

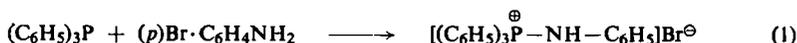
HELLMUT HOFFMANN und DIETER MICHAEL¹⁾Phosphororganische Verbindungen, XXXIII²⁾**Zum Mechanismus der Phosphinimid-Bildung aus Brom-arylaminen und Triphenylphosphin**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

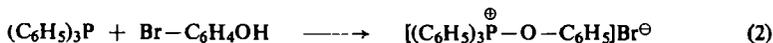
(Eingegangen am 25. Juli 1961)

Die Bildung von Phosphinimid-hydrobromiden aus primären *o*- und *p*-Brom-arylaminen und tertiären Phosphinen verläuft wahrscheinlich über die folgenden Stufen: 1. Enthalo-genierung des Brom-arylamins durch Protonen (evtl. unter Mitwirkung des Phosphins); 2. Bildung von Phosphindibromiden; 3. Reaktion des Phosphindibromids mit dem enthalogenierten Amin.

In der vorangehenden Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurde gezeigt, daß *o*- und *p*-Halo-gen-arylamine mit Triphenylphosphin Phosphinimid-hydrohalogenide bilden, z. B.:



In ähnlicher Weise entstehen aus *o*- und *p*-Bromphenolen und tert. Phosphinen Aryloxy-triphenyl-phosphoniumsalze:



Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Mechanismus dieser Reaktionen.

Die Annahme, daß als Zwischenprodukte der Reaktionen Tetraarylphosphoniumsalze auftreten, scheidet aus. Weder [*p*-Amino-phenyl]- noch [*p*-Hydroxy-phenyl]-triphenyl-phosphoniumsalze lagern sich in die beobachteten Endprodukte um. Auch aus theoretischen Gründen ist die Bildung echter³⁾ Phosphoniumsalze wegen der sehr geringen anionischen Austauschbarkeit des Halogens in *o*- und *p*-Stellung zu Hydroxy- und Aminogruppen sehr unwahrscheinlich. Die Annahme von R. N. McDONALD und T. W. CAMPBELL⁴⁾, daß bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit *p*-Bromphenol Triphenyl-*[p*-hydroxy-phenyl]-phosphoniumbromid entstünde, ist daher sicher irrig. Das nach der Vorschrift von McDonald und Campbell hergestellte Produkt verhält sich wie das in der XVII. Mitteil.⁵⁾ und XXXII.²⁾ Mitteil. beschriebene Phenoxy-triphenyl-phosphoniumbromid. Insbesondere zerfällt es beim Behandeln mit Wasser, Säuren oder Basen in Triphenylphosphinoxyd, Phenol und Bromwasserstoffsäure. Triphenyl-*[p*-hydroxy-phenyl]-phosphoniumbromid hingegen läßt sich durch

1) Auszug aus der Dissertat. D. MICHAEL, Univ. Mainz 1961.

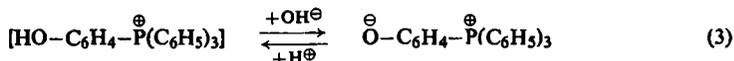
2) XXXII. Mitteil.: H. HOFFMANN, L. HORNER, H. G. WIPPEL und D. MICHAEL, Chem. Ber. 95, 523 [1962], vorstehend.

3) Aroxyphosphoniumsalze und Phosphinimid-hydrohalogenide sind nach G. M. KOSOLAPOFF, „Organophosphorus Compounds“, New York 1950, als quasi-Phosphoniumsalze zu bezeichnen.

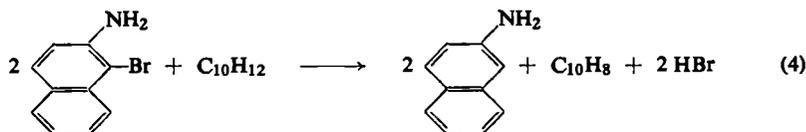
4) J. Amer. chem. Soc. 82, 4669 [1960].

5) L. HORNER, H. OEDIGER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 [1959].

Diazotieren und Verkochen aus der Aminoverbindung⁶⁾ sowie durch Entmethylierung von Triphenyl-*p*-methoxy-phenyl]-phosphoniumbromid herstellen. Es wird in neutraler oder saurer Lösung nicht hydrolysiert. Auf Alkalizusatz geht es in ein Betain über⁶⁾:



Zu einer Deutung des Mechanismus der Reaktionen (1) und (2) gelangt man jedoch, wenn man die besondere kationoide Beweglichkeit des Halogens in den zur Umsetzung befähigten Verbindungen berücksichtigt. Durch verschiedene Arbeiten⁷⁾ ist bekannt, daß Halogen in *o*- und *p*-Stellung zu Amino- und Hydroxygruppen leicht durch Protonen substituierbar ist⁸⁾, wenn man durch Zusatz von Acceptoren für das ausgetretene Halogen eine Resubstitution verhindert. Als Acceptoren kommen Reduktionsmittel⁷⁾, aber auch leicht substituierbare Aromaten in Frage. Letzteres geht aus der Beobachtung hervor, daß beim Erhitzen von Halogenphenolen mit aromatischen Aminen Halogen auf das Amin übertragen wird, und auch umgekehrt, beim Erhitzen von Halogenaminen mit Phenol, das Phenol teilweise halogeniert wird. Auch Tetralin ist, wie wir fanden, als Bromacceptor geeignet; denn beim Erhitzen einer Lösung von 1-Brom-naphthylamin-(2) in Tetralin bildet sich Naphthylamin-(2), Naphthalin und Bromwasserstoff:



Versucht man unter Berücksichtigung der kationischen Substituierbarkeit des Halogens die Phosphinimid-Bildung nach Gl. (1) zu erklären, so muß man die folgenden Schritte annehmen:

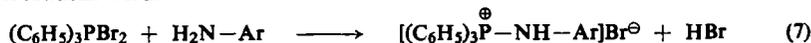
a) Substitution des Halogens durch ein Proton



b) Reaktion des Bromkations mit dem Phosphin, wobei zusammen mit dem dem Proton zugehörigen Anion Triphenylphosphin-dibromid oder eine analoge Verbindung entsteht:



c) Umsetzung des Dibromids mit dem Amin (und zwar vorzugsweise dem stärker basischen enthalogenierten Amin) unter Bildung des Phosphinimid-hydrobromids (Gl. 7). Hierbei wird ein Äquivalent Halogenwasserstoff frei, so daß insgesamt keine Säure verbraucht wird.



⁶⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. HASSEL, Chem. Ber. 91, 52 [1958].

⁷⁾ z. B. H. FRANZEN und G. STEUBLE, J. prakt. Chem. [2] 103, 352 [1922]; J. R. SAMPEY, J. Amer. chem. Soc. 49, 2849 [1927]; B. H. NICOLETT und Mitarbb., ebenda 43, 2081 [1921]; 49, 1796, 1801, 1806, 1810 [1927].

⁸⁾ Sehr deutlich zeigt sich die kationische Beweglichkeit des aromatisch gebundenen Halogens auch beim Austausch gegen Lithium, siehe z. B.: G. WITTIG, U. PÖCKELS und H. DRÖGE, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1903 [1938]; H. GILMAN, H. B. WILLIS und J. SWISLowsKY, J. Amer. chem. Soc. 61, 1371 [1939].

Die Bildung von Phosphinimiden aus Phosphindihalogeniden und aromatischen Aminen ist bekannt⁹⁾ und kann unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen stattfinden. Beweise müssen jedoch für die Rolle der Protonen und für das intermediäre Auftreten von Phosphindibromiden erbracht werden.

Um die Abhängigkeit von der Säurekonzentration zu messen, wurden 1-Brom-naphthylamin-(2) und Triphenylphosphin mit und ohne Zusatz von Essigsäure umgesetzt. Wie Tab. 1 zeigt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Essigsäure merklich zu. Andererseits bringt ein Zusatz von 1 Mol-% Triäthylamin die Reaktion völlig zum Erliegen. Die für das Anspringen der Reaktion ohne Säurezusatz notwendigen sehr geringen Mengen an Säure können durch Zersetzungsreaktionen des Bromamins entstehen, wie bei 2stündigem Erhitzen einer Lösung von 1-Brom-naphthylamin-(2) in Toluol nachgewiesen wurde¹⁰⁾.

Tab. 1. Umsetzung von 1-Brom-naphthylamin-(2) mit Triphenylphosphin in Benzol mit und ohne Zusatz von Eisessig oder Triäthylamin

C_0 Bromamin (mMol/l)	C_0 Phosphin (mMol/l)	C_0 Zusatz (mMol/l)	Temp. °C	Zeit (Min.)	Umsatz in %
100	100	—	80	10	59
100	100	Eisessig 1	80	10	66
100	100	Eisessig 3	80	10	76
167	167	—	60	60	21
167	167	Eisessig 1.67	60	60	42
167	167	Eisessig 8.35	60	60	55
167	167	Triäthylamin 1	60	60	0
167	167	Triäthylamin 1	60	240	0

Aufschlußbereich ist der Verlauf der Reaktion in Äthanol. In 96-proz. Äthanol wird sehr wenig Phosphinimid gebildet, hauptsächlich entstehen Triphenylphosphinoxid und Naphthylamin-(2). Diese können nicht sekundär durch Solvolyse gebildet worden sein, da das Phosphinimid unter den Reaktionsbedingungen nicht solvolysiert. In absol. Äthanol werden etwa 40% Phosphinimid gebildet, außerdem tritt Äthylbromid auf. Diese Befunde sind ohne weiteres deutbar, wenn Phosphindibromid als Zwischenprodukt angenommen wird. Dieses reagiert dann konkurrierend mit Amin, Wasser oder Alkohol. (Im letzteren Falle entsteht Äthylbromid⁵⁾.) Unberührt von diesen

Tab. 2. Umsetzung von 1-Brom-naphthylamin-(2) ($C_0 = 100$ mMol/l) mit Triphenylphosphin ($C_0 = 100$ mMol/l) in 96-proz. Äthanol unter Zusatz von Säure

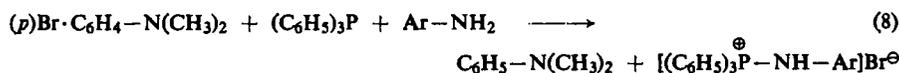
Temp. °C	Zeit (Min.)	Säure (mMol/l)	Umsatz in %
80	2	—	6
80	2	10 H ₂ SO ₄	55
80	2	50 H ₂ SO ₄	67
80	2	100 H ₂ SO ₄	75

⁹⁾ L. HORNER und H. OEDIGER, Liebigs Ann. Chem. 627, 149 [1959].

¹⁰⁾ Beim Destillieren von *p*-Brom-anilin erhält man neben Anilin Dibromanilin und Tribromanilin, was durch eine Folge von Enthalo-genierungen und Rehalogenierungen erklärt werden kann; R. FITTIG und E. BÜCHNER, Liebigs Ann. Chem. 188, 23 [1877].

unterschiedlichen Folgereaktionen bleibt die primäre Enthalogenerung des Bromamins, für welche auch hier die Abhängigkeit von der Protonenkonzentration gilt (Tab. 2).

Noch deutlicher wird das intermediäre Auftreten von Phosphindibromid durch die folgenden Versuche gezeigt: *p*-Brom-dimethylanilin kann als tertiäres Amin mit Triphenylphosphin naturgemäß kein Phosphinimid bilden, wird aber dabei in Gegenwart von Protonen enthalogeneriert. Setzt man gleichzeitig Anilin oder Naphthalin zu, so entstehen aus diesen die entsprechenden Phosphinimide:



Die bisher geschilderten Befunde lassen sich durch den angenommenen Mechanismus befriedigend erklären. Eine Modifikation dieser Vorstellungen wird jedoch durch Betrachtungen über das Geschwindigkeitsverhältnis der drei Teilreaktionen (5), (6) und (7) notwendig. Von diesen verläuft die Phosphindihalogenidbildung (6) mit Sicherheit sehr rasch. Das gleiche gilt von der Hydrolyse des Dibromids und offenbar auch von dessen Umsetzung mit dem Amin (7), da trotz großem Überschuß an Wasser auch in wäßrigem Alkohol immer noch etwas Phosphinimid gebildet wird. Geschwindigkeitsbestimmend ist unter diesen Voraussetzungen die Substitution des Halogens durch ein Proton. Diese aber ist in der Formulierung der Gl. (5) vom Phosphin unabhängig.

Bei den Enthalogenerungen mit Zinn(II)-chlorid ist nach J. R. SAMPEY⁷⁾ die Geschwindigkeit tatsächlich nur von der Protonenkonzentration und nicht von der des Reduktionsmittels abhängig. Wie Tab. 3 zeigt, gilt dies nicht für tertiäre Phosphine. Bei Erhöhung der Phosphinkonzentration auf das dreifache nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu. Ferner ergeben sich starke Änderungen, wenn man statt Triphenylphosphin andere tertiäre Phosphine einsetzt. Diese Beobachtungen können erklärt werden, wenn man annimmt, daß das Phosphin die Ablösung des Bromkations aus der Zwischenstufe der elektrophilen Substitution erleichtert. Die folgende Formel soll dies verdeutlichen¹¹⁾:



Daß die Reaktion mit den an sich stärker nucleophilen aliphatischen Phosphinen langsamer verläuft als mit rein aromatischen Phosphinen, ergibt sich durch die gleichsinnige, aber stärkere Änderung der Basizität (vgl. die Inhibierung durch Triäthylamin).

Untersuchungen über den Mechanismus der Enthalogenerung von Phenolen sind noch im Gange. Nach den bisherigen Ergebnissen gelten die hier für Amine vorgetragenen Gesichtspunkte auch für Phenole. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch insofern, als hier wegen der sehr starken Donatorwirkung der Phenolatgruppe auch in stark alkalischem Medium enthalogeneriert werden kann. Hierüber sowie über die Enthalogenerung mit Phosphiten, Sulfiden und Seleniden soll an anderer Stelle berichtet werden.

¹¹⁾ Durch prinzipiell ähnliche Überlegungen erklärt H. ZOLLINGER, *Helv. chim. Acta* **38**, 1597, 1617, 1623 [1955], die Beschleunigung der Azokupplung durch Pyridin.

Tab. 3. Umsetzung von 1-Brom-naphthylamin-(2) ($C_0 = 100 \text{ mMol/l}$) mit tertiären Phosphinen ($C_0 = 100 \text{ mMol/l}$)

$R_2R'P$	Lösungs- mittel	Temp. °C	Zeit (Min.)	Umsatz in %
$R = R' = C_6H_5-$	Benzol	80	10	59 (72*)
$R = R' = (p)CH_3 \cdot C_6H_4-$	Benzol	80	10	68
$R = C_2H_5-, R' = C_6H_5-$	Benzol	80	10	19
$R = n-C_4H_9-, R' = C_6H_4-$	Benzol	80	10	4
$R = R' = C_6H_5-$	Xylol	140	5	72
$R = R' = (p)CH_3 \cdot C_6H_4-$	Xylol	140	5	84
$R = C_2H_5-, R' = C_6H_5-$	Xylol	140	5	60
$R = n-C_4H_9-, R' = C_6H_5-$	Xylol	140	5	38

*¹⁾ bei C_0 Phosphin = 300 mMol/l.

Herrn Professor Dr. LEOPOLD HORNER danken wir aufrichtig für das fördernde Interesse, das er unserer Arbeit entgegengebracht hat.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrolyse des Umsetzungsproduktes von Triphenylphosphin mit p-Brom-phenol (hergestellt nach McDonald und Campbell⁴⁾): 4.35 g (10 mMol) des Umsetzungsproduktes werden 1 Stde. mit Wasser gekocht. Anschließend wird das gebildete *Triphenylphosphinoxid* abfiltriert. Nach Umkristallisation aus hochsiedendem Petroläther 2.72 g (97.8 % d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 156°. Das Filtrat wird angesäuert und ausgeäthert: In der wäßrigen Phase befinden sich 0.792 g (99.0 % d. Th.) *ionogenes Brom*, im Äther 0.78 g (83.1 % d. Th.) *Phenol*, Schmp. und Misch-Schmp. 41°.

Gleiche Ergebnisse werden durch Hydrolyse mit 2 *n* NaOH und 2 *n* HCl erzielt.

Triphenyl-[p-methoxy-phenyl]-phosphoniumjodid: 12.3 g (0.1 Mol) *p-Anisidin* werden in 25 ccm konz. Salzsäure und 200 ccm Wasser gelöst und mit 7.2 g *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird mit einer Lösung von 20 g (0.076 Mol) *Triphenylphosphin* in 150 ccm Essigester überschichtet, sodann läßt man unter intensivem Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz die Lösung von 8 g NaOH in 20 ccm Wasser langsam zutropfen. Die Temperatur darf hierbei nicht über 0° steigen. Nach Abklingen der Stickstoffentwicklung wird die wäßrige Schicht mit Salzsäure angesäuert, einige Zeit erhitzt und dann nochmals mit Essigester ausgeschüttelt. Sodann werden durch Zugabe von 30 g NaJ 39.7 g (80 % d. Th.) *Triphenyl-[p-methoxy-phenyl]-phosphoniumjodid* ausgefällt. Schmp. und Misch-Schmp. 209°¹²⁾.

Triphenyl-[p-hydroxy-phenyl]-phosphoniumjodid: 12.5 g (25 mMol) der Methoxyverbindung werden nach der Methode von V. PREY¹³⁾ mit 37.5 g Pyridin-hydrochlorid und 5 ccm Eisessig 5 Stdn. unter Rühren auf 190–200° erhitzt. Anschließend wird in Wasser gegossen und mit Natriumjodid das Phosphoniumsalz gefällt. Nach Umkristallisation aus Äthanol/Wasser 10.8 g (92 % d. Th.), Schmp. 270–272° (Lit.⁶⁾: 270–274°).

Durch Auflösen in heißem Wasser und Fällen mit Natronlauge erhält man ein Betain vom Schmp. 315° (Lit.⁶⁾: 310°), welches durch Zugabe von Bromwasserstoffsäure in ein Bromid vom Schmp. 260–263° (Lit.⁶⁾: 260–263°) übergeführt wird.

¹²⁾ L. HORNER und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 91, 45 [1958].

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1219 [1941].

Halogenaustausch zwischen aromatischen Aminen und Phenolen

a) 4.44 g (20 mMol) *1-Brom-naphthylamin-(2)* und 5.64 g (60 mMol) *Phenol* werden mit 100 ccm Benzol 20 Stdn. im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat mit 2 *n* NaOH ausgeschüttelt, angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleiben 5.8 g eines Phenolgemisches, welches 4.54% Brom, entsprechend 263 mg (3.04 mMol) = 15.2% des gesamten Broms enthält.

b) 4.48 g (20 mMol) *1-Brom-naphthol-(2)* und 5.52 g (60 mMol) *Anilin* werden mit 100 ccm Benzol 20 Stdn. im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Anschließend werden durch Ausschütteln mit Säure, Alkalisieren und Ausäthern 3.0 g einer Aminfraktion gewonnen, welche 10.68% Brom, entsprechend 320 mg (4 mMol) = 20% des gesamten Broms enthält.

Umsetzung von 1-Brom-naphthylamin-(2) mit Tetralin: 4.4 g (20 mMol) *1-Brom-naphthylamin-(2)* und 40 ccm peroxydfreies Tetralin werden unter Überleiten von gereinigtem Stickstoff rückfließend erhitzt. Die mit dem Stickstoff teilweise entweichende Bromwasserstoffsäure wird in Natronlauge absorbiert. Nach Beendigung der Umsetzung wird ein Niederschlag von *Naphthylamin-(2)-hydrobromid*, entsprechend 1.4 g (9.8 mMol) = 49% d. Th. *Naphthylamin*, Schmp. und Misch-Schmp. 111°, abgetrennt. Aus dem Tetralin wird eine Aminfraktion isoliert, welche noch 0.96% Brom enthält. Im Kühler haben sich 0.4 g *Naphthalin* abgeschieden. An *ionogenem Halogen* wurden insgesamt 1.58 g (98% d. Th.) bestimmt.

Umsetzung von 1-Brom-naphthylamin-(2) mit Triphenylphosphin in Benzol (Versuche zu Tab. 1)

Amin und Phosphin (letzteres zusammen mit der Essigsäure) werden in Benzol gelöst, im Thermostaten auf die angegebene Temperatur gebracht und die Lösungen vereinigt. Nach den angegebenen Reaktionszeiten wird mit Eis abgekühlt, das in Benzol unlösliche Phosphinimid-hydrobromid abgesaugt (Glasfiltertiegel), in wenig Methanol gelöst und in 2 *n* NaOH gegossen. Das hierbei ausfallende freie Phosphinimid wird abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Anschließend wird die wäbr. Schicht abgetrennt, die äther. Phase nochmals mit Wasser ausgeschüttelt und nach Ansäuern mit Salpetersäure das ionogene Brom nach VOLHARD titriert. In einer Reihe von Testversuchen wurde sichergestellt, daß das auf diese Weise bestimmte Brom genau dem gebildeten Phosphinimid äquivalent ist. Ferner wurde gezeigt, daß bei 4stdg. Kochen von 4.84 g (10 mMol) Triphenylphosphin-[naphthyl-(2)-imid]-hydrobromid mit 26.2 g (100 mMol) Triphenylphosphin in Toluol keine Reaktion eintritt. Auch nach 8stdg. Kochen von 2.2 g (10 mMol) *1-Brom-naphthylamin-(2)* und 1.2 g (20 mMol) Eisessig in 30 ccm Toluol wird das *1-Brom-naphthylamin-(2)* zu 99% zurückgewonnen. Ionogenes Brom ist nicht nachweisbar.

Bildung von Säure aus 1-Brom-naphthylamin-(2): 2.22 g (10 mMol) *1-Brom-naphthylamin-(2)* werden in 20 ccm reinstem Toluol gelöst und die Lösung zuerst mit 2 *n* NaOH, dann mehrmals mit bidestilliertem, über einen Ionenaustauscher gereinigtem Wasser unter Argon ausgeschüttelt. Dann wird mit Natriumsulfat getrocknet und 2 Stdn. unter CO₂-Ausschluß gekocht. Danach wird mit 10 ccm reinstem Wasser unter Argon ausgeschüttelt. Hierbei sinkt der pH-Wert von 6.61 auf 5.30. Zur Neutralisation werden 0.087 ccm 0.01 *n* NaOH verbraucht.

1-Brom-naphthylamin-(2) und Triphenylphosphin in Äthanol

a) *Präparative Aufarbeitung:* 4.44 g (20 mMol) *1-Brom-naphthylamin-(2)* und 5.24 g (20 mMol) Triphenylphosphin werden in 100 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion wird trockener Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet. Hinter den Rückflußkühler ist eine Kühlfalle geschaltet, deren Inhalt nach beendigter Reaktion in 2 ccm Benzol aufgenommen wird. Diese Benzollösung enthält auf Grund der gaschromatographischen Analyse 0.36 g (33% d. Th.) *Äthylbromid*.

Die äthanol. Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgekocht. Die ätherunlöslichen Anteile (4.47 g) werden mit wenig Methanol aufgenommen und in 2 n NaOH gegossen. Hierbei fallen 3.63 g (45% d. Th.) *Triphenylphosphin-[naphthyl-(2)-imid]* aus, Schmp. und Misch-Schmp. nach Umkristallisieren aus Essigester 142°. Im alkalischen Filtrat werden nach Ansäuern 0.735 g (46% d. Th.) *Bromionen* durch Titration nach VOLHARD bestimmt. Den vereinigten Ätherextrakten wird mit 2 n HCl ein Amingemisch entzogen, welches auf Grund unterschiedlicher Wasserlöslichkeit in 0.26 g (6% d. Th.) *1-Brom-naphthylamin-(2)* und 1.22 g (44% d. Th.) *Naphthylamin-(2)* getrennt wird. Im Äther befindet sich noch ein Gemisch von Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin. Letzteres wird mit Formaldehyd/Salzsäure abgetrennt¹⁴⁾: 0.35 g (7% d. Th.) *Triphenylphosphin*, Schmp. und Misch-Schmp. 80°. An *Triphenylphosphinoxid*, welches z. Tl. beim Erkalten der Ätherauszüge ausfällt, werden insgesamt 2.4 g (43% d. Th.) gefunden.

Bei einem analogen Ansatz in 96-proz. Äthanol werden gefunden: 70% d. Th. Triphenylphosphinoxid, 9% d. Th. Triphenylphosphin, 19% d. Th. Phosphinimid, 8.1% *1-Brom-naphthylamin-(2)*, 67% *Naphthylamin-(2)* und 79% d. Th. ionogenes Brom.

b) *Serienbestimmung*: Zur Bestimmung der in Tab. 2 aufgeführten Werte wird wie folgt verfahren: 0.655 g (2.5 mMol) Triphenylphosphin und die angegebene Menge Säure werden in 12.5 ccm Äthanol bei 60° im Thermostaten aufgelöst und mit einer ebenfalls auf 60° erwärmten Lösung von 0.555 g (2.5 mMol) *1-Brom-naphthylamin-(2)* in 12.5 ccm Äthanol vereinigt. Nach 30 Min. wird mit Eis abgekühlt, in 2 n NaOH gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser ausgeschüttelt und in den vereinigten wäßrigen Schichten nach Ansäuern das ionogene Halogen titriert.

p-Brom-dimethylanilin, Triphenylphosphin und Anilin: 2.0 g (10 mMol) *p-Brom-dimethylanilin*, 2.62 g (10 mMol) Triphenylphosphin, 0.93 g (10 mMol) Anilin und 0.6 g (10 mMol) Essigsäure werden im Bombenrohr in 50 ccm trockenem Benzol 10 Stdn. auf 200° erhitzt. Danach wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Benzol gewaschen, in wenig Methanol gelöst und in 2 n NaOH eingegossen. Hierbei fallen 2.96 g (83.4% d. Th.) *Triphenylphosphin-phenylimid*, Schmp. und Misch-Schmp. 132°¹⁵⁾ nach Umkristallisieren aus Petroläther, aus. Im Filtrat werden 0.67 g (84.0% d. Th.) *ionogenes Brom* nach VOLHARD bestimmt.

Bei einem analogen Versuch mit *Naphthylamin-(2)* werden 3.18 g (78.5% d. Th.) *Triphenylphosphin-[naphthyl-(2)-imid]*, Schmp. und Misch-Schmp. 142°⁹⁾, isoliert.

Kontrollversuche: Folgende Gemische werden in 50 ccm Benzol gelöst und 10 Stdn. auf 200° erhitzt.

- a) 2.0 g *p-Brom-dimethylanilin*, 2.62 g (10 mMol) *Triphenylphosphin* und 0.93 g (10 mMol) *Anilin*.
- b) 2.0 g (10 mMol) *p-Brom-dimethylanilin*, 2.62 g (10 mMol) *Triphenylphosphin* und 1.43 g (10 mMol) *Naphthylamin-(2)*.
- c) 2.0 g (10 mMol) *p-Brom-dimethylanilin* und 2.62 g (10 mMol) *Triphenylphosphin*.
- d) 2.0 g (10 mMol) *p-Brom-dimethylanilin* und 0.6 g (10 mMol) *Essigsäure*.
- e) 2.0 g (10 mMol) *p-Brom-dimethylanilin*, 0.93 g (10 mMol) *Anilin* und 0.6 g (10 mMol) *Essigsäure*.

Aus all diesen Ansätzen lassen sich die Ausgangsprodukte in hohen Ausbeuten zurückisolieren.

¹⁴⁾ H. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **72**, 77 [1960].

¹⁵⁾ H. STAUDINGER und E. HAUSER, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 [1921].

p-Brom-dimethylanilin, Triphenylphosphin und Eisessig: 2.0 g (10 mMol) *p*-Brom-dimethylanilin, 2.62 g (10 mMol) Triphenylphosphin und 0.6 g (10 mMol) Essigsäure werden im Bombenrohr in 50 ccm Benzol 10 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich ein blauer, schmieriger Niederschlag abgeschieden. Es wird daher der gesamte Rohrinhalt zunächst mit 2 *n* NaOH durchgeschüttelt und im alkalischen Extrakt 0.344 g (43 % d. Th.) *ionogenes Brom* bestimmt. Anschließend wird mit 2 *n* HCl ausgeschüttelt, wobei der blaue Farbstoff in Lösung geht. In der verbleibenden Benzollösung werden Phosphinoxyd und Phosphin mit Formaldehyd/Salzsäure¹⁴⁾ getrennt: 1.39 g (53 % d. Th.) Triphenylphosphin und 1.20 g (43 % d. Th.) Triphenylphosphinoxyd.

Umsetzung von 1-Brom-naphthylamin-(2) mit verschiedenen tertiären Phosphinen (Tab. 3): Es wird verfahren wie bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin beschrieben. Die Phosphine wurden nach Angaben der Literatur hergestellt: Tri-*p*-tolyl-phosphin¹⁶⁾, Diäthylphenylphosphin¹⁷⁾, Di-*n*-butyl-cyclohexyl-phosphin¹⁸⁾.

¹⁶⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 315, 43 [1901].

¹⁷⁾ J. MEISENHAIMER, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 [1906].

¹⁸⁾ L. HORNER und P. BECK (unveröffentlicht).