmelzprobe und Debyeogramm wurde die Substanz als Triphenylphosphin-iminiumbromid erkannt. Nach Abdestillieren des Äthers blieb eine braune harzige Masse zurück, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Produkt entfärbte Brom in Eisessig; die beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entweichenden Dämpfe röteten fuchsinschweflige Säure. Wir vermuten daher, daß in dieser Masse der Äthylvinyläther vorliegt.

Bei der in gleicher Weise durchgeführten Reaktion des Triphenylphosphin-bromimins mit Triäthylamin zeigten sich ähnliche Erscheinungen. Es wurde wiederum Triphenylphosphin-iminium-bromid isoliert, während die im überschüssigen Amin gelösten Reaktionsprodukte bei der Aufarbeitung harzig anfielen. Qualitativ wurde festgestellt, daß Brom addiert wird und bei der sauren Hydrolyse Aldehyd entweicht.

Die Untersuchung wurde durch eine Forschungsbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Vergebung eines Stipendiums an A. HAUSS.

Heidelberg, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1961.